

國立交通大學

工學院精密與自動化工程學程

碩士論文

可攜式氫燃料電池儲氫氣瓶銲道防蝕研究



The Study on the Welding Corrosion Protection of
Portable Hydrogen Storage Cylinder for Hydrogen Fuel
Cell

研究生：楊建華
指導教授：周長彬教授

中華民國 100 年 6 月

可攜式氫燃料電池儲氫氣瓶銲道防蝕研究
The Study on the Welding Corrosion Resistance
of Portable Hydrogen Storage Cylinder for
Hydrogen Fuel Cell

研究生：楊建華

Student : Chien-Hua Yang

指導教授：周長彬

Advisor : Chang-Pin Chou

國立交通大學

工學院精密與自動化工程學程



A Thesis

Submitted to Degree Program of Automation and Precision Engineering
College of Engineering

National Chiao Tung University

in Partial Fulfillment of the Requirements

for the Degree of

Master of Science

in

Automation and Precision Engineering

June 2011

Hsinchu, Taiwan, Republic of China

中華民國 100 年 6 月

可攜式氫燃料電池儲氫氣瓶鐸道防蝕研究

學生：楊建華

指導教授：周長彬

國立交通大學 工學院精密與自動化工程學程 碩士班

摘要

燃料電池等新興能源，已被視為取代石化燃料的重要研究項目，為了將氫能有效運用在交通運輸工具與 3C 產品上，可攜式儲存裝置已成為普及化之重要環節之一。

本文利用鋁合金 7075(Al-Zn-Mg)作為儲氫氣瓶之材料，採用鎢極惰性氣體電弧鐸(GTWA)進行上蓋與瓶身接合鐸接，並利用添加固化劑之水玻璃溶液塗覆於鐸道表面，填補鐸道之微裂縫，使氣瓶在儲氫使用環境下，鐸道不易受到氫氣滲透，因而產生應力腐蝕破壞(SCC)之影響。利用田口實驗方式研究不同固化劑、固化方式、塗層厚度與烘烤溫度之最適化參數，使得鐸道之耐蝕性能可有效提昇。

實驗結果由田口實驗方式求得之最佳塗覆參數，經由 10%之硫酸液腐蝕驗證，添加氧化鎂作為固化劑之水玻璃塗層，相較於未添加固化劑之水玻璃塗層可提升耐腐蝕能力 200%，而添加滑石粉作為固化劑之水玻璃塗層在塗層滲透深度能力相較於未添加固化劑之水玻璃塗層可提升約 20%之深度。

The Study on the Welding Corrosion Resistance of Portable Hydrogen Storage Cylinder for Hydrogen Fuel Cell

Student : Chien-Hua Yang

Advisor : Chang-Pin Chou

Department of Automation and Precision Engineering
College of Engineering
National Chiao Tung University

ABSTRACT

The fuel cell new energy has been considered as an important substitute to replace fossil fuels for decades. In order to make the application of hydrogen energy popular, portable storage devices for hydrogen, such as hydrogen storage bottle, have become a critical element.

This study investigated the resistance effect of sodium silicate solution which was coated on the surface of welding zone to the Stress Corrosion Cracking (SCC). SCC was caused by storage hydrogen penetration to the micro-crack that occasionally occurred while welding the joint by the tungsten insert gas arc welding (GTWA) between bottle cover and bottle body both made of the material of aluminum alloy 7075 (Al-Zn-Mg). Four study factors, including curing agents, curing methods, coating thicknesses and baking temperatures, to the coating effect of sodium silicate were investigated. By obtaining the optimal parameters from the tested factors by Taguchi analysis method, the corrosion resistance of welding zone can be effectively improved.

The obtained optimum coating parameter by Taguchi analysis method showed that corrosion resistance of tested group adding with magnesium oxide as curing agent was increased to 200% compared to the sodium solution without adding curing agent. The results also demonstrated that the penetration depth of tested group adding with talc as an curing agent was increased to 20%.

致 謝

感謝指導老師周長彬教授的教誨與指導，在研究期間承蒙先進能源實驗室吳信達博士指導論文研究以及燃料電池知識，在此致上最誠摯的謝意。口試承蒙林國書博士指正及對本論文的建議，使本篇論文更為完善，亦在此由衷感謝。

也非常感謝學長廖紹延及學弟唐自勇在實驗設備使用上之指導及實驗流程之建議，以及中原大學鍾永彬同學在粒徑分析之協助，使得實驗可以順利完成。

能完成本篇論文，也要衷心感謝支持我完成學業的父母及家人，因為有他們全力支持與默默付出，我才能在工作與學業上取得平衡點，由衷的感謝所有幫助過我與給我建議的人，沒有你們的鼓勵就不能順利完成此論文，謝謝。



目 錄

摘 要	i
ABSTRACT	ii
致 謝	iii
目 錄	iv
表 目 錄	vii
圖 目 錄	ix
第一章 緒 論	1
1.1 研究動機	2
1.2 文獻探討	3
1.2.1 鋁合金特性	3
1.2.2 鋁合金材料銲接特性	4
1.2.3 鋁合金銲接常見之缺陷	6
1.2.4 鋁合金銲接熱裂之特性	8
1.2.5 鋁合金氫脆破壞	9
1.2.6 金屬防蝕之方法	11
1.2.7 可攜式儲氫瓶裝置	12
1.3 研究方法與目的	13
第二章 理論分析	15

2.1	鋁合金的分類	15
2.2	7075 鋁合金介紹	18
2.3	GTAW(Gas Tungsten Arc Welding) 銲接法	20
	2.3.1 TIG(Tungsten Inert Gas Arc Welding) 銲接原理	20
	2.3.2 TIG 銲接特性	20
2.4	金屬防蝕	21
	2.4.1 金屬防蝕方式	22
2.5	水玻璃之簡介	24
	2.5.1 水玻璃之應用	25
	2.5.2 水玻璃的固化方式	26
	2.5.3 水玻璃在防蝕工程上之應用	29
2.6	氫氣的儲存方式	30
	2.6.1 儲氫罐的安全法規	32
第三章 實驗方法與設備		34
3.1	實驗流程	34
3.2	塗覆試片之準備	35
3.3	試片塗覆方法	35
3.4	實驗用水玻璃	36
3.5	水玻璃之固化劑	37

3.6	水玻璃塗層固化方式.....	38
3.7	最適塗覆參數之選擇.....	38
3.8	塗層表面外觀觀察.....	41
3.9	塗層滲透能力觀察.....	41
3.10	腐蝕損失重量試驗.....	43
第四章	結果與討論.....	44
4.1	儲氫氣瓶銲接製作.....	44
4.2	表面塗層外觀 L16 田口實驗分析.....	45
4.2.1	固化方式對表面塗層外觀之影響.....	45
4.2.2	酸腐蝕損失重量 L16 田口實驗分析.....	52
4.2.3	塗覆最佳化條件之探討.....	59
4.2.4	塗層滲透深度分析.....	62
4.3	表面塗層外觀 L9 田口實驗重複性比較.....	67
4.3.1	表面塗層外觀 L9 田口實驗分析.....	68
4.3.2	酸腐蝕損失重量 L9 田口實驗重複性比較.....	71
4.3.3	塗覆最佳參數.....	75
4.4	討論.....	77
第五章	結論與建議.....	78
	參考文獻.....	81

表 目 錄

表 1-1 主要儲氫方法之比較-----	2
表 1-2 鋁合金材料銲接性分類-----	6
表 2-1 鋁及其合金分類表-----	15
表 2-2 鍛造用鋁合金之編號-----	16
表 2-3 鋁合金加工與熱處理條件記號表-----	17
表 2-4 鑄造用鋁合金編號-----	18
表 2-5 7075 鋁合金之規範成份-----	18
表 2-6 7075 鋁合金的機械性質-----	19
表 2-7 無縫鋁合金複合材料、鋼製高壓鋼瓶檢查基準-----	33
表 3-1 7075 鋁合金規範成分表-----	35
表 3-2 鈉水玻璃之規格成份表(3號)-----	36
表 3-3 實驗用水玻璃固化劑-----	37
表 3-4 L16(4 ⁴)直交表的實驗配置-----	39
表 3-5 L16(4 ⁴)實驗計劃要因配置表-----	40
表 3-6 L16(4 ⁴)實驗參數表-----	40
表 4-1 氣瓶銲接參數-----	44
表 4-2 L16(4 ⁴)直交表酸腐蝕損失重量數據與S/N比-----	60
表 4-3 L16 直交表實驗展開之酸腐蝕重量損失輔助表-----	61

表 4-4 滲透深度量測統計表-----	66
表 4-5 L9(3 ⁴) 實驗計劃要因配置表-----	67
表 4-6 L9(3 ⁴) 實驗參數表-----	67
表 4-7 L9(3 ⁴)直交表酸腐蝕損失重量數據與S/N比-----	76
表 4-8 L9 直交表實驗展開之酸腐蝕重量損失輔助表-----	76



圖目錄

圖 1-1 儲氫鋼瓶容器-----	2
圖 1-2 複合材料儲氫容器示意圖-----	2
圖 1-3 合金含量對鋁合金熱裂縫敏感性的影響-----	9
圖 1-4 Al-Zn-Mg合金中之Mg含量對裂縫生成之影響-----	9
圖 1-5 氫致破裂(HIC)機構示意圖-----	10
圖 1-6 金屬防蝕專利申請比例 -----	12
圖 1-7 氫氣瓶示意圖-----	13
圖 2-1 GTAW鐸槍示意圖-----	20
圖 2-2 金屬防蝕方法-----	22
圖 2-3 水玻璃之製造流程圖-----	25
圖 3-1 實驗流程圖-----	34
圖 3-2 試片外觀-----	35
圖 3-3 固化劑配製工具與清洗用溶劑-----	36
圖 3-4 鈉水玻璃外觀(3號)-----	36
圖 3-5 粒徑分析儀器-----	37
圖 3-6 實驗用微量天平-----	37
圖 3-7 塗層滲透至微裂縫示意圖-----	42
圖 3-8 塗層滲透深度試片量測-----	42
圖 3-9 金屬黏合膠-----	43
圖 3-10 塗層滲透深度量測設備-----	43

圖 4-1 上蓋側施鉸	44
圖 4-2 上蓋側施鉸氣瓶	45
圖 4-3 L16直交表第一組塗層外觀	46
圖 4-4 L16直交表第二組塗層外觀	48
圖 4-5 L16直交表第三組塗層外觀	50
圖 4-6 L16直交表塗層第一組腐蝕後外觀	53
圖 4-7 L16直交表塗層第二組腐蝕後外觀	55
圖 4-8 L16直交表塗層第三組腐蝕後外觀	57
圖 4-9 L16直交表酸腐蝕損失重量	59
圖 4-10 因子效果圖	61
圖 4-11 塗層滲透深度量測	62
圖 4-12 塗層滲透深度統計圖	66
圖 4-13 L9直交表第一組塗層外觀	68
圖 4-14 L9直交表第二組塗層外觀	69
圖 4-15 L9直交表第三組塗層外觀	70
圖 4-16 L9直交表塗層第一組腐蝕後外觀	72
圖 4-17 L9直交表塗層第二組腐蝕後外觀	73
圖 4-18 L9直交表塗層第三組腐蝕後外觀	74
圖 4-19 L9直交表酸腐蝕損失重量	75
圖 4-20 因子效果圖	77
圖 5-1 鉸道與與氣瓶上蓋產生之微縫	79

