

利用液相沉積法製備 TiO₂ 抗氫腐蝕薄膜於 316L 基材之研究

黃俊杰¹ 何映融² 卓昀劭^{2*} 李憲銘² 陳鐘賢³ 張慈芬³

¹國立雲林科技大學電子工程系

640301 雲林縣斗六市大學路三段 123 號

²大葉大學電機工程學系

515006 彰化縣大村鄉學府路 168 號

³金屬工業研究發展中心

407273 台中市西屯區工業區三十七路 25 號

*ysc@mail.dyu.edu.tw

摘要

本研究利用電化學充氫的方式針對氫能專用的 316L 不鏽鋼管件銲道進行腐蝕特性測試。316L 基材在電化學充氫後，316 不鏽鋼銲件的表面出現的缺陷皆會加速銲件的腐蝕速度，因此研究中利用液相沉積製備二氧化鈦 (TiO₂) 薄膜可以有效阻隔 316L 不鏽鋼與氫原子反應，抗腐蝕效果經由腐蝕電化學分析獲得證實，316L 的腐蝕電流 4.1×10^{-5} A，但在 TiO₂ 鍍膜後降低至 9.6×10^{-6} A，電化學充氫後之 TiO₂/316L 基板腐蝕電位為 211.31 mV，腐蝕速率為 2.3×10^{-7} A，極化阻抗為 $1.7 \times 10^4 \Omega$ ，其數值皆優於充氫前後未處理之 316L 基材，這代表如果將 TiO₂ 抗蝕膜層鍍在 316L 基材表面，不但可以減少充氫帶來的攻擊，也可以提升氫攻擊後抗腐蝕的效果。

關鍵詞：液相沉積法，二氧化鈦，氫腐蝕，電化學充氫

Preparation of a Thin TiO₂ Film Resistant to Hydrogen Corrosion on a 316L Substrate Through Liquid Deposition

JUNG-JIE HUANG¹, YING-RONG HO², YUN-SHAO CHO^{2*}, SIAN-MING LEE², CHUNG-HSIEN CHEN³ and TZU-FEN CHANG³

¹Department of Electronic Engineering, National Yunlin University of Science and Technology
No.123 University Rd., Section 3, Douliou, Yunlin 640301, Taiwan, R. O. C.

²Department of Electrical Engineering, Da-Yeh University
No.168, University Rd., Dacun, Changhua 515006, Taiwan, R. O. C.

³Metal Industries Research & Development Centre
No.25, 34th Rd., Industrial Park, Taichung 407273, Taiwan, R. O. C.

*ysc@mail.dyu.edu.tw

ABSTRACT

In this study, electrochemical hydrogen charging was used to test the corrosion characteristics of the weld bead of 316L stainless steel pipe fittings used in hydrogen energy production. After the



electrochemical hydrogenation of the 316L base material, surface defects on the stainless steel weldment accelerated the rate of corrosion. These results indicated that the preparation of thin TiO₂ molds through liquid phase deposition can effectively block the reaction between 316L stainless steel and hydrogen atoms. Electrochemical analysis revealed an anticorrosion effect. After the pipe fittings were coated with TiO₂, the initial corrosion current of 4.1×10^{-5} was reduced to 9.6×10^{-6} . In addition, the corrosion potential, corrosion rate, and polarization resistance of the TiO₂/316L substrate after electrochemical hydrogenation were 211.31 mV, 2.3×10^{-7} A, and $1.7 \times 10^4 \Omega$, respectively, which are all more favorable than the values obtained for the untreated 316L substrate before and after hydrogen charging. These findings suggest that TiO₂ coating on the surface of 316L substrates can mitigate hydrogen charging attacks and enhance the subsequent anticorrosion effect.

