

海洋環境對複合材料—金屬板異質接合之加速老化性能研究

李義剛¹ 王秀哲^{2*} 王晟宇¹ 洪定勝³ 羅光閔⁴ 孫士璋⁵ 趙偉祥⁵

¹大葉大學 材料科學與工程學系

²大葉大學 醫療器材設計與材料碩士學位學程

³大葉大學 醫療器材設計與材料學士學位學程

⁴高雄海洋科技大學 造船及海洋工程學系

⁵國家中山科學研究院 材料暨光電研究所

摘要

艦艇設計及製造的發展趨勢，在輕量化和匿蹤需求下，複合材料和金屬一起使用的機會漸增。海用環境非常嚴苛，具有鹽份、水氣及高溫等惡劣條件，對材料會產生嚴重的腐蝕效應。本次規劃使用玻璃纖維複合材料和金屬板，使用結構膠、316L 螺栓和界面膠進行試片接合再經表面處理後進行加速老化試驗。經研究結果得知，未經海洋環境加速老化與未表面處理的試片接頭抗拉力量可達 7250 N，具表面處理的抗拉力量 13633 N，在經過表面處理後整體抗拉力量提升 88 %，經老化試驗後抗拉力量可達到 11146 N，具表面處理的抗拉力量 16016 N，經試驗結果顯示抗拉力量分別提升了 53 %和 17 %，表示接合面未受到鹽霧水氣滲入接頭而造成不良的影響。

關鍵詞：異質接合，表面處理，接合，加速老化，腐蝕

Study on Accelerated Aging Performance of Composite Materials-Metal Plate Heterojunction in Marine Environment

*I.K. Lee¹, X.Z. Wang², and C.Y. Wang¹, and D.S HONG³, and G.M. Luo⁴,
and S.Z. Sun⁵ and W.H. Chao⁵*

¹Department of Materials Science and Engineering, Da-Yeh University

²Master program for design and materials for medical equipment and devices, Da-Yeh University

³Bachelor program for design and materials for medical equipment and devices, Da-Yeh University

⁴Department of Naval Architecture and Ocean Engineering, National Kaohsiung Marine University

⁵Material and Photoelectric Research Division, Chung-Shan Institute of Science & Technology

ABSTRACT

With the development trend of ship design and manufacturing, the opportunities for composite materials and metals are increasing under the demand for light weight and hiding. The marine environment is very harsh, with harsh conditions such as salt, water vapor and high temperature, which will cause severe corrosion effects on the material. This plan uses glass fiber composite materials and metal plates, and uses structural glue, 316L bolts and interface glue to join test pieces, and then performs accelerated aging test after surface treatment. According to the research results, the tensile strength of the test piece joint without accelerated marine aging and without surface treatment can reach 7250 N, and the surface treated tensile strength is 13,633 N. After the surface treatment, the overall tensile strength is increased by 88%. After the aging test, the tensile strength can reach 11146 N, and the tensile strength with surface treatment is 16016 N. The test results show that the tensile strength has been increased by 53% and 17%, indicating that the joint surface has not been exposed to salt spray water vapor into the joint. And cause adverse effects.

Keywords: annular reverse-flow combustor, inlet pressure, swirl intensity

一、前言

台灣位處於亞熱帶地區和四面環海，大量且細微的氯化鈉粒子常伴隨著水氣附著在金屬材料表面，並分解出氯離子(Cl⁻)與材料發生相互作用，進而加速材料的腐蝕[1]。依據研究[2]指出，溫度、PH 值、氯離子濃度及溶氧量等皆會影響材料的腐蝕性質。許多工業的環境經常含有 NaCl 或 KCl 等氯化物，例如：高溫操作時添加氯化物助熔劑[3]、位於近海岸的石化設備，或是飛機及船舶渦輪引擎等環境[4]。這些氯化物往往會引起加速氧化的現象。在腐蝕形態上，將造成材料的損耗和變薄、內侵蝕、形成孔洞或形成附著性差的氧化皮膜，嚴重的可影響材料之使用壽命[5]。