圖 5-2 複合式儲氫氣瓶圖-----80

圖 5-3 車用儲氫氣瓶-----80



第一章 緒論

日益嚴重的氣候暖化問題與能源危機，使得先進國家開始發展潔淨、可再生運用且經濟之新能源，目前各國已積極開發潔淨能源如：太陽能、氫能、生質能、風能、核能、天然氣等。其中「氫能」具備轉換效率高，加上能源使用效率高達70%，且氫氣來源多元，以及發電過程無污染之特性，使得氫燃料電池成為最有潛力的新興能源。

燃料電池的優點是效率高、低污染、低噪音、燃燒後不產生二氧化碳，可有效改善溫室效應問題，目前要將氫燃料電池裝置應用在運輸工具上所遭遇之困難，就是氫氣的儲存方式；現行的儲氫技術有高壓氫氣儲存、液態氫儲存、金屬氫化物儲存、化學氫化物儲存、活性炭吸附儲存氫等方法，各儲氫方法優缺點如表1-1^[1-3]所示，而目前實際使用在可移動式燃料電池及燃料電池汽車上的儲氫方式是大多是高壓儲氫，因高壓儲氫能瞬間提供足夠的氫氣供給氫燃料電池車高速行駛或爬坡，也能夠在瞬間將閥門關閉，停止供氣。高壓儲氫能在零下幾十度的低溫環境下正常工作，其充氫速度快，是目前使用最廣泛的儲氫方法，在美國燃料電池汽車示範運行車輛（Ford、Chrysler、GM、Hyundai）大部份採用高壓儲氫方法，其質量儲氫密度已可符合美國能源部對車用載具的要求^[4]。

表1-1 主要儲氫方法之比較[1-3]

	優點	缺點	現況
壓縮氫 (Pressurized, 35, 70 MPa)	重量輕；動態響應好	體積大；必須以高壓壓縮及充填	技術成熟，應用廣泛
液態氫 (Liquefied, -253 °C)	重量輕、體積小	會因沸騰蒸發而逐漸減少；液化氫時需額外能量	技術成熟，廣泛應用於大型儲存
金屬氫化物 (Metal Hydride, LaNi ₅ H ₆ , NaAlH ₄)	體積小；可在中低壓下操作	重量重；必須在高溫下操作；燃料流量不足	價格昂貴，適用小型系統
化學氫化物 (Chemical Hydride, NaBH ₄ , C ₆ H ₁₂)	重量輕、體積小；有可能是液體	材料需再生才可重覆使用；再生及相關設備成本高	開發中
氫吸附體 (Adsorption, MOF, Carbon)	重量輕	體積龐大；必須在低溫下操作	初期研發階段

1.1 研究動機

高壓儲氫所使用之儲氫壓力容器普遍是鋼瓶如圖 1-1[5]，目前又陸續發展出鋼製內襯配合纏繞玻璃纖維瓶如圖 1-2[6]所示、鋁製內襯配合纏繞碳纖維瓶等壓力容器，使容器可承受更大之壓力與裝填更多量的氫。要使氫能源普遍運用，則必須發展可隨身攜帶之儲存裝置，所以對於體積較小、重量輕之儲氫氣瓶，未來在燃料電池產業之運用上，將具有廣大的經濟市場潛力。



圖 1-1 儲氫鋼瓶容器[5]

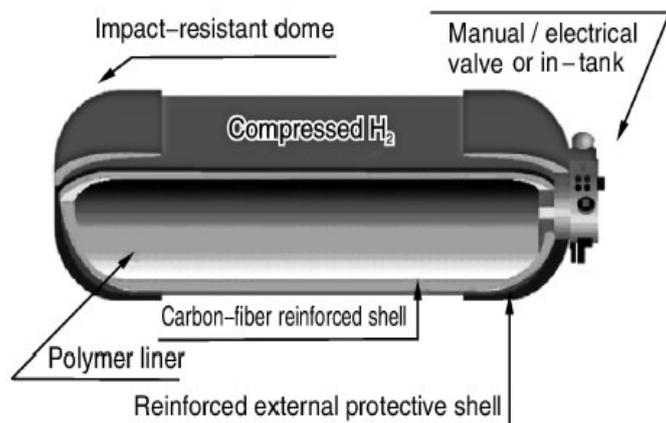


圖 1-2 複合材料儲氫容器示意圖[6]

但目前以金屬作儲氫容器內襯存在著以下問題[7]：

- 1.內襯腐蝕和氫脆，特別是當儲存的氫氣含有腐蝕性介質時問題更為突出。
- 2.鐸道中的裂縫、氣孔等缺陷，若裂縫擴展，可能會發生氫泄漏的危險。
- 3.由於 PEMFC 會產生副產物水，且高分子電解質膜在經過長時間使用後，會有一些酸離子溶於水中，例如： F^- 、 SO_4^- 、 SO_3^- 、 HSO_4^- 、 SCO_3^- 和 HCO_3^- [55]，若含有酸離子之水汽回流進入儲氫瓶，經長時間使用後，會發生儲氫瓶鐸道腐蝕而產生裂紋、破壞。要使 PEMFC 能夠商業化，儲氫瓶必需要承受長時間使用之抗腐蝕性，以抵抗這些酸離子造成之腐蝕。

因此，本論文針對使用鎢電極惰性氣體電弧鐸(GTWA)所鐸接製作之鋁合金 7075 (Al-Zn-Mg)儲氫氣瓶，探討在儲氫氣瓶內襯之鐸道防蝕保護之研究。

1.2 文獻探討

1.2.1 鋁合金特性

鋁的密度為 2.7g/cm^3 ，熔點 660°C ，晶格為面心立方結構(FCC)，常溫常壓下易和氧反應形成緻密的氧化膜(Al_2O_3)，厚度約 $2\sim 2.5\text{nm}$ ，即使刮除後又會很快形成一層薄膜。氧化膜在鐸接時雖然有害確有防蝕作用，可阻

止內部材料進一步被氧化^[8, 9]。鋁的重量輕、高導熱性、高導電性、耐蝕性佳、富延展性等優點，在鋁中添加Cu、Mg、Mn、Si及Zn等元素成為鋁合金可提高其強度，因鋁合金質輕又具有高比強度特性，因此廣泛被應用於車輛工業、國防工業與民生用品等產業上。

1.2.2 鋁合金材料銲接特性

鋁與鋁合金之銲接特性與其他金屬不同，表1-2 為鋁合金材料銲接性分類^[10]。影響銲接性者主要包括表層之氧化膜、熱傳導性、膨脹係數、熔點及銲接軟化等^[11, 12]，茲將這些銲接特性分述如下：

一、氧化層

鋁及鋁合金置於大氣中，在表面上會形成一層氧化層(Al_2O_3)，因此鋁材具有優良的耐蝕性及穩定性^[13]。但氧化膜的形成會造成銲接上的困擾。一般純鋁的熔點為 660°C ，但覆蓋於鋁材表面之氧化層熔點卻可高達 2040°C ，熔點溫度相差有三倍多^[14]。在銲接過程中，氧化層阻隔了熔填金屬與母材之熔合，因氧化層無法在銲接過程中被熔融，以致於銲接前必須先清除氧化層。氧化層的清除方式有溶劑、銲劑、機械式研磨及銲接電弧作用等來清除^[15]。銲接進行中，若氧化鋁的粒子滲入銲道將影響銲道品質，而造成延性降低、熔透不佳或銲接龜裂等現象^[16]。

二、熱傳導性

鋁合金特性之一是具有高熱傳導性，其導熱速度約為碳鋼的三倍以

上，散熱速度相當快。鋁合金雖具有較低之熔點，但相同厚度的鋁材與鋼材銲接時，鋁材所需的輸入熱量較高，即需要相當集中的熱輸入量才能順利銲接。

三、膨脹係數

鋁材的熱膨脹係數極大，由熔融至凝固其體積變化約縮小6%，大約為鋼鐵的兩倍^[14、16]。這種冷卻所產生的收縮在銲接加工時，必須有正確的銲接程序及預留裕度，否則會造成很大的變形或是拘束而產生龜裂^[17、18]。

四、熔點色澤

純鋁的熔點約660°C，而鋁合金之熔點大約570°C，遠低於鐵之熔點1536°C。鋁與其他金屬不同的是；鋁在加熱過程中與達到熔點時，其色澤變化甚微^[16]。因此，鋁合金在銲接時，作業者必須特別注意液態或濕潤現象的研判，才不致造成過熱而將工件銲穿。

五、銲接軟化

鋁合金之結晶格子結構為面心立方(Face-Centered Cubic)，較無低溫脆性，但於高溫環境下其強度便下降，鋁合金工件銲接時，銲道部份會產生高溫軟化現象，銲道附近也因溫度太高，而使得機械性質變差。

表1-2 鋁合金材料銲接性分類^[10]

類別	代表性鋁及鋁合金材料	銲接特徵
工業用 (純) 鋁 Al-Mn 系合金	1080, 1100, 3003	銲接性良好，若為軟質母材的狀況，接合效率 100%，耐蝕性與加工性俱優，但強度差。
Al-Mg 系合金	5052, 5083	銲接性良好，若為軟質母材的狀況，接合效率 100%，因處理軟質狀態，故強度高。耐蝕性不差，銲接結構物上用得最多，使用在 65.5°C 以上溫度時，需限制 Mg 量(3%以下)，若鎂含量高及母材厚度厚，則銲後銲道中氣孔生成會愈多。
Al-Zn-Mg 系合金	7N01, 7003	屬於銲接結構用熱處理合金。銲接後，可藉自然時效恢復熱影響區的強度。施工時因使用條件的影響關係，會生應力腐蝕裂縫，需格外注意。
Al-Mg-Si 系合金	6061, 6N01	在熱處理型合金中，其銲接性最好。若是只有銲接狀態時，其接合效率就很低，約為 60%。
Al-Cu, Al-Zn 系合金	2017, 2219, 7075	銲接時，易生高溫裂縫，故銲接性不良。不過其中的 2219 銲接性已改良過，因此其高溫特性不差，皆用於航太相關業界。若為銲接狀態，那麼它的接合效率偏低，僅為 60%。

1.2.3 鋁合金銲接常見之缺陷

鋁合金在銲接中常見之缺陷有下列數種：

一、龜裂(Cracking)

對鋁合金而言，其銲接過程中所出現的裂紋缺陷主要為高溫龜裂及熱影響區液化龜裂兩大類。銲道內低熔點共晶組織偏析，形成液體薄膜並於

凝固收縮拉應力作用下分離，為鐸道熱裂紋產生的機構。而熱影響區於鐸接過程中累積過高溫度，使晶界中之低熔點共晶組織熔融，並於冷卻過程中受收縮拉應力作用而分離，則是熱影響區液化龜裂的成因^[19]。