Key Words: liquid phase deposition, TiO₂, hydrogen corrosion, electrochemical hydrogen charging

一、介紹

隨著石化燃料能源日益枯竭，許多替代能源被逐漸提出。其中氫燃料具有高能量密度（140 MJ/kg），零碳排放且只產生水，沒有任何環境問題，被視為無可取代的清潔能源載體（Energy carrier），可以減少傳統化石燃料的消耗，緩解日益嚴重的環境問題。氫氣運輸方式為項氫能發展重要的技術之一，目前遭遇的困難為運輸管道容易出現氫脆和管道腐蝕現象導致安全性問題，如氯化鎂、硫、碳酸鹽等容易導致管道腐蝕現象之物質 [1]，在各種地理環境中隨處可見，因此改善氫氣運輸管被氫腐蝕問題有重要的研究價值。常見氫腐蝕現象容易發生在高溫與高壓的氫氣運輸管中，氫原子容易滲透管內部導致氫脆（hydrogen embrittlement）[2]、應力腐蝕（Stress Corrosion）[3]與晶間腐蝕（intercrystalline corrosion）[4]等現象，其中晶間腐蝕較少被探討研究，當氫原子在界面形成擴散路徑導致晶格失配 [5]，進而使管外部的腐蝕物質造成晶間腐蝕現象，如此一來，隨著時間的增加會使氫氣運輸管出現嚴重的安全性問題。

目前常用的氫能管材料質為不鏽鋼如 304、316、316L 與 2205 雙相不鏽鋼等 [6]，其中又以 316L 不鏽鋼為主，由於 316L 不鏽鋼在酸鹼環境中抗孔蝕與縫隙腐蝕有較佳的性能，但在防止氫原子擴散仍需要進一步的改善，由於管長期處於高溫高壓環境，管路表面晶格會逐漸被拉伸出現缺陷導致氫原子擴散路徑產生，導致 316L 不鏽鋼本身抗酸鹼腐蝕之效果降低，進而使管出現晶格腐蝕出現裂痕或孔洞等現象，為了有效抑制氫原子在管中的擴散，常見的方式如沉積保護層、調整不鏽鋼金屬摻雜比例與控制管使用的外在環境條件，透過摻雜改善不鏽鋼性質具有一定的效果，但過程中需要高溫鍛燒與多道工序，大幅提升製程成本，而控

制外在環境更是需要高成本且應用範圍只適合小範圍面積。

本研究提出以液相沉積法製備抗氫腐蝕保護層於 316L 不鏽鋼基材，液相沉積法具有低成本、附著性良好以及適合大規模批次量產等優點，最重要的是能夠均勻披覆於各種不同形狀的管之優勢，有別於傳統真空鍍膜方式，不但沉積速率慢，基材形狀侷限性大且設備成本高昂，不利於大量批次生產。目前研究中常見的抗氫腐蝕保護層材料有 ZrO₂、TiO₂、FeCO₃、Zn，其中 TiO₂ 具有良好的化學穩定性、熱穩定性與低汙染等優點，且根據文獻 [7] 提到，透過計算吸附能（Adsorption energy），可以發現 TiO₂ 在有無氫氣環境中，吸附能數值幾乎一致，TiO₂ 所有點位的原子都能穩定吸附在原有位置，換而言之就是氫原子無法破壞 TiO₂ 的結構。因此本研究將利用液相沉積法製備 TiO₂ 抗氫腐蝕保護層於 316L 基材，利用電化學充氫的方式進行氫腐蝕的測試，並透過電化學腐蝕量測 316L 基材在有無保護層時腐蝕速率、腐蝕電位與腐蝕阻抗之探討。

二、實驗方法

（一）液相沉積法製備 TiO₂ 於 316L 基板

本實驗利用液相沉積法製備 TiO₂ 抗氫腐蝕保護層於 316L 不鏽鋼基材，316L 不鏽鋼面積為 4 cm²，成份比例為 C (0.009%)、Si (0.25%)、Mn (0.21%)、P (0.022%)、S (0.001%)、Ni (14.70%)、Cr (16.7%)、Mo (2.3%)、O (0.001%)，並利用去離子水、酒精與丙酮於超音波震盪機內清潔 15 分鐘並進行烘烤 80°C 進行乾燥。將清潔完成之 316L 基材進行紫外光表面改質 10 分鐘，目的為增加基材表面親水性。接著進行液相沉積 TiO₂ 薄膜，先將 0.2 M 之 (NH₄)₂TiF₆ 溶液與不同濃度 0.3 M~0.6 M 之硼酸 (H₃BO₃) 混合，



將兩種溶液以 1:1 的比例進行混合並置入鐵氟龍燒杯內，並置於恆溫水槽預熱至 60°C，預熱時間為 15 分鐘，預熱後將清潔後之 316L 基板置入混和溶液中沉積 TiO₂ 薄膜，接著利用去離子水進行洗淨殘餘溶液及基板背面的粉末，利用氮氣槍將基板表面水分吹乾，最後獲得 150 nm 之 TiO₂ 薄膜於 316L 不鏽鋼基材。