船體上層結構重量降低，除可增加航行速度外，亦可提昇艦船的穩度及操縱性，更可以增加人員和武器的承載，直接影響艦船機動性能及作戰效能。對於大型艦船而言，在其建造成本高及早期複合材料製作品質穩定性等問題，一直以來減重的第一考量就是鋁合金上層結構。但是，鋁合金材料因熔點低($T_m, Al \approx 660^\circ C$)、熱傳導係數高，造成使結構易軟化，導致發生燒毀沉沒的問題而被重視。因此，若以考量採複合材料運用在新型艦艇以達到輕量化目的同時，如何進行接頭設計方能達到最佳的效果。更何況，海洋環境具有鹽份、霧氣、高溫濕氣及高溫氧化等惡劣條件。加上在海用環境操作，發生腐蝕速率最快、最嚴重的區域是在平均高潮線以上，即是本研究之材料接頭經常被設計的位置。

由於，接頭的使用壽命會受到上述現象之影響。由文獻[7][8][9]可以得知，在材料塗上保護塗層，例：ZnO、Zn-Ni、漆料等，無論在這些使用在腐蝕嚴苛的材料表面經噴塗、化學沉積或塗刷等，則所使用的接頭皆可達到提升接頭的耐蝕性和能提升其使用壽命。因此，本研究針對接合試件的防護處理進行改善，並依 MIL-PRF-23236 規範進行船舶上層外部結

構的表面處理規劃，以及做為以 FRP 複合材料進行艦艇上層結構輕量化設計、服役期間維修保養週期訂定和全壽期評估的依據。

二、實驗步驟

本研究所採用的複合材料是玻璃纖維複合材料(LT800/M225)先製作成平版型，再裁切成具有 40 mm × 40 mm 接合面的試件。金屬板採用合金成份及機械性質與船用鋼類似的低碳鋼，並將裁切成 150 mm × 40 mm × 6mm。膠合前，先以丙酮震盪再噴砂處理將金屬表面的氧化層和油污清除。

在接合前先將界面膠「Araldite AV138 M-1」和「硬化劑 HV998」，按比例調製和攪拌均勻後塗佈在金屬板欲接合面上為加速其熟化可置於烘箱中低溫烘烤。待界面膠乾後，將結構膠塗佈於界面膠，再把複合材料置在最上面，並以夾具控制厚度和形狀。結構膠尚未完全乾時，應特別注意接合試件須以夾具持續固定；待結構膠陰乾後取下夾具，將試件置入烘烤箱進行熟化程序，其條件為 60°C/18 hr。完成熟化的接合試件經整理後，備用之。膠合試件分為：有表面處理與無表面處理兩種，膠合試件尺寸與示意圖如圖 1 示。

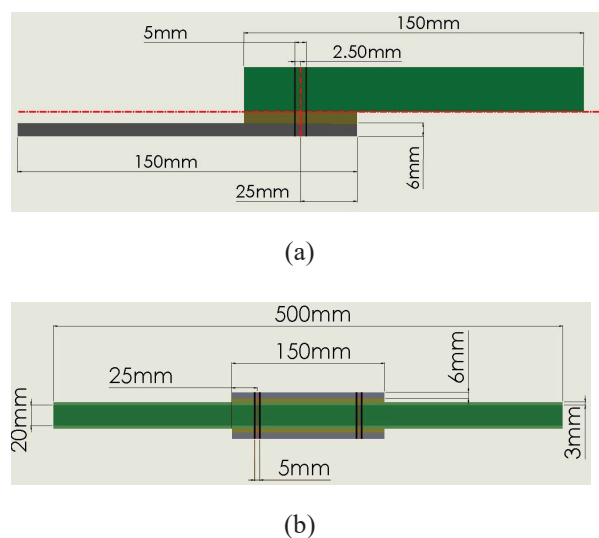


圖 1 膠合試件尺寸和示意圖(a)拉伸(b)彎曲。

試件膠合完成後，以塗覆漆料的表面處理方式來阻隔水份和氧氣滲入接合部位，防止異電位的伽凡尼腐蝕(Galvanic Corrosion)腐蝕和間隙腐蝕(Crevise Corrosion)。因此，參考美軍規範 MIL-PRF-23236 之船舶上層外部結構的表面處理規範進行接頭的保護，選用的漆料分別為：底漆(Intergard 264)和面漆(Interlac 537)。塗覆程序為：先將底漆均勻塗覆於試件表面，並於室溫下風乾 24 hr；再將面漆均勻塗覆於底漆上，然後將試件放置室溫下風乾 24 hr。