二、氣孔(Porosity)

鋁合金鐸道產生氣孔最主要的原因是由氫氣所造成的，當鐸道熔融金屬中的氫氣，在凝固前若來不及脫離鐸道金屬時，則鐸道金屬凝固之後會產生氣孔。氫氣的主要來源有母材與鐸線填料表面的污染，如氫氧化物、碳氧化物或氧化物所吸收之水氣；另外亦可能從不純的保護氣體中滲入的空氣或濕氣。

三、變形(Distortion)

在鐸接的過程中，由於鐸接熱源於母材上進行局部且不均勻的急速加熱與冷卻，使得鐸道附近的填料金屬(Filler Metal)與母材產生熱應變(Thermal Strain)，由熱應變再產生熱應力(Thermal Stress)，此不均勻的熱應力便是鐸接變形(Welding Distortion)產生的主要原因^[28]。

四、不完全熔融(Incomplete Fusion)

不完全熔融的原因為不當的鐸接條件，如鐸接電流太低、鐸接速度太快與填料尺寸不當等，以及附著於接口與母材上有高溫氧化物或雜質未除淨，造成鐸接金屬的相鄰兩層間或者與母材間之熔解不良情形。

五、滲透不足(Incomplete Penetration)

主要因為銲接熱輸入量不足，不良的接口設計、銲接技術不良、銲條選擇不當、銲接電弧不穩定及母材表面的氧化物或雜質未除淨。

六、過熔低陷(Undercut)(又稱之為銲蝕)

導致銲蝕的主要原因是銲接條件設定不良，例如使用特定的電壓，過量的電流、過度的電弧長度、銲速太快、以及銲接操作不當等所造成^[28]。

1.2.4 鋁合金銲接熱裂之特性

鋁合金均具有一定的凝固溫度範圍，在銲接時容易產生銲接熱裂縫。銲道熱裂縫的部份是屬於凝固裂縫，熱影響區熱裂縫的部份是屬於液化裂縫。造成鋁合金熱裂的主因是鋁合金熱膨脹係數約為 $23.5 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ ，為鋼之2倍，凝固時體積收縮率約為6.5%，所以在凝固過程中容易因收縮應力而造成熱裂。另外有些鋁合金含有一些熱脆傾向的合金元素，若受應力作用即生成熱裂。於多道銲或修補銲接會產生再熱熱裂(Reheat Cracking)。鋁合金熱裂縫敏感性受到母材金屬的化學成份影響甚大，由圖1-3^[20]與圖1-4^[21]可知，1% Mg_2Si 的Al-Mg-Si系合金及1% Mg的Al-Zn-Mg系合金，具有最高的裂縫敏感性。

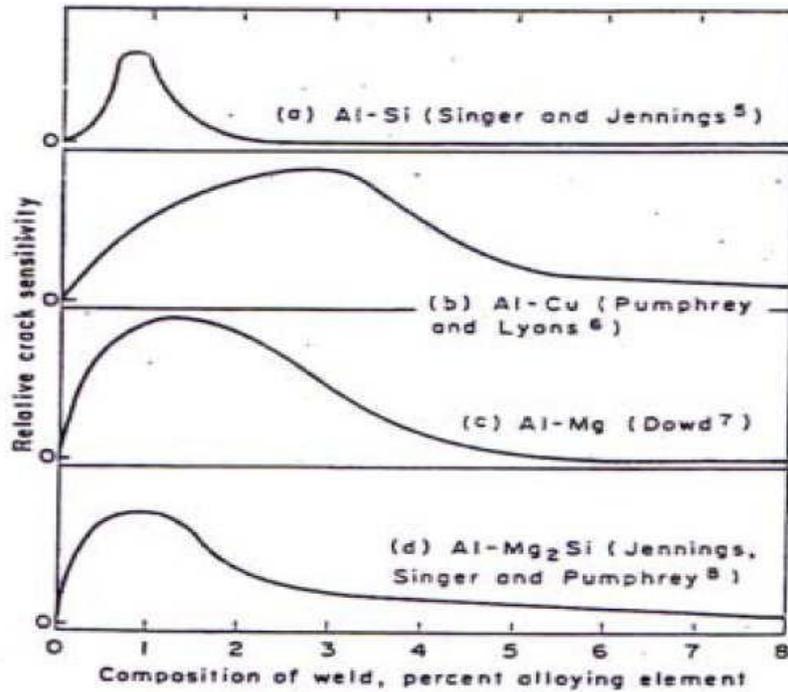


圖 1-3 合金含量對鋁合金熱裂縫敏感性的影響^[20]

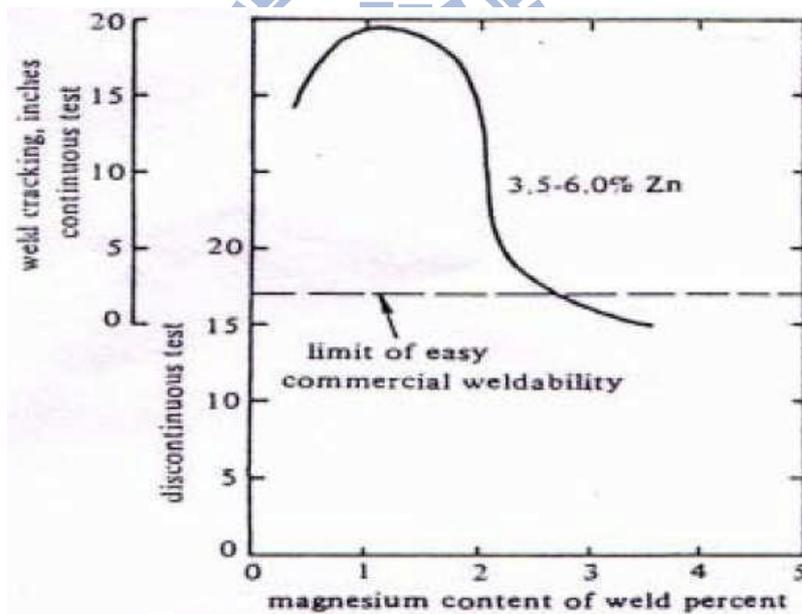
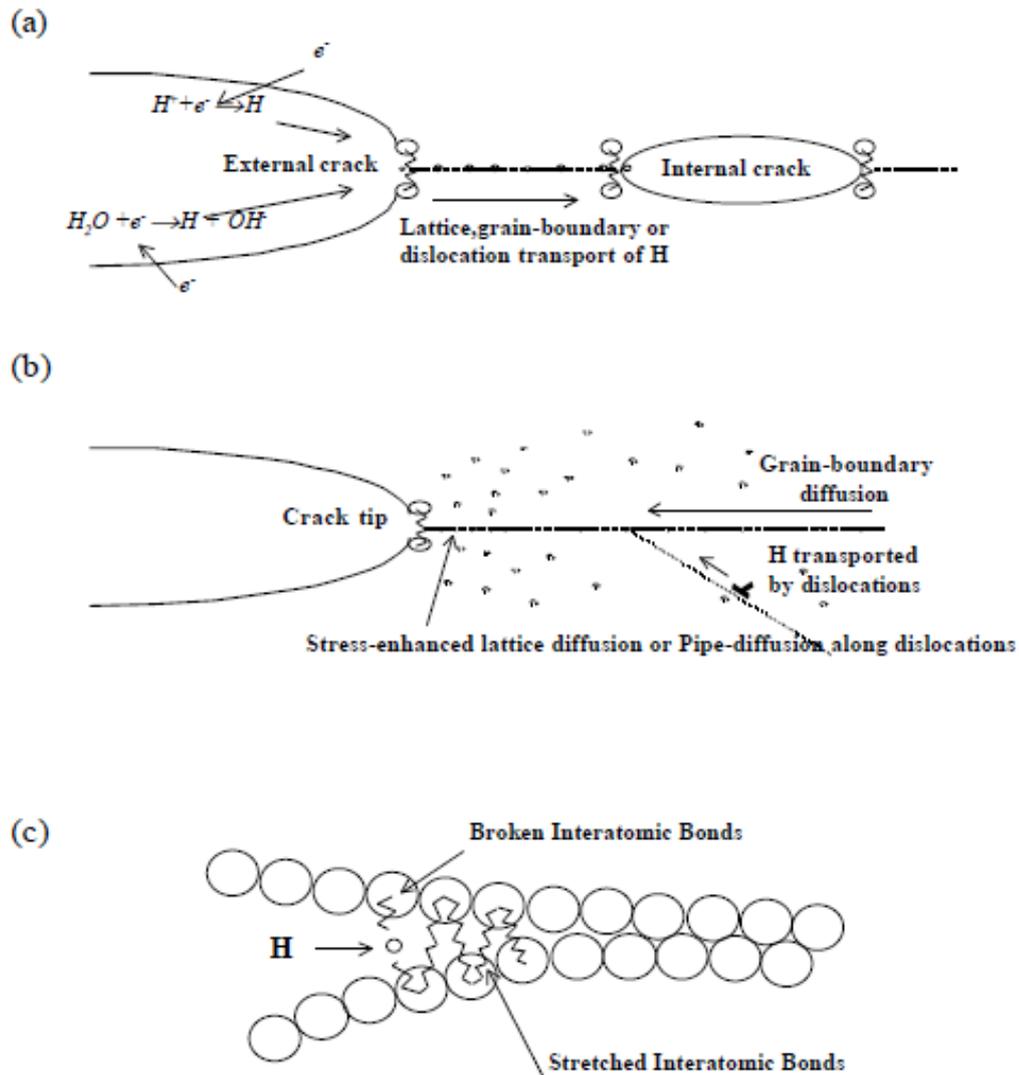


圖 1-4 Al-Zn-Mg 合金中之 Mg 含量對裂縫生成之影響^[21]

1.2.5 鋁合金氫脆破壞

Burleigh^[22]提出三種會導致鋁合金發生SCC的主要機構，分別為陽極溶解機構（anodic dissolution）、氫致破壞機構（hydrogen induced

cracking) 及鈍化膜破裂機構 (passive film rupture)，而7000系鋁合金之應力腐蝕破壞，是以氫致破壞(HIC)為主，因氫的進入造成材料原子間的鍵結力下降，因此降低材料的強度，而造成脆性斷裂，圖1-5^[23]為氫致破裂(HIC)機構示意圖。



- (a) 電化學作用產生氫並擴散至內部孔隙
- (b) 氫原子藉由晶界或沿差排擴散至裂隙前端
- (c) 氫降低原子間鍵結力而使晶界析出物及基底間之界面產生剝離。

圖1-5. 氫致破裂(HIC)機構示意圖^[23]

王鋒^[24]提出鋁合金SCC只在一定材料與特定環境的組合下才會發生，當介質中含有水或是Cl⁻、Br⁻、I⁻等鹵族離子時會發生SCC，而在干燥環境下，不論氫壓如何都不會發生SCC。