(二) 電化學充氫與量測

首先，將 0.5 M 硫酸(H₂SO₄)溶液與 0.2 M 硫脒(CH₄N₂S)混合作為充氫反應溶液，接著利用電源供應器進行電化學充氫實驗，將 TiO₂/316L 試片固定於負極，以面積 4 cm² 之白金片固定於正極，反應電壓為 0.5 V，充氫時間為 60 分鐘，接著將試片利用去離子水沖洗去除殘留溶液，獲得氫腐蝕後之 TiO₂/316L 測試試片。電化學量測方面，首先配置 3.5 wt% 之 NaCl 溶液，接著以 TiO₂/316L 為工作電極，4 cm² 之白金片為對電極，飽和 Hg/Hg₂Cl₂/KCl 為參考電極，置入 3.5 wt% 之 NaCl 溶液進行三極式電化學腐蝕量測。

(三) 薄膜材料分析

在這項研究中，以表面輪廓儀進行 TiO₂ 薄膜厚度量測，以場發射掃描電子顯微鏡 (FE-SEM; JEOL, JSM-7000F) 觀察 TiO₂/316L 與 316L 電化學充氫前後之表面形貌，並利用 EDS 分析元素比例；使用 WHITED UC-850 光學顯微鏡觀察腐蝕位置並利用 ImageJ 影像分析軟體判斷腐蝕面積；使用 ZAHNER ENNIUM 電化學分析儀量測腐蝕曲線。

三、結果與討論

本研究利用液相沉積法製備 TiO₂ 抗腐蝕薄膜，圖 1 為不同硼酸濃度 0.3、0.4、0.5、0.6 M 之 LPD-TiO₂ 薄膜在 3.5 wt% NaCl 腐蝕測試光學顯微鏡表面形貌圖，從分析結果可以觀察到，316L 在腐蝕測試前後表面形貌出現明顯變化，如圖 1 (a) 與 (d) 所示，未沉積 LPD-TiO₂ 抗腐蝕薄膜之 316L 出現明顯被腐蝕後的孔洞，而有沉積 LPD-TiO₂ 抗腐蝕薄膜之 316L 則無明顯的孔洞出現，此結果表示 LPD-TiO₂ 抗腐蝕薄膜具備抗腐蝕的效果。

圖 2 為不同硼酸濃度 LPD-TiO₂ 薄膜 SEM 表面影像分析，經由結果可以觀察到，在 0.5 M 硼酸濃度製備的 LPD-TiO₂ 薄膜均勻性較佳，如圖 2 (c) 所示，這是由於 LPD-TiO₂ 在沉積的過程中會產生 HF，而 HF 具有較強的蝕刻能力，因此必須透過硼酸來抑制 HF 的產生，當硼酸濃度較低時，無法在 LPD 過程中有效抑生長溶液中的 HF，使 LPD-TiO₂

薄膜被 HF 蝕刻，導致薄膜表面出現裂縫且呈現較不均勻狀態，如圖 2 (a) 所示，當硼酸濃度高時，LPD-TiO₂ 生長過

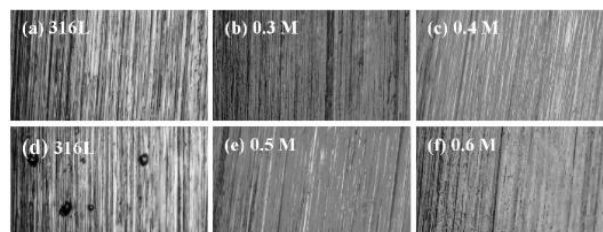


圖 1. 不同硼酸濃度 LPD-TiO₂/316L 薄膜在 3.5 wt% NaCl 腐蝕測試後光學顯微鏡表面影像分析 (a) 測試前 316L; 測試後 (b) 0.3 M; (c) 0.4 M; (d) 316L; (e) 0.5 M; (f) 0.6 M