加速老化的耐鹽霧試驗係依據 ASTM B117 和 ISO 4611 標準規範規劃與設計，鹽霧測試是將膠合試件放置於 5 % NaCl 溶液 (pH 值範圍在 6.5~7.2) 的環境，測試櫃試驗溫度控制在 35 ± 2 °C。依相關資料參考 24 小時鹽霧測試約等於 120 天海岸天數 (一年自然暴露環境天數)，故規劃測試時間為 72 hr~30 Day(相當卅年自然曝露環境天數)。耐溫濕老化試驗為模擬高濕度環境下的氣候，實驗環境設置為 60°C 和相對溼度 93% 的環境裡做試驗，試驗時間與耐鹽霧加速老化試驗相同。

完成膠合的試件和經不同時間鹽霧加速老化的試件，均以萬能動態試驗機進行拉伸測試。拉伸測試的條件，則係依據 ISO 527-1 和 CNS 15606 規範。安裝試件時，試件軸心與膠合位置必須為垂直，試件中心取以膠合位置為中心位置。測試結束的認定為直到複合材料完全和金屬板分離為止，並記錄測試數據與計算實驗結果。若試件已發生嚴重腐蝕或破損，則可判定不須再進行拉伸測試。

彎曲測試是主要為了瞭解在受力條件下金屬與複合材料接合的破壞形式，本實驗採用三點彎曲測試，將左右兩側放上玻璃纖維裸露處，透過上夾頭向下的力對碳鋼處施壓，直至內部包覆的玻璃纖維斷裂，則試驗結束。

三、結果與討論

3.1 耐鹽霧老化試驗之拉伸試驗

「複材-金屬」接頭在鹽霧試驗下的抗拉強度，圖 2 中不具表面處理的試片(圖 2.試片編號 N)，最大抗拉力量為 7338 N，在鹽霧試驗 3 Day (圖 2.試片編號 Y-S-3)後可以觀察到抗拉力量提升 51 %，然而在破壞巨觀圖上也未有發現接合面受到鹽霧的腐蝕，如圖 3 所示。所以，可以推測整體的接合性良好，且接合密度高有效的阻隔腐蝕性水氣的侵蝕；加上鹽霧試驗的溫度使結構膠再次受到加熱，產生了後固化的效果，進而成長接頭整體的接合強度。依據上述兩點所以試片整體的強度才會出現提升的效果。