黃啟恩^[25]提出氫致延遲斷裂是材料中的氫在應力誘導下向裂縫尖端處聚集，當裂縫尖端處的應力達到一定值後，該處的氫濃度達到臨界值時，氫助長了原有的裂縫擴展。隨著裂縫的擴展，應力集中區再移至新的裂縫尖端，氫易隨之在新的裂縫尖端聚集，進而使裂縫再次擴展。如此反復地循環，即出現了所謂的氫致延遲斷裂，產生氫致延遲斷裂有三個要素：

- 
- (1) 材料中有造成應力集中的各種缺陷，可能是材料中的非金屬物質、較弱的相界、焊接缺陷、疏鬆氣孔等，這些缺陷有些本身就是裂縫。
 - (2) 必須有外加應力，如果裂縫尖端的應力未達到一定值，氫也不可能導致材料破裂。
 - (3) 裂縫尖端的氫濃度必須達到臨界值。

1.2.6 金屬防蝕之方法

金屬防蝕的方法有許多種類，一般常見之作法多是在金屬表面塗上一層塗層，使鏽蝕因子與金屬隔絕而達到防蝕之目的。為達到上述目的，可使用電鍍、真空蒸鍍、化成皮膜、樹脂塗料、金屬熔射等方法，圖1-6為

近10年國內外人士於台灣申請金屬防蝕專利之比例，目前金屬防蝕技術以聚合物塗層為最大比例，而複合塗層隨著奈米科技與溶膠技術之進步，已有越來越多之專利案件申請。

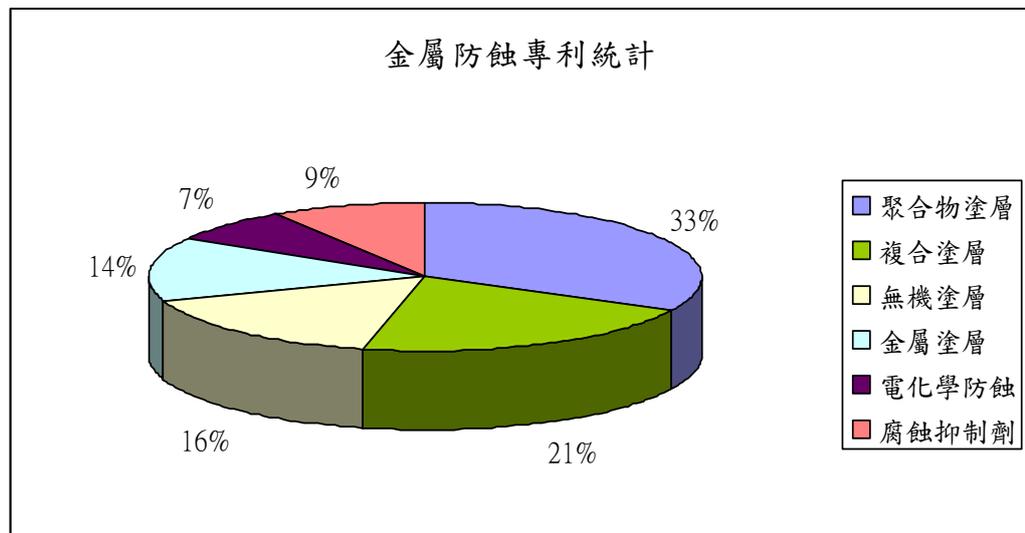


圖 1-6. 金屬防蝕專利申請比例

1.2.7 可攜式儲氫瓶裝置

目前運用在燃料電池車上的氫燃料是壓縮的氫氣，為了能提高氫氣的儲存量，因此朝向提高儲存壓力與降低系統重量等研究方向，故傳統的高壓鋼瓶已漸漸被複合式儲氫瓶取代^[26]。

輕質高壓儲氫容器之內襯使用鋁、鈦等金屬材料製作，之後分別向外再包覆抗剪切材質層、碳纖維增強層、耐衝擊玻璃纖維層、與聚氨酯和聚丙烯等材質形成之緩衝層。

吳信達/廖紹延等人論文^[27, 28]提出掌上型鋁合金氫氣瓶，為燃料電池之氣體燃料輸入裝置作設計，包括有用於填裝氣體燃料（如氫氣）的高壓

氣瓶，此高壓氣瓶具有一進氣口與一出氣口，進氣接頭具有一可控制通道開關的閥；另該出氣口則設有一出氣接頭，出氣接頭的輸出端設有一可供導管接通並可控制通道之開關與通道之流量大小的閥，因此可以調節氣體燃料的供應流量大小的效果，能夠有效提昇燃料電池的應用性能如圖1-7^[27]所示。



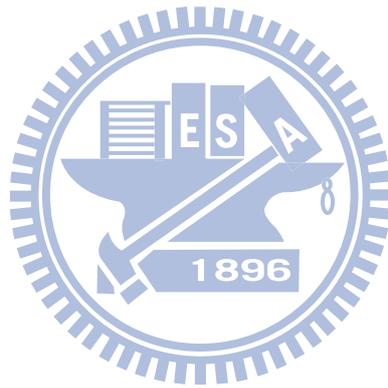
圖1-7 氫氣瓶示意圖^[27]

1.3 研究方法與目的

本研究主要之目的，在探討以7075-T6鋁合金為材料，製作出儲氫氣瓶之上蓋與下本體，採用鎢電極氣體金屬極電弧銲(TIG)將上蓋與下本體施以銲接，製作出可攜式鋁合金氫燃料電池儲氫氣瓶，並將水玻璃作為儲氫瓶內襯銲道防蝕保護塗層，液狀之水玻璃有著良好的流動性，藉由此特性塗覆至銲道表面使形成保護塗層，使得儲存氫氣時，能提昇銲道的耐氫腐蝕性。塗覆參數經田口分析獲得，再依據最佳之塗覆外觀、腐蝕損失重量、以及塗層滲透深度等，藉此獲得最適當之塗覆參數。

本研究目的包括下列方面：

- 1.研究最適當之水玻璃固化劑，以提昇塗層耐酸腐蝕性與滲透深度。
- 2.研究最適當之水玻璃固化處理方式，以獲得較佳之塗覆外觀。
- 3.研究水玻璃塗覆鉸道之最佳參數，使氣瓶在儲氫之使用環境下，可避免遭受氫腐蝕破壞。

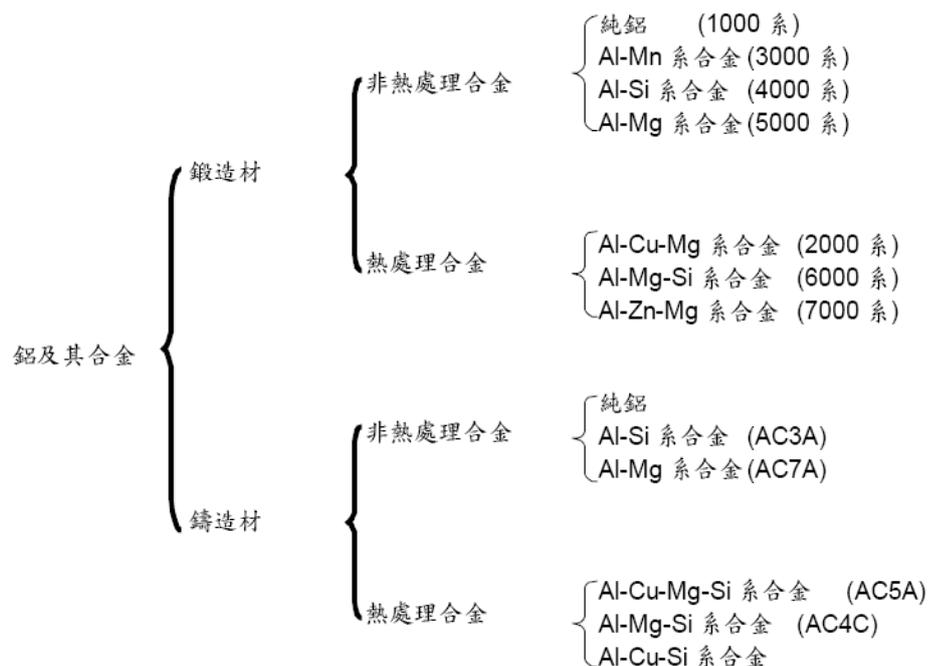


第二章 理論分析

2.1 鋁合金的分類

鋁合金依製造及成型方法的不同，分為鑄造用鋁合金(Casting Aluminum Alloys)及鍛造用鋁合金(Wrought Aluminum Alloys)兩大類如表2-1所示[12, 29]。又因強化機制的不同，鑄造用及鍛造用鋁合金再區分為熱處理型鋁合金(Heat-treatable Aluminum Alloys) 及非熱處理型鋁合金(Non-heat-treatable Aluminum Alloys)，而熱處理型鋁合金又分自然時效硬化鋁合金(Naturally Aged Aluminum Alloys)及人工時效硬化鋁合金(Artificially Aged Aluminum Alloys) [12]；而非熱處理型鋁合金是利用固溶強化(Solid Solution Hardening)、散佈強化(Dispersion Strengthening)和應變硬化(Strain Hardening)等機制來提高強度[30]。

表 2-1 鋁及其合金分類表[12, 29]



鍛造用鋁合金，依據美國鋁業協會(American Aluminum Association)制定命名法則可分為九大類，以四位數字編號來表示如表2-2^[8, 29]，並在末位數字後面加上加工或熱處理條件之代號^[31]，如表2-3^[32]所示，編號的第一位數字表示添加的主要合金元素。第二位數字為0 表示原來合金，其它數字即表示不純物規定或添加微量元素不同之改良合金。第三、四位數字表示不同化學成分之合金識別，但1XXX 系之第三、四位數字係表示純度，例如1050、1070 分別表示該鋁純度為99.5%、99.7%以上^[8,29,32]。

表 2-2 鍛造用鋁合金之編號^[8, 29]



編號	主要添加合金元素	熱處理	實例
1XXX	無(99.0%以上之純鋁)	無法時效硬化	1050
2XXX	銅	可以時效硬化	2024
3XXX	錳	無法時效硬化	3003
4XXX	矽	無法時效硬化	4032
5XXX	鎂	無法時效硬化	5056
6XXX	鎂加矽	可以時效硬化	6061
7XXX	鋅加鎂	可以時效硬化	7075
8XXX	其它元素 (如：鋰)		
9XXX	備用合金		

表 2-3 鋁合金加工與熱處理條件記號表^[32]

記號	意義
-F	表示製造狀態，未行熱處理或冷加工者。
-O	表示完全退火狀態(僅用於鍛造品)。
-H	表示加工硬化狀態。
-H1n	表示僅受應變硬化(Strain-Hardened)。
-H2n	表示加工應變硬化後部分退火者。
-H3n	表示應變加工硬化後再行安定化者。
	n=2 為 20% (1/4 硬質)。
	n=4 為 40%常溫加工 (1/2 硬質)。
	n=6 為 60%常溫加工 (3/4 硬質)。
	n=8 為 80%常溫加工 (硬質)。
	n=9 為 90%常溫加工 (特別硬質)。
-T	
-2	表示以熱處理使之安定化者。
-3	表示完全退火 (僅用於鑄造品)。
-4	表示固溶熱處理後常溫加工以增加強度。
-5	表示固溶熱處理後常溫時效至安定狀態。
-6	表示僅施人工時效者 (其前不施固溶熱處理)。
-7	表示固溶熱處理後人工時效。
-8	表示固溶熱處理後安定化者。
-9	表示固溶熱處理後常溫加工，之後人工時效。
-10	表示固溶熱處理後人工時效，之後常溫加工。
-W	表示人工時效後常溫加工。
	表示溶體化處理淬火 (Solution Treat) 後正在進行時效硬化者，後面常註記時間，如 W30 表淬火後 30 天。