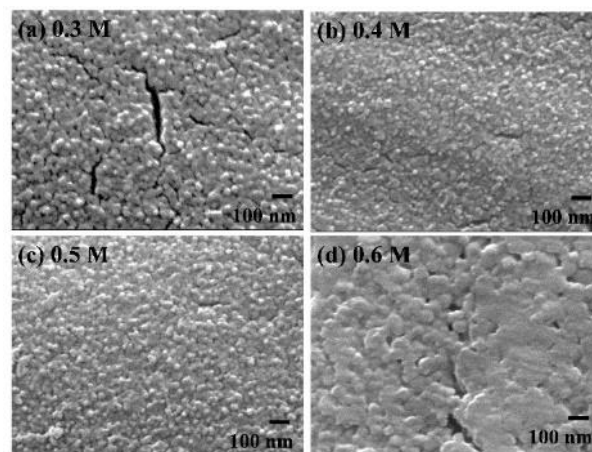


圖 2. 不同硼酸濃度 LPD-TiO₂ 薄膜 SEM 表面影像分析 (a) 0.3 M; (b) 0.4 M; (c) 0.5 M; (d) 0.6 M

表 1. EDS 分析不同濃度 LPD-TiO₂/316L 元素含量

	Cr	Fe	Ni	Ti
0.3 M	8.61	17.48	3.64	70.27
0.4 M	8.31	15.65	3.64	72.40
0.5 M	8.10	15.00	3.63	73.27
0.6 M	8.20	16.06	3.64	72.10

程中 HF 蝕刻機制被有效抑制，但會使 LPD-TiO₂ 薄膜沉積速率過快，加速均勻成核導致薄膜中產生較大的晶粒，使薄膜附著力和均勻性較差導致薄膜表面較粗糙、較低的薄膜品質和較低的均勻性，如圖 2 (d) 所示。表 1 為 EDS 元素分析，從結果可以發現 Cr、Fe 與 Ni 的比例在 LPD-TiO₂ 薄膜沉積後，316L 基板元素比例明顯降低，分別為 8.10 %、15 %、3.63 %。而在硼酸濃度 0.3 M 時，因為無法有效抑制 HF



的蝕刻，LPD-TiO₂ 薄膜出現明顯的裂縫，故分析出基板的元素比例分別提高為 8.61、17.48、3.64%。

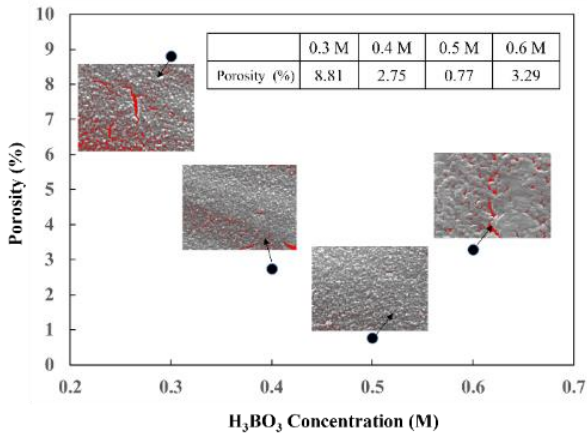


圖 3. 不同濃度 LPD-TiO₂ 薄膜孔隙率

圖 3 為不同硼酸濃度 0.3、0.4、0.5、0.6 M 之 LPD-TiO₂ 薄膜孔隙率分析，透過 Image J 影像分析軟體，在低濃度時，由於無法有效抑制 HF 的蝕刻，LPD-TiO₂ 薄膜有較明顯的裂紋，因此有較高的孔隙率 8.81%，在高濃度時，LPD-TiO₂ 薄膜生長速率過快，導致表面較粗糙且附著力較差，因此孔隙率為 3.29%，當硼酸濃度為 0.5 M 時，在抑制 HF 的蝕刻與生長速率取得較好的平衡，因此有較好的薄膜均勻性，孔隙率為 0.77%。從孔隙率的分析結果可以再次證明 0.5 M 硼酸濃度生長之 LPD-TiO₂ 薄膜為較佳生長條件。