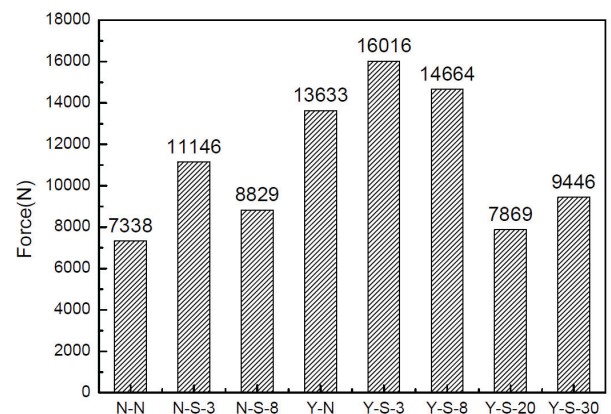


圖 2.有-無表面處理試片之拉伸破壞力量比較。

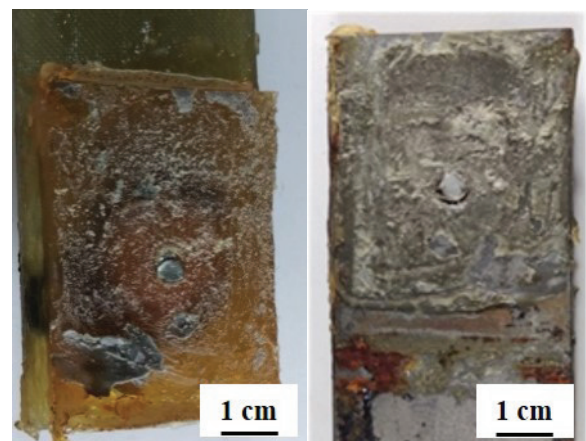


圖 3. 耐鹽霧破壞巨觀圖。

具表面處理的試片(圖 2.試片編號 Y)，最大抗拉力量可以達到 13633 N，較未具表面處理試片(圖 2.試片編號 N)增強 85 %，推測本次使用的漆料在接合強度上給予了增強的效果與表面處理作業時，靜置時間使結構膠更加完善的接合在一起，才能使試片提升抗拉力量，且在結構膠受到表面漆料的保護。而且，耐鹽霧試驗時間增加至 30 天(圖 2.試片編號 Y-S-30)的整體最大抗拉力量下降 44 %，但抗拉力量還是比部具表面處理的試片強。因此，從此加速老化試驗結果可以證明，在添加漆料的保護，接頭壽命至少可有 20 年以上的壽命。圖 4 (a)為塗覆漆層之具表面處理試片的剖面觀察，將試件形狀較特別位置放大來看，漆層對於試件有很好的保護作用。經過 8 Day 的耐鹽霧加速老化測試，表面處理的漆層對於試件的保護良好。

3.1.1 耐鹽霧老化試驗之彎曲試驗

具表面處理的彎曲試件(圖 5.試片編號 Y)，其最大抗壓力量都在 4000 N 左右，再次證實漆料有完好的保護到接合界面之結構膠結構，如圖 5 所示。而未具表面處理的試片也未出強度有下降的趨勢，推測接合面密封良好水氣未能侵入所以整體強度未下降。具表面處理的試片，最大抗壓力量為 3478 N，與未具表面處理的試片的強度相近。而且，加速老化的試驗時間增加，則抗壓力量也有增強的趨勢與拉伸試驗相同，在試驗時間 20 天的抗壓力量上降了 19%，比起未表面處理(圖 5.試片編號 N)的試片接頭壽命增加。然而，在試驗時間 30 天的抗壓力量也未有持續下降。圖 6(圖 5. 試片編號 Y-S-8)的具表面處理耐鹽霧 192hr 破壞巨觀圖可以觀察到破壞是從金屬和複材接合邊緣開始產生裂縫，然後往外延伸；圖 7 為「複材-金屬」彎曲裂縫成長破壞模式示意圖。