美國鋁業協會(Aluminum Association)依添加的主元素，將鑄造用鋁合金分類以四位數字編號來表示，如XXX.X，其中第一位數字表主要合金元素，第二、三位數字表鋁的純度或合金記號，小數點後數字若為0則表示鑄件(castings)；若為1則表示鑄錠(ingots)，若為改良型合金(modification of the original alloy)，則在數字前面加一英文字母。例如B355係A355之改良型合金。美國鋁業協會規範鑄造用鋁合金分類為七種，其分類表示如下表2-4^[33]所示：

表 2-4 鑄造用鋁合金編號^[33]

編號	主要添加合金元素	熱處理	實例
1XX.X	無(99%以上之純鋁)	無法時效硬化	112
2XX.X	銅	可以時效硬化	A206
3XX.X	矽加銅	可以時效硬化	333
4XX.X	矽	無法時效硬化	413
5XX.X	鎂	無法時效硬化	505
6XX.X	尚未使用		
7XX.X	鋅	可以時效硬化	A750
8XX.X	錫	可以時效硬化	850
9XX.X	其他元素		

2.2 7075 鋁合金介紹

7075 鋁合金發展於1943年，主要添加的合金含量為：5.6% 鋅、2.5% 鎂、1.6% 銅、0.3% 鉻，屬於熱處理型鍛造用鋁合金，其強度在鋁合金中屬於高強度等級，其強度主要來自固溶處理與淬火以及人工時效處理，經過處理之後，合金會產生穩定的 $MgZn_2$ 、 $Mg_3Zn_3Al_2$ 等析出物，因而強化此鋁合金，其規範成分如表2-5^[34]所示，係屬於鋁-鋅-鎂-銅系之鋁合金，目前廣泛應用於航空及軍事工業材料的高強度鋁合金，其機械性質如表2-6^[35]所示。

表2-5 7075 鋁合金之規範成份^[34]

元素含量	鋅	鎂	銅	鐵	矽	錳	鉻	鈦	其它
Wt. %	5.1~6.1	2.1~2.9	1.2~2.0	<0.5	<0.4	0.3	0.18~0.28	0.20	0.15

表 2-6 7075 鋁合金的機械性質 [35]

性質 材料	Tensile strength MPa (Ksi)	Yield strength MPa (Ksi)	Elongation in 50mm, %	Hardness HB	Shear strength MPa (Ksi)	Fatigue limit MPa (Ksi)
7075-T6	570(82.7)	505(73.3)	11	150	330(47.9)	160(23.2)

在7075 鋁合金的時效過程中，由過飽和的固溶體，逐漸隨時效而析出平衡相 η ($MgZn_2$)，過程為：過飽和固溶體 \rightarrow G.P.Zone $\rightarrow\eta_1$ (介穩相) $\rightarrow\eta$ 。由 Thomas、Embury 和 Nicholson 的研究指出 G.P.Zone 為圓盤狀、FCC 結構，而介穩相 η_1 沿 $\{111\}$ 基地平面形成薄板狀(Plate)析出物； η 平衡相有兩種型態，分別為板條狀(Lath-Like)與針狀(Needle)，沿著基地 $\langle 110 \rangle$ 方向成長之六方晶系結構。此外，存在7075 鋁合金中的相除了 $MgZn_2$ 之外，還有 Al_7Cu_2Fe 、 Mg_2Si 和 E-Phase(Al_2Mg_2Cr)及 S-Phase(Al_2CuMg)，並且當冷速過慢或時效溫度太高時($T > 190^\circ C$)，會產生 T-Phase($Al_2Mg_3Zn_3$)的立方結構。

依據7075 鋁合金的時效析出過程研究 [36]認為：鋁-鋅-鎂-(銅)系之鋁合金主要靠鋅及鎂藉由淬火殘留的空孔聚集而達成時效析出；其中鎂與空孔的鍵能較鋅強，且鎂擴散速率較慢，故為 G.P.Zone 成長的控制因素；因此 G.P.Zone 的形成與成長控制在鎂-空孔與鎂-鋅-空孔的移動上。

2.3 GTAW(Gas Tungsten Arc Welding)銲接法

2.3.1 TIG(Tungsten Inert Gas Arc Welding)銲接原理

TIG依美國銲接協會(AWS)之規格係稱為GTAW，其正式之中文名稱為氣體鎢極電弧銲接法，此銲接法屬非消耗式電極之銲接，鎢電極與金屬母材間產生電弧來熔接金屬，電弧之溫度可達3000–6000°C，因此電弧的熱量可熔接金屬。另外銲槍供給氬、氦惰性(圖2-1 [37])保護氣體來保護熔融狀之銲道，使其不被氧化，待凝固後即形成高品質之銲道。TIG適用於手銲及自動銲接，可進行連續銲接銲、間歇銲及點銲。由於此屬非消耗式電極所以時可視需求加添或不加添熔填金屬。

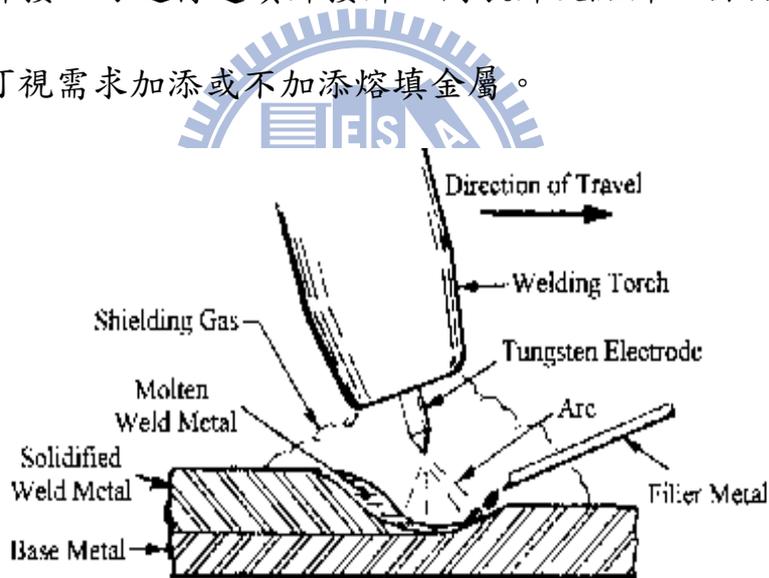


圖 2-1 GTAW 銲槍示意圖[37]

2.3.2 TIG 銲接特性

一、TIG銲接之主要優點如下[38]:

- 1.電弧熱限於接頭局部之小面積，變形量與應力減少，故其熱力限於氣罩下，增加銲接速度，減少火星飛濺物而提高銲接效率，同時更適於薄材

之銲接。

- 2.適合銲接抗腐蝕性及其它難銲接之材料，例如鎂、鋁或是不銹鋼等。可銲但需特殊程序之金屬，含鋼及其他鍍有鉛、鋅、錫、鎳或鋁之金屬。唯有鉛與鋅極易氣化不易銲接。
- 3.不需使用銲劑，於是無銲劑之流動，可清楚的看到熔池，且銲後不需清潔處理，氧化與氮化甚少，抗銹性與延性特佳，優於其它銲法。
- 4.熔填金屬控制單純，銲道的寬窄與高低均可由銲線之填入量及鎗頭操作速率加以控制，以達最經濟之銲線消耗量，節省銲接成本。
- 5.熱輸入量控制容易，且可不添加填料，對薄材料之銲接特別方便。
- 6.使難施銲之金屬易於銲接，尤其對鋁與鋁合金。
- 7.銲件品質優良、銲道美觀且滲透性佳，且煙霧少，銲接環境良好。

二、TIG 銲接之缺點

- 1.銲接及堆積速率慢，對較厚斷面的銲接需額外加工開槽，費時且昂貴。
- 2.電極容易沾上熔池的金屬而更換費時。
- 3.填料方式及某些位置之銲接自動化不易進行。

2.4 金屬防蝕

金屬材料發生腐蝕主要原因是受到化學或電化學之作用，而導致其性質退化之現象。防止腐蝕最正確的方式是藉由瞭解腐蝕機構與腐蝕的成

因，再找出適當的防蝕方法。如前所述，發生腐蝕的主要原因包括化學及電化學作用，如果能阻止或抑制腐蝕的發生，選用適當的耐蝕材料，或是將金屬表面和腐蝕環境隔開，是最簡單且有效的方法^[39]。

2.4.1 金屬防蝕方式

而金屬的防蝕方式可分為三大類，但主要是利用環境隔離防蝕與電化學防蝕兩大類，其細分如下圖2-2^[40]所示：

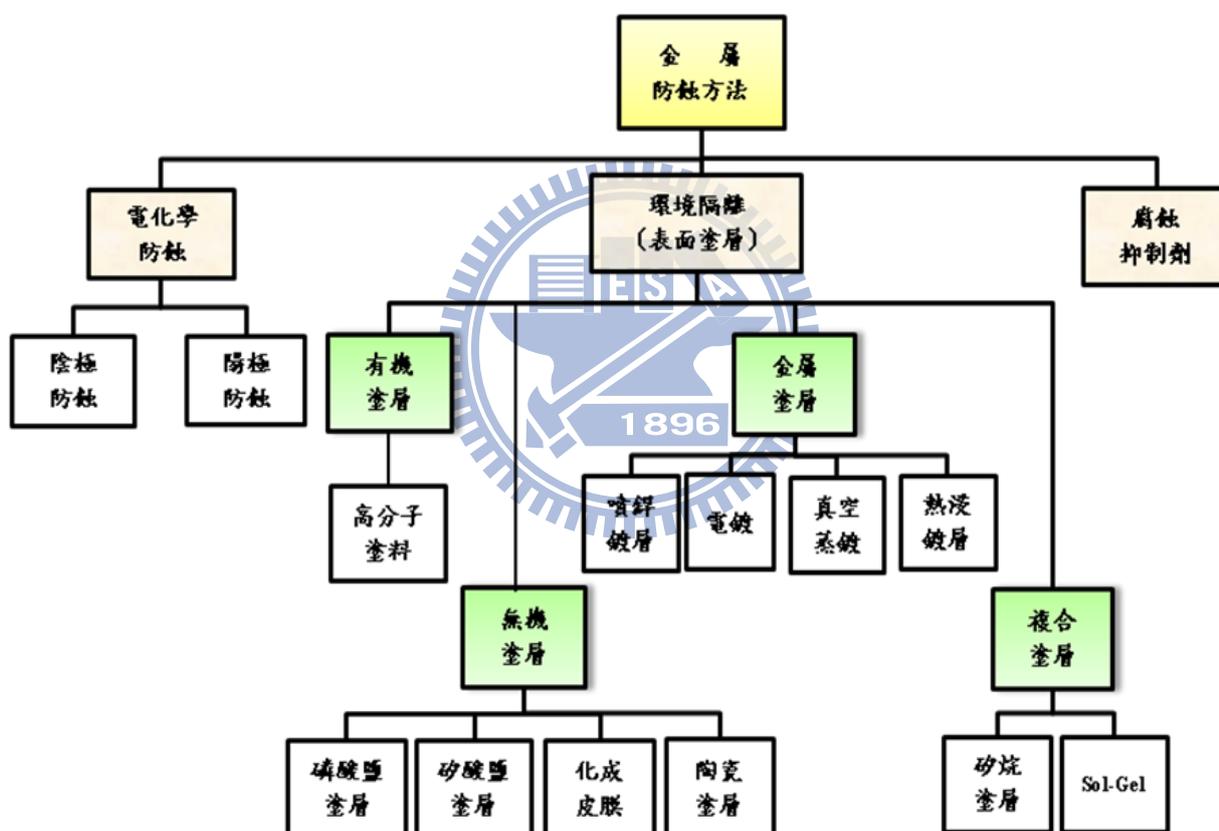


圖2-2 金屬防蝕方法^[40]