圖 4 為為不同硼酸濃度 0.3、0.4、0.5、0.6 M 之 LPD-TiO₂/316L 在 400 °C 退火後於 3.5 wt% NaCl 進行電化學腐蝕分析，從分析結果可以觀察到，X 軸代表腐蝕電壓，Y 軸代表腐蝕電流，Tafel 曲線往上時為氧化電位，往下時為還原電位，而兩者的交點為腐蝕電壓，從圖 4 中可以看到，316L 的腐蝕電壓位於 340.3 mV，但在 LPD-TiO₂ 鍍膜後腐蝕電位有上升的趨勢，電位越往上耐腐蝕效果越好，這代表需要更高的電壓才會出現腐蝕的現象。另一方面，從圖 4 中可以看到 316L 的腐蝕電流 4.1×10^{-5} A，但在 LPD-TiO₂ 鍍膜後降低至 3.2×10^{-9} A，電流越往左則腐蝕速率越慢，這代表鍍膜後的腐蝕的速率下降了，LPD-TiO₂ 薄膜具有保護 316L 基材的效果。從 SEM 可以觀察到處理 316L 基板在未有 TiO₂ 抗蝕保護層下出現明顯的孔洞，而 TiO₂/316L 基板則無明顯的裂痕或孔洞出現，如圖 1 所示，這表示 LPD-TiO₂ 薄膜可以有效的防止 316L 基板被腐蝕，不同硼酸濃度腐蝕測試結果如表 2 所示。

圖 5 為 0.5 M 硼酸濃度生長 LPD-TiO₂ 薄膜在不同退火溫度 400 °C、500 °C、600 °C 與 700 °C 之 SEM 表面形貌分

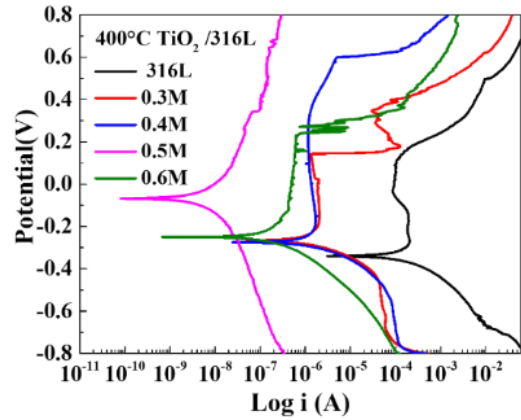


圖 4. 不同濃度 LPD-TiO₂/316L 電化學腐蝕量測

表 2. 不同濃度 LPD-TiO₂/316L 腐蝕電壓、電流與阻抗

	E _{corr} (mV)	I _{corr} (A)	R _p (Ω)
316L	-340.30	4.1×10^{-5}	2.4×10^2
0.3 M	-266.53	2.3×10^{-7}	2.2×10^4
0.4 M	-274.85	5.5×10^{-7}	2.7×10^4
0.5 M	-67.52	3.2×10^{-9}	9.6×10^6
0.6 M	-250.41	5.1×10^{-8}	2.3×10^5

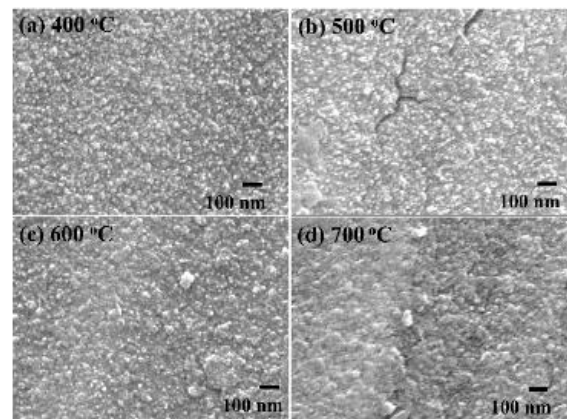


圖 5. 不同退火溫度 LPD-TiO₂ 薄膜 SEM 表面影像分析

(a) 400 °C; (b) 500 °C; (c) 600 °C; (d) 700 °C

析，根據分析結果可以觀察到，隨著溫度的提升 LPD-TiO₂ 薄膜表面逐漸變得較為粗糙，原因為 316L 基材在 500 °C 以上熱退火下會出現敏化現象，導致基材中的 Cr 元素會析出，進而影響表面粗糙度的改變，但經由 EDS 分析可以發現 Cr 元素比例並沒有上升，如表 3 所示，原因為 Cr 元素的析出只存在 316L 與 LPD-TiO₂ 基材的界面，但 Cr 的析出仍然會