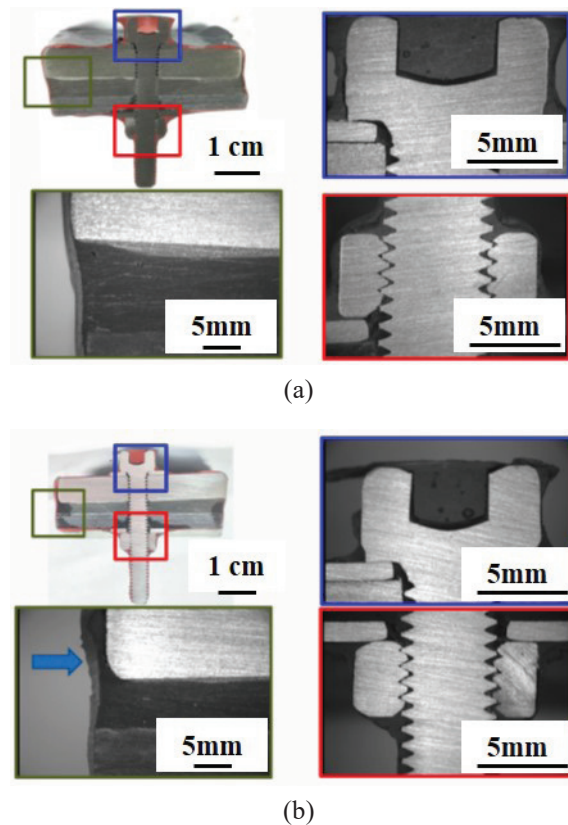


圖 4. 耐鹽霧加速老化試件的剖面實體圖
(a)未老化(b)8 Day。

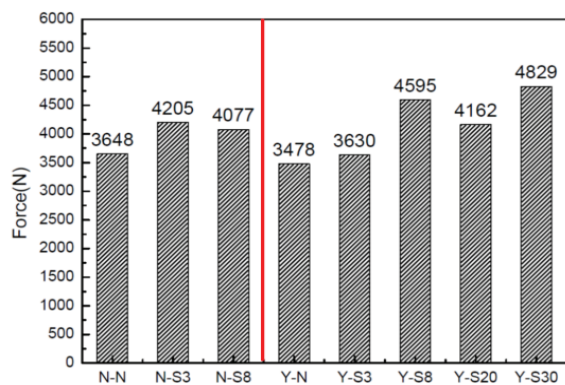


圖 5. 有-無表面處理試片之耐鹽霧彎曲破壞力量。

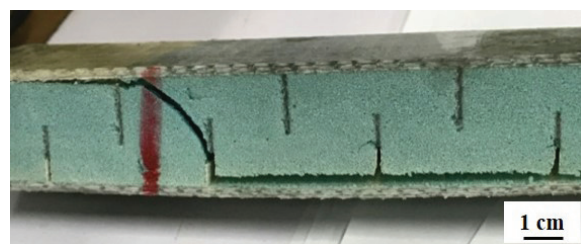


圖 6. 耐鹽霧試驗-8 Day 之接合試件
破斷面巨觀圖。

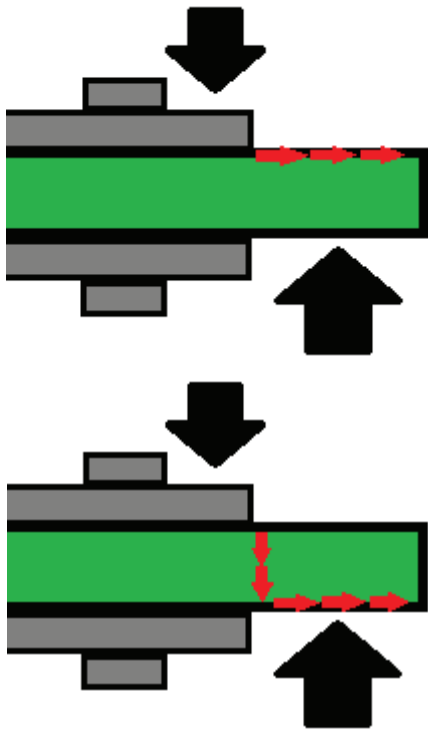


圖 7. 「金屬-複材」彎曲裂縫示意圖

3.2 耐溫濕試驗老化試驗之拉伸試驗

在耐溫濕試驗的拉伸力量，可以發現耐溫濕的試件在做完恆溫恆濕加速老化試驗後，整體抗拉強度比未做老化的試驗約下降約 65% 了，但經過長時間的耐溫濕加速老化試驗後，可以發現整體試件的抗拉強度並沒有差異太大，如圖 8 所示。圖 9 為塗覆漆層之具表面處理試片的剖面觀察，將試件形狀較特別位置放大來看，漆層對於試件有很好的保護作用。經過 20 Day 的耐溫濕加速老化測試，表面處理的漆層對於試件的保護依舊良好。