一、環境隔離防蝕

可利用有機塗層或無機塗層、塗裝、耐蝕金屬包覆等方式，達到以塗層或耐蝕金屬來遮斷金屬材料與環境接觸。然而最簡單普遍的方法是塗

覆(裝)防蝕，塗覆防蝕簡單的說就是利用化學或機械方法將一層保護物放置於材料與腐蝕環境之間，以保護材料免受於腐蝕，從另一方面來看，塗覆物的保護作用是由下列各種作用所達成：

- (1) 「防止」塗覆下物質與腐蝕環境接觸。
- (2) 「限制」塗覆下物質與腐蝕環境接觸。
- (3) 「生成抑制性物質」保護塗覆下物質不受腐蝕環境侵襲。
- (4) 「產生電流」保護塗覆下物質。

而塗覆的效果與介入腐蝕環境與受塗覆物質間之程度和減少腐蝕環境之侵襲程度有關。主要的保護物種類很多，大致上可分為金屬塗覆物、無機物質塗覆物、有機物質塗料等，就無機塗覆物質而言有多種，包括有水泥、陶瓷、玻璃、矽和矽酸鹽等，可阻止金屬材料表面形成之局部電池之存在，抑制電化學反應之進行，進而保護材料表面不受腐蝕反應^[41]。

二、電化學防蝕

(1) 陰極防蝕

所謂陰極防蝕是藉由外加電流使陰極極化，超過腐蝕電位到達陽極的開路電位，兩電極保持相同的電位，則陽極不再發生腐蝕，為陰極防蝕的基本原理。此種防蝕通常適用在兩種金屬，且須兩者的開路電位相差頗大

^[42]。

(2) 陽極防蝕

陽極防蝕技術係利用外加陽極電流，使欲被保護的金屬物作為陽極，使其表面生成一層緻密的鈍化層，因而降低金屬物件的腐蝕速率。陽極防蝕所需外加的電流較陰極防蝕小，多應用在極端腐蝕性的環境中，例如硫酸之貯存鋼槽^[43]。

三、防蝕抑制劑

藉由在金屬表面形成鈍化膜，或降低活化態腐蝕反應之電流，而達到防蝕目的。通常用於均勻腐蝕，亦對局部腐蝕有效。但使用防蝕劑必須超過其臨界濃度，方可達防蝕功能^[42]。

2.5 水玻璃之簡介

水玻璃是一種水溶性矽酸鹽，非單一化合物，由不同比例的鹼金屬氧化物和二氧化矽組成，化學式以 $m_2O \cdot nSiO_2$ 表示，其中m代表鹼金屬氧化物，n代表二氧化矽與鹼金屬氧化物分子量的比值，稱為水玻璃的模數，

$$n=1.032 \cdot SiO_2 / Na_2O$$

模數越大，則水玻璃的黏度越大、耐酸以及耐熱性越高，但黏結性會越差且黏度大也越難施工^[44]，故常用水玻璃的模數為2.6~3.0之間。最常使用的水玻璃是矽酸鈉水玻璃($Na_2O \cdot SiO_2$)與矽酸鉀水玻璃($K_2O \cdot SiO_2$)等，其外觀是無色、無味、透明的黏稠狀液體，具有良好的黏結性能、不燃燒、耐熱、耐蝕性能、易溶於水、資源豐富、對環境無危害。

矽酸鈉水玻璃生產方法分為乾法與濕法兩種^[45]，乾法生產方式以純鹼和石英砂或是硫酸鈉與石英砂為原料的生產方式，濕法生產是以石英砂和氫氧化鈉水溶液為原料的生產方式如圖2-3^[46]所示。

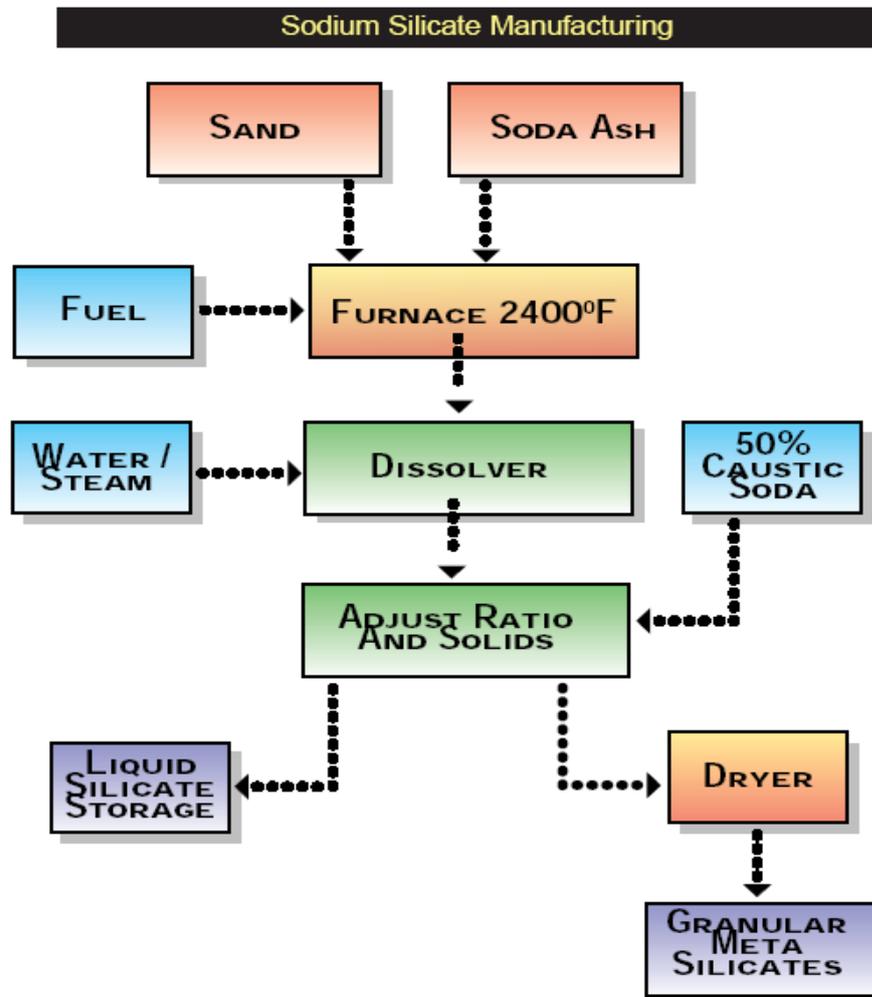


圖2-3 水玻璃之製造流程圖^[46]

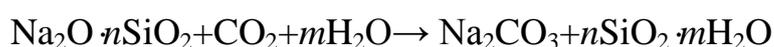
2.5.1 水玻璃之應用

水玻璃不論是粉末狀或是液狀均有廣泛之用途，一般使用於建築業、塗料業、鑄造業、紡織業、造紙工業、陶瓷業等，在建築業將水玻璃溶液噴塗在混泥土表面，可阻止水分蒸發，保持水泥凝結硬化過程中所需之水

分不減少的作用，由於水玻璃中鹼金屬矽酸鹽與水泥製品中的鈣、鋁氧化物及其水合物發生化學反應，進而增強混凝土強度。塗料業將水玻璃作為塗料的基料使用，用來提昇塗料的耐候性與抗風化性；與無機類基料有牢固的黏結力，具有防黴性、防蟲效果、膜層硬度高、吸附塵埃較少等優點[47]。鑄造業利用水玻璃作為鑄模固化劑，因其無色、無毒、價格低廉，是環保的綠色鑄造固化劑。另外水玻璃也用作重金屬污泥固化處理時的添加劑，粉末狀矽酸鈉可用於製造合成清潔劑；溶液狀可做為接合劑及清洗金屬之溶液[48]。

2.5.2 水玻璃的固化方式

水玻璃屬於氣硬性膠凝材料，在常溫乾燥過程中與空氣的 CO_2 反應，生成 SiO_2 凝膠或稱為矽酸凝膠，凝膠脫水轉變成 SiO_2 而自然硬化，其化學反應如下：



由於空氣中的 CO_2 含量極少，所以上述反應極為緩慢，因此水玻璃在使用時常需加入固化劑，以加快其硬化速度[49]。矽酸鈉水玻璃由於鈉離子可以游離而進入溶液，因此自然乾燥後的水玻璃可溶於水，使得耐水性不良成為水玻璃作為黏結劑及塗料的最大缺點。為克服此缺點研究者發展出鈉水玻璃固化技術；分為兩大類，一類是加熱固化，另一類是固化劑固化。

一· 加熱固化

常溫下塗膜中的水分蒸發，水玻璃中的矽酸陰離子聚集成膜， Na^+ 無規則地分佈在塗膜中，塗膜中存在較多的 Si-OH 鍵，遇水易溶解使塗膜破壞，當溫度升高時，鈉水玻璃的水分大量蒸發，而且 Si-OH 鍵之間相互脫水結合，形成 Si-O-Si 鍵，這是耐水性極好的三維結構的塗膜。 Na^+ 處於三維結構膜的封閉狀態中，遇水不溶。固化溫度升至 200°C 以上，即可得到耐水性極好的塗膜，但加熱固化方式只能局限於小面積塗膜的處理^[44]。

二· 固化劑固化

很多物質可使鈉水玻璃固化，這些物質稱為固化劑或硬化劑，可分為五類^[44]。



(1) 氟矽化物

使用氟矽酸鈉作為固化劑，其水溶液為弱酸性($\text{Ph}=3$)，和水玻璃水解出的鹼發生反應，使水玻璃的水解向生成矽酸溶膠的方向進行，改性後的塗膜耐水性很好其反應可用下式表示：