直接影響 316L 基材的抗腐蝕能力，進而影響 LPD-TiO₂ 薄膜抗腐蝕效果。

表 3. EDS 分析不同退火溫度 LPD-TiO₂/316L 元素含量

	Cr	Fe	Ni	Ti
400°C	8.1	15.0	3.6	73.3
500°C	8.6	16.6	3.7	71.1
600°C	8.7	16.7	3.7	70.9
700°C	8.7	17.2	3.7	70.4

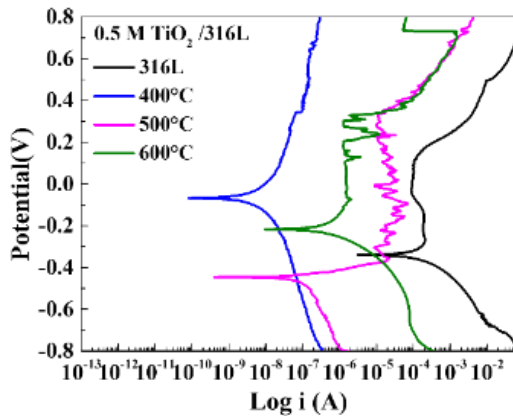


圖 6. 不同退火溫度 LPD-TiO₂/316L 電化學腐蝕量測

表 4. 不同退火溫度 LPD-TiO₂/316L 腐蝕電壓、電流與阻抗

	E _{corr} (mV)	I _{corr} (A)	R _p (Ω)
316L	-340.30	4.1×10 ⁻⁵	2.4×10 ²
400°C	-67.52	3.2×10 ⁻⁹	9.6×10 ⁶
500°C	-218.36	2.7×10 ⁻⁷	6.5×10 ⁴
600°C	-250.02	3.4×10 ⁻⁷	5.9×10 ⁴

圖 6 為 0.5 M 硼酸濃度生長 LPD-TiO₂ 薄膜在不同退火溫度 400°C、500°C、600°C 與 700°C 之電化學腐蝕量測分析，從分析結果可以觀察到，LPD-TiO₂/316L 進行 400°C 退火處理後，有較好的腐蝕電位 -67.52 mV、腐蝕電流 3.2×10⁻⁹A 與極化電阻 9.6×10⁶ Ω，而隨著退火溫度的提升，由於 316L 基材的敏化溫度為 500°C-850°C 之間，敏化導致不銹鋼抗腐蝕能力下降，因此在 500-700°C 抗腐蝕量測時，腐蝕電位與電流都呈現下降趨勢，不同退火溫度之 LPD-TiO₂/316L 電化學腐蝕量測結果如表 4 所示。

圖 7 為 316L 與 LPD-TiO₂/316L 進行電化學充氫前後之 SEM 表面形貌分析，圖 7 (a) 與 (c) 為 316L 基板，可以觀察到在電化學充氫後 316L 基板出現明顯氫蝕刻後之孔洞，圖 7 (b) 與 (d) 為 LPD-TiO₂/316L 基板，在電化學充

氫後並無出現明顯的孔洞。將電化學充氫後之 316L 與 LPD-TiO₂/316L 基板進行電化學腐蝕量測，如圖 8 所示，可以觀察到有 LPD-TiO₂ 保護下的 316L 基板，腐蝕電位由 410.68mV