3.2.1 耐溫濕試驗老化試驗之彎曲試驗

具表面處理的試件(圖 10. 試片編號 Y)中，在抗壓強度上並沒有差異太多，差異最大的是在耐溫濕試驗 20 Day 的試件(圖 10. 試片編號 Y-W-20)提升了 30%，如圖 10 所示。然而，從圖 11 (a)之耐溫濕試驗 20 Day 的破壞巨觀圖可以觀察到與之前所述破壞模式相符；由圖 11 (b)可以看到，在試驗 30 Day 的漆料表面

有開始脫漆的現象。但是，抗壓強度並沒有下降的趨勢，推斷雖有水氣的侵入導致脫漆，但侵入並未深及試件內部，故沒有損及接合強度。

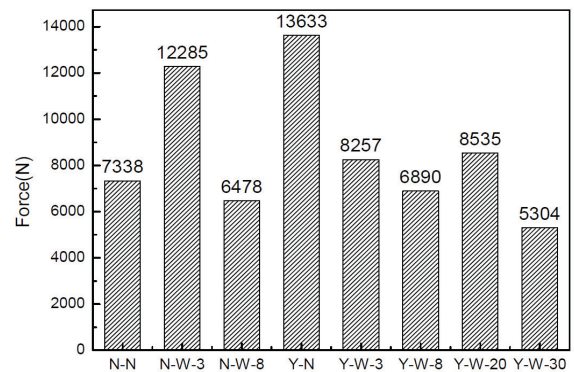
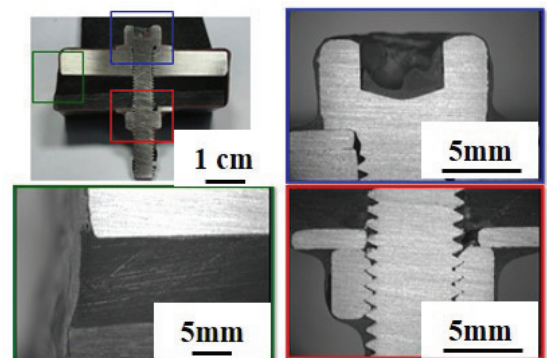
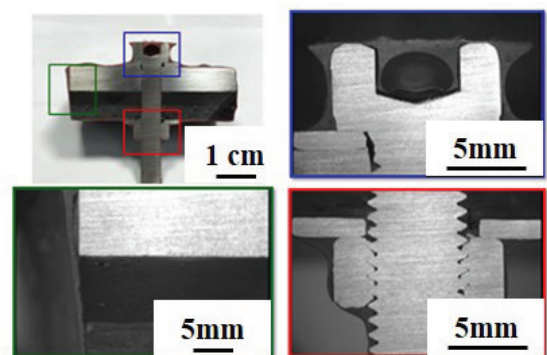


圖 8. 有-無表面處理試片耐溫濕拉伸破壞力量。



(a)



(b)

圖 9. 耐溫濕加速老化試件的剖面實體圖：

(a) 72 hr ; (b) 20 Day。

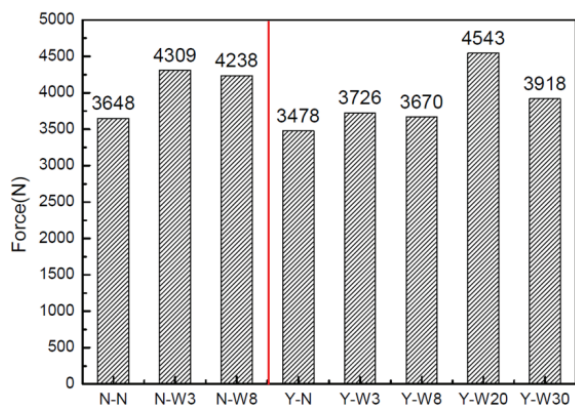
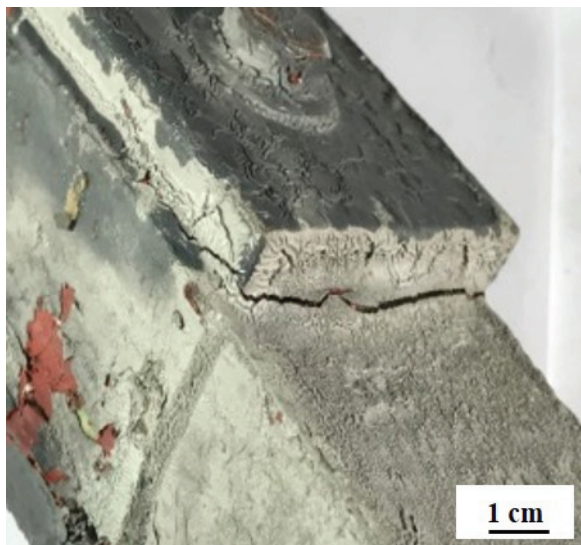