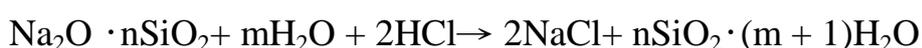
(2) 縮合磷酸鹽

使用縮合磷酸鹽作固化劑，多數為磷酸鋁、磷酸鋅和磷酸鎂的縮合物，縮合程度、固化溫度各不相同，常溫下以三聚磷酸鋁使用最為普

遍，使用前混合均勻，限制在一定時間內用完。縮合磷酸鋁呈弱酸性，水解放出的質子使水玻璃凝膠化，生成矽酸溶膠。釋放出質子後的縮合磷酸鋁與水玻璃中的 Na^+ 生成難溶於水的複鹽，使 Na^+ 被固定。塗膜的耐水性取決於磷酸鋁的縮合度，縮合度又與配料比和烘燒溫度有關，一般配料比： $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{HPO}_4=1 : 1.5 \sim 3$ ，烘燒溫度為 $500 \sim 700^\circ\text{C}$ ，烘燒時間為 $8 \sim 12$ 小時。此種塗料耐水性雖好，但施工性差，兩者一旦混合，就必須在短時間內用完。

(3) 無機酸

從理論上來說，凡是能提供 H^+ ，並能夠保證一定的 H^+ 濃度的酸均能對鈉水玻璃進行固化處理，如鹽酸、硫酸、硝酸、磷酸、醋酸。從價格和來源等各方面綜合考慮，使用最多的是硫酸和鹽酸。酸和鈉水玻璃發生反應生成矽酸溶膠，以鹽酸為例反應式如下：



在水玻璃改性過程中，使用的酸量越多，生成的矽酸溶膠濃度越大，耐水性越好。但矽酸溶膠濃度過大，存放時間變短、塗料不穩定。因此酸改性一般用在耐水性要求不高的塗料較多。

(4) 金屬氧化物和可溶性的金屬鹽

金屬氧化物有氧化鋅、氧化鎂、氧化鈣等。可溶性的金屬鹽為鋅、鈣、鎂、鋁等多價金屬的碳酸鹽、硫酸鹽和氯化物。這類固化劑與鈉水玻

璃反應，除生成矽酸溶膠外，還生成一種不溶於水的白色膠狀沉澱。這類沉澱不但懸浮性好還具有一定的遮蓋能力與耐水性。

(5) 有機化合物

乙二醛，乙二醇二醋酸纖維素可在水玻璃中離解出有機酸，使鈉水玻璃膠化，這些有機物具有對水玻璃中的 Na^+ 有較好的固定作用。這方面的固化技術正在開發研究之中。

故以水玻璃為基料的材質，必須加入一定的固化劑來改善其耐水性和固化性能，而理想的固化劑應具有以下特點：

- (1) 產品無毒或低毒性，生產過程無污染。
- (2) 固化速度適中，不出現過早凝結或不凝結之現象。

2.5.3 水玻璃在防蝕工程上之應用

將熱鍍鋅鋼板磷化後，再用水玻璃溶液進行封閉後處理，鋼板表面磷酸鋅晶體間的孔隙被含 Si、P、Zn 的新膜填補，形成了連續完整的複合膜，進一步提高磷化膜的耐蝕性^[50, 51]。

在國外，使用水玻璃作為自來水管內壁(carbon steel pipes)的防蝕技術已超過 70 年的歷史，加入約 5ppm 的水玻璃於自來水中，可有效降低水管內壁的腐蝕速率。水玻璃也使用在自來水水質的 pH 值調整，以及運用在改善紅水(red water)問題^[52]。

2.6 氫氣的儲存方式

目前儲氫技術有物理與化學兩大類，物理儲氫方法主要有高壓氫氣儲存、液態氫儲存、吸附儲氫、玻璃微球儲存等方式。化學儲氫方法主要有金屬氫化物儲存、化學氫化物儲存等。美國能源總署對氫能源替代目前車用燃油訂定了發展目標，主要目標包含儲氫系統單位重量的儲氫量（wt.%）、儲氫系統單位體積的儲氫量（kg/L）、充氫/放氫速率與操作溫度等，但目前儲氫技術面臨到發展瓶頸，近期在單位重量的儲氫量，以及單位體積的儲氫量都往下做了修正，以符合現今國際發展現況，以下對主要儲氫方法分別作說明。

(一)高壓氫氣儲存

高壓儲氫是最普遍而直接的儲氫方式，可在常溫下使用，具有罐體結構簡單、充裝速度快等優點，因此實際運用在燃料電池汽車上，為了提高氫氣的儲存量，研究方向主要針對提高儲存壓力與降低系統重量。多數的高壓氫氣儲存在高壓鋼瓶內，為了有效減輕系統之重量，也採用鍍鋁聚脂囊作為襯墊取代傳統金屬襯墊，與全周纏繞碳纖維強化塑膠（CFRP）作補強。一般車用之壓縮氣體裝填容器，可分類為鋼製、鋼製內襯配合玻璃纖維強化塑膠補強、鋁製內襯配合碳纖維強化塑膠補強、高密度聚乙烯內襯配合碳纖維強化塑膠補強等〔26〕。

單位體積氫能密度不佳，為目前高壓儲存方法的缺點，使得一般轎車

必須犧牲行李箱或是乘坐空間，但仍可使用於某些大型的運輸車輛，例如公車、遊覽車等，因為這些車輛仍有空間可擺放大型儲氫槽〔26〕。

(二)液態氫儲存

液態氫儲存在一大氣壓下，需冷卻至氫的沸點 -253°C ，把溫度降低所需能量需要消耗氫本身所具有燃燒熱的40%，具有儲存效率高、能量密度大與儲存成本高的特點，另外液態氫儲存容器必須使用超低溫用的特殊容器，因氫的蒸發潛熱極小，如果容器絕熱性不佳的話容易導致較高的蒸發損失，這將提高氫燃料成本並降低低溫冷卻的整體能源效率，因此只適用於大規模高密度的氫儲存〔26〕。

(三)金屬氫化物儲存

其原理是利用金屬和氫反應生成金屬氫化物而將氫儲存與固定，基於反應可逆性，透過加熱與減壓釋放氫氣，此技術之優點是儲氫容量大成本低，缺點是儲氫合金易粉化，經過多次儲氫與放氫循環，儲放性能明顯下降，且需要搭配熱交換設備〔53〕。

(四)吸附儲氫

吸附儲氫利用材料本身的多孔性，以及與氫氣分子間的吸引力來達到聚集氫氣分子的目的，常見的吸附材料大都是碳基材料，如活性碳與奈米碳管等，因奈米碳管材料中獨特的晶格排裂結構，遠超過傳統儲氫方法之儲氫量，因此奈米碳管儲氫是目前熱門之研究，但以其作為商業

化的儲氫材料技術仍未成熟，且價格昂貴，因此仍有待更深入的研究

[54]。

2.6.1 儲氫罐的安全法規

為了安全性之考量，國際上訂定了相當多之規範，如：DOT-CFFC、97/23/EC 等等，來界定其測試之標準，其中規定較為嚴苛的首推DOT-CFFC規範。根據DOT-CFFC 測試規範之規定，對於一合格的壓力容器需通過：水壓爆破、落擊、室溫壓力循環、環境循環、熱循環、槍擊及燃燒等七項測試，針對高壓鋼瓶檢查基準如表2-7 [28]。



表2-7 無縫鋁合金複合材料、鋼製高壓鋼瓶檢查基準 [28]

檢查項目	檢查方法	檢查要領	判定基準	處理要點
外表檢查 測漏	目視或儀器測漏	以發泡劑如肥皂水檢查開關閥是否有漏，檢查部位包括出口，安全栓螺，以及鋼瓶出口處	以不冒泡(沒有氣泡發生)為合格	有漏則處理之或報廢
內部檢查	目視	拆下開關閥，以光纖燈伸入瓶內，檢查內部是否有裂痕，腐蝕，生鏽，疊層及其它異常	鋼瓶內以無傷痕或異常為合格，若鋼瓶內面有薄層生鏽，則以不鏽鋼刷除鏽	不合格之鋼瓶應予報廢
頸環檢查	目視手動	頸環是否固定良好	頸環必須固定良好沒有鬆動	頸環若有異常，例如絲口不良或有龜裂者應予修理，若不修好則予報廢
開關閥	目視	拆下開關閥，檢查鋼瓶出口螺紋是否完好	檢查開關閥是否有漏，心杆不正或磨圓，出口螺紋是否損傷	開關閥沒有異常者為合格，若有損傷則應予修理，否則要換新
水壓試驗	水槽式	DOT 49 CFR 173 規定 *水壓(耐壓)試驗壓力：最大灌充壓力的5/3倍。 *永久膨脹率：永久膨脹量/全膨脹量 永久膨脹率(鋼瓶)以10%以下為合格 永久膨脹率(複合材料)以5%以下為合格 *試驗時機：複合材料鋼瓶製造年份在15年內，每隔3年一次。鐵、合金鋼瓶，每隔5年一次。 *試驗方法：水槽式。 *DOT每二年會修正檢驗基準。		