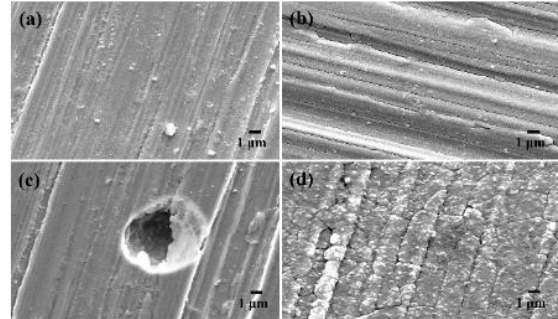


圖 7. 電化學充氫前 (a) 316L; (b) TiO₂/316L 與充氫後 (c) 316L; (d) TiO₂/316L

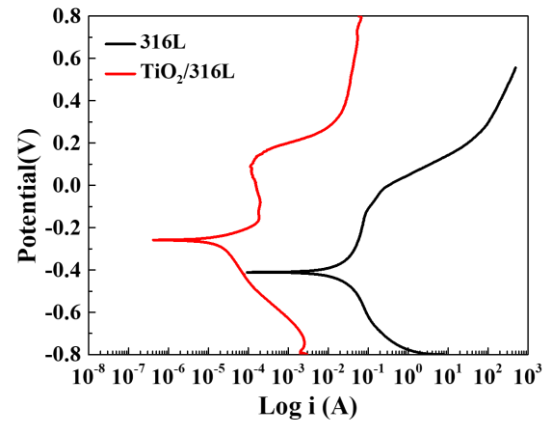


圖 8. 電化學充氫後 316L 與 TiO₂/316L 電化學腐蝕量測

表 5. 電化學充氫後 TiO₂/316L 腐蝕電壓、電流與阻抗

	E _{corr} (mV)	I _{corr} (A)	R _p (Ω)
316L	-410.68	5.9×10 ⁻²	3.5×10 ¹
TiO ₂ /316L	-211.31	2.3×10 ⁻⁷	1.7×10 ⁴

提升至 211.31 mV，腐蝕電流由 5.9×10⁻²A 下降至 2.3×10⁻⁷A，極化電阻由 3.5×10¹ Ω 提升至 1.7×10⁴ Ω，如表 5 所示。由分析結果可知，LPD-TiO₂ 薄膜具有抗氫腐蝕效果。

四、結論

本研究將 LPD-TiO₂ 薄膜生長於 316L 基材進行電化學充氫腐蝕測試，將不同硼酸濃度 0.3 M、0.4 M、0.5 M、0.6 M 溶液進行 TiO₂ 薄膜生長，經由電化學腐蝕量測分析結果



得知，LPD-TiO₂ 薄膜在 0.5 M 並進行 400 °C 退火的生長條件下，極化電阻由 $2.4 \times 10^2 \Omega$ 提升至 $9.6 \times 10^6 \Omega$ 。電化學充氫後之 LPD-TiO₂/316L 基板腐蝕電位由 410.68 mV 提升至 211.31 mV，腐蝕電流由 $5.9 \times 10^{-2} \text{ A}$ 下降至 $2.3 \times 10^{-7} \text{ A}$ ，極化電阻由 $3.5 \times 10^1 \Omega$ 提升至 $1.7 \times 10^4 \Omega$ 。此結果證明 LPD-TiO₂ 抗氫腐蝕保護層之可行性，且 LPD 適合用於各種形狀之管件鍍膜，更進一步提升實用性與選擇性。

參考文獻

1. Cho, D. M., J. S. Park, S. G. Hong and S. J. Kim (2023) Corrosion behaviors according to the welding process of superduplex stainless steel welded tubes: Gas tungsten arc welding vs. Laser beam welding. *Corrosion Science*, 216, 108111.
2. Guo, S., L. Xu, S. Dong, Y. F. Cheng (2023) Finite element modeling of hydrogen atom diffusion and distribution at corrosion defect on aged pipelines transporting hydrogen. *International Journal of Hydrogen Energy*, 48(36), 13566-13577.
3. Park, J. S., H. R. Bang, S. P. Jung and S. J. Kim (2024) Effect of plastic strain on corrosion-induced hydrogen infusion and embrittlement behaviors of Zn-coated ultra-high strength steel sheet. *Surface and Coatings Technology*, 477, 130335.
4. Talha, M., Q. Wang, M. Xu, Y. Ma, Z. Li and Y. Lin (2021) Improved corrosion protective performance of hybrid silane coatings reinforced with nano ZnO on 316 L stainless steel. *Colloids and Interface Science Communications*, 42, 100411.Cong,
5. Xu, Q., D. Jiang, J. Zhou, Z. Qiu and X. Yang (2023) Enhanced corrosion resistance of laser additive manufactured 316L stainless steel by ultrasonic surface rolling process. *Surface and Coatings Technology*, 454, 129187.
6. Yang, C., X. Jiang, W. Jhang and X. Wang (2022) Enhancing stress corrosion cracking resistance of machined surface via surface mechanical grinding treatment for AISI 316 L stainless steel. *Materials Characterization*, 194, 112493.
7. Yuan, S., Y. Sun, C. Cong, Y. Liu, D. Lin, L. Pei, Y. Zhu and H. Wang (2023) A bi-layer orientated and functionalized graphene-based composite coating with unique hydrogen gas barrier and long-term anti-corrosion performance. *Carbon*, 205, 54-68.

收件：113.09.27 修正：113.11.13 接受：114.03.10