圖 10. 有-無表面處理試片之耐溫濕彎曲破壞力量。



(a)



(b)

圖 11. 具表面處理耐溫濕試驗破壞巨觀圖：
(a) 20 Day；(b) 30 Day

四、結論

1. 不具表面處理的試片再加速老化 3 Day 和 8 Day 得到驗證，界面膠可以阻隔腐蝕性水氣的滲入。
2. 可推斷漆料的表面處理層似有提升試件拉伸力量的效果，最大抗拉力量 13633 N，提升 85%。
3. 在長時間的鹽霧與恆溫恆濕加速老化試驗結果得到驗證，表面處理層可有效地防止水份滲入接合位置，可阻絕腐蝕反應的發生。
4. 雖有些試件的表面顏色變淡和脫漆，但對強度並沒有下降的趨勢出現，判斷為漆料具有良好的保護作用，防止水氣滲入導致試件內部產生腐蝕的現象，從而導致強度降低。

誌謝

感謝國家中山科學研究院在研究經費上支持(XV05011P569- CS 和 XV06014P177-CS)，以及國家中山科學研究院材料暨光電研究所、環球油漆股份有限公司和高雄海洋科技大學在製作技術上的協助與指導。

參考文獻

- [1] 王朝正、涂宗翰，"低碳鋼於氯化鈉之熱腐蝕機制及熱浸鋁之防制改善"，防蝕工程，第九卷第四期，pp.225-237，1995。
- [2] Corrosion Testing in Natural Water, ASTM STP 1300: Seawater Corrosivity Around the World: Result from Five years of Testing, ASTM International, Warrendale, PA, Society of Automotive Engineers, Inc., 1997.
- [3] P.L. Daniel, L.D. Paul, J.M. Tanzosh and R. Hubinger, "Estimating Effects of Chloride on Fireside Corrosion of

- Furnance Walls on Coal-fired Boilers", Materials Performance, Vol.28, issue2, pp.41-45, 1989.
- [4] I. Gurrappa, "Influence of Alloying Elements on Hot Corrosion of Superalloys and Coatings : Necessity of Smart Coatings for Gas Turbine Engines", Material Science Technological, Vol.19, issue2, pp.178-183, 2003.
- [5] J.M. Oh, M.J. McNallan, G.Y. Lai and M.F. Rothman, "High Temperature Corrosion of Superalloys in an Environment Containing Both Oxygen and Chlorine", Metallurgical Transactions A, Vol.17, pp.1087-1094, 1986.
- [6] P.I. Popoola, V.S. Aigbodion, O.S.I. Fayomi, "Anti-corrosion coating of mild steel using ternary Zn-ZnO-Y₂O₃ electro-depositon", Surface & Coatings Technology, pp.448-454, 2016.
- [7] J. Jiao, Q. Luo, X. Wei, Y. Wang, J. Shen, "Influence of sealing treatment on the corrosion resistance of Fe-based amorphous coatings in HCl solution", Journal of Alloys and Compounds, Vol.714, pp.356-362, 2017.
- [8] Y. Bai, Z. HuaWang, X.B. Li, G.S. Huang, C.X. Li, Y. Li, "Corrosion behavior of low pressure cold sprayed Zn-Ni composite coatings", Journal of Alloys and Compounds, Vol.719, pp.194-202, 2017.