第三章 實驗方法與設備

3.1 實驗流程

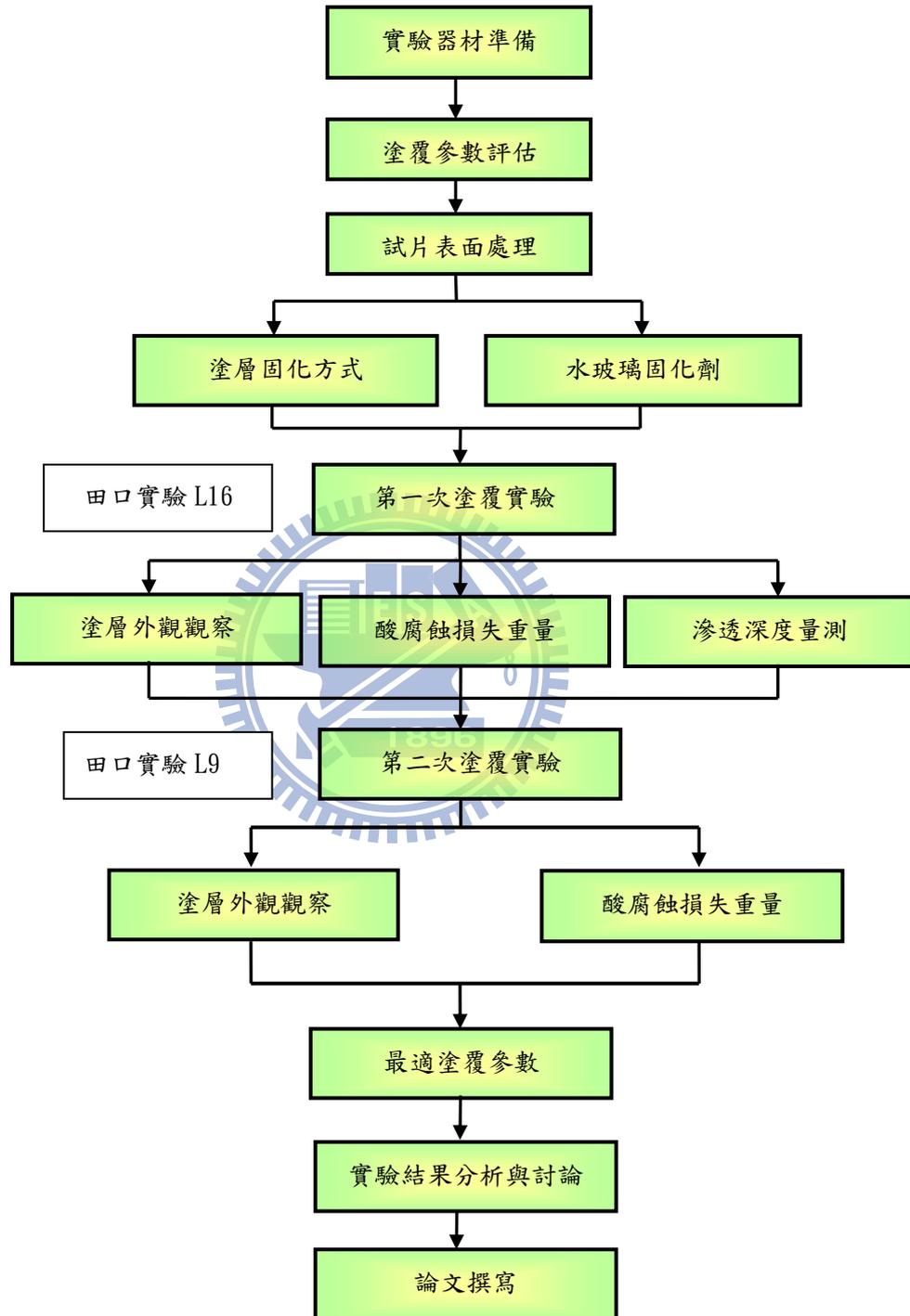


圖 3-1 實驗流程圖

3.2 塗覆試片之準備

本研究採用 7075-T6 鋁合金作為被塗覆的基材，其主要合金元素為鋅及鎂，強度在鋁合金中屬高強度等級，其規範成份如表 3-1 [34] 所示，試片尺寸為 15mm×10mm×3mm，塗覆製作前，先使用#150 號之砂紙研磨除去試片表面的氧化層，再分別依序使用丙酮與酒精清洗清潔，最後使用吹風機吹乾或自然乾燥，始可塗覆塗層於試片表面與模擬鉸道熱裂縫試片如圖 3-2 所示。

表 3-1 7075 鋁合金規範成分表 [34]

元素	鋅	鎂	銅	鐵	矽	錳	鉻	鈦	其它
Wt %	5.1~6.1	2.1~2.9	1.2~2.0	<0.5	<0.4	0.3	0.18~0.28	0.20	0.15



圖 3-2 試片外觀

3.3 試片塗覆方法

將實驗中之水玻璃溶液或是添加固化劑混合調配之水玻璃，使用#4 號扁平水彩筆將攪拌均勻之溶液，塗覆於經表面處理與丙酮與酒精清潔後之鋁合金試片表面如圖 3-3 所示。塗覆塗層後之試片，須等待表面塗

層自然乾燥或使用吹風機乾燥後，始可再塗覆第二層以上之塗層於基材上，反覆此步驟即可獲得平整與較厚的塗層。



(a) 量筒、燒杯、酒精燈、碼錶、水彩筆、夾子



(b) 滑石粉、氧化鎂



(c) 丙酮與酒精

圖 3-3 固化劑配製工具與清洗用溶劑

3.4 實驗用水玻璃

本研究是以水玻璃作為 7075-T6 鋁合金鐳道表面防蝕的塗層，所用之鈉水玻璃溶液為榮祥工業股份有限公司所提供，其規格成份如表 3-2 所示，為建築、營造工程界專用三號水玻璃，使用此規格之產品作為混凝土灌漿、止水之用途如圖 3-4 所示。

表 3-2 鈉水玻璃之規格成份表(3 號)

號數	外觀	比重(15°C Be)	SiO ₂ %	Na ₂ O%	Fe%
3 號	黏稠無色	40 以上	28~30	9~10	0.02 以下



圖 3-4 鈉水玻璃外觀(3 號)

3.5 水玻璃之固化劑

由文獻中得知水玻璃需添加固化劑來提昇本身耐蝕性與耐水性，固化劑種類有縮合磷酸類、氟矽酸鈉、金屬氧化物、矽酸鹽類、酸類等，而理想的固化劑應具備產品無毒或低毒性、生產過程無污染、固化速度適中之特性。而氟矽化類有毒性，因此本實驗採用滑石粉、氧化鎂等 2 種作為實驗中水玻璃添加用之固化劑如表 3-3，其粉末粒徑量測使用之粒徑分析儀如圖 3-5 所示。

固化劑與水玻璃溶液混合比例為，每 15 ml 之水玻璃混合 2.5 克之固化劑；其固化劑重量是以微量天平秤重如圖 3-6 所示，將兩者加入燒杯後混合並攪拌均勻，用水彩筆沾附塗覆於鋁合金表面。

表 3-3 實驗用水玻璃固化劑

固化劑名稱	製造商	粉末粒徑	等級
滑石粉 (Talc Power)	HERNG,JANG	1.45 μm	試藥級
氧化鎂 (Magnesium Oxide)	小島化學藥品株式會社	0.75 μm	試藥級



圖 3-5 粒徑分析儀器
BIC 90 Plus



圖 3-6 實驗用微量天平

3.6 水玻璃塗層固化方式

本實驗塗覆至所需塗層厚度後，再進行塗層固化加工，目的使水玻璃中之鈉離子於腐蝕浸泡試驗溶液中不易溶解，進而增加塗層對鋁合金表面的防蝕保護能力，其塗層固化方式分別為(1)酒精燈燒烤固化；(2)烤箱烘烤 1hr 固化；(3) 烤箱烘烤 2hr 固化；(4) 烤箱烘烤 3hr 固化等四種方式，其烘烤溫度分別為(1)無烘烤；(2) 90°C；(3)100°C ；(4)110°C 等四種條件。

3.7 最適塗覆參數之選擇

實驗首要目的在找出 7075-T6 鋁合金之最適塗覆參數，經由田口實驗分析法來獲得，參數包含固化劑、塗層固化方式、塗層厚度、烘烤溫度，最適參數的選定以表面外觀狀況、酸腐蝕重量損失、塗層滲透深度來評估。

塗覆參數找尋步驟如下：

一．水玻璃溶液試塗覆

Step1.事先以水玻璃塗覆於鋁合金試片表面，觀察其塗覆性。

Step2.觀察塗覆完成乾燥 12hr 後之試片表面狀況，有無平整或龜裂之狀況。

Step3.將經過自然乾燥 24hr 後之試片進行浸泡試驗，觀察其耐腐蝕性。

Step4.將塗覆參數因子作適當修正。

二． 田口實驗分析法

Step5. 決定塗覆因子及水準，本實驗第一階段以 4 個控制因子、4 個水準，並選擇 $L_{16}(4^4)$ 表來作參數分析，如表 3-4 所示，其實驗計劃要因配置如表 3-5 所示，而實驗參數配置如表 3-6 所示。

Step6. 第二階段實驗再依照較佳參數以 4 控制因素、3 個水準，選擇 $L_9(3^4)$ 直交表進行塗覆確認。

Step7. 獲得實驗數據並求得 S/N 比。

Step8. 獲得塗覆之最佳參數。

表 3-4 $L_{16}(4^4)$ 直交表的實驗配置



Expt. NO.	Column			
	A	B	C	D
1	1	1	1	1
2	1	2	2	2
3	1	3	3	3
4	1	4	4	4
5	2	1	2	3
6	2	2	1	4
7	2	3	4	1
8	2	4	3	2
9	3	1	3	4
10	3	2	4	3
11	3	3	1	2
12	3	4	2	1
13	4	1	4	2
14	4	2	3	1
15	4	3	2	4
16	4	4	1	3

表 3-5 L16(4⁴) 實驗計劃要因配置表

水準 因子	水準 1	水準 2	水準 3	水準 4
固化劑	氧化鎂	滑石粉	水/水玻璃 (20/80)	水玻璃
固化方式	酒精燈燒烤	烤箱烘烤 1hr	烤箱烘烤 2hr	烤箱烘烤 3hr
塗層厚度	0.1mm	0.15mm	0.2mm	0.25mm
烘烤溫度	None	90°C	100°C	110°C

表3-6 L16(4⁴)實驗參數表

因子 試片 編號	固化劑	固化方式	塗層厚度 (mm)	烘烤溫度 (°C)
1	氧化鎂	酒精燈燒烤	0.1	None
2	氧化鎂	烤箱烘烤 1hr	0.15	90
3	氧化鎂	烤箱烘烤 2hr	0.2	100
4	氧化鎂	烤箱烘烤 3hr	0.25	110
5	滑石粉	酒精燈燒烤	0.15	None
6	滑石粉	烤箱烘烤 1hr	0.1	110
7	滑石粉	烤箱烘烤 2hr	0.25	100
8	滑石粉	烤箱烘烤 3hr	0.2	90
9	水/水玻璃 (20/80)	酒精燈燒烤	0.2	None
10	水/:水玻璃 (20/80)	烤箱烘烤 1hr	0.25	100
11	水/水玻璃 (20/80)	烤箱烘烤 2hr	0.1	90
12	水/水玻璃 (20/80)	烤箱烘烤 3hr	0.15	110
13	水玻璃	酒精燈燒烤	0.25	None

表3-6 L16(4⁴)實驗參數表(續)

因子 試片 編號	固化劑	固化方式	塗層厚度 (mm)	烘烤溫度 (°C)
14	水玻璃	烤箱烘烤 1hr	0.2	90
15	水玻璃	烤箱烘烤 2hr	0.15	110
16	水玻璃	烤箱烘烤 3hr	0.1	100

3.8 塗層表面外觀觀察

試片塗層之表面外觀品質狀況以肉眼來觀察，在試片塗覆完成後，經過自然乾燥 12 小時，觀察其表面平整性、有無氣孔、龜裂、膜厚不均之現象發生。



3.9 塗層滲透能力觀察

本研究主要係以塗層填入裂縫深度做為滲透性之評估指標，其鐸道微裂縫形狀之示意圖如圖3-7所示，滲透深度是由鋁合金基材表面量測至塗層滲透最深處。為研究比較不同固化劑參數對塗層滲透深度之影響，以獲得最佳之塗覆條件，製作實驗用滲透深度試片如圖3-2所示，並將試片之間隙量控制在0.15mm之寬度，以確保不同參數條件之塗層皆在相同之裂縫寬度及深度下實驗。實驗時於試片之間隙處以4號水彩筆進行塗覆動作，待塗層乾燥後再將試片撥開成左右2片如圖3-8所示，黏合區為金屬膠接合處，非量測滲透深度區域，而本研究所使用之金屬黏膠為快乾型黏著劑如圖3-9

所示。接著使用非接觸式光學量測儀器如圖3-10所示，由試片塗覆區表面作為量測基準面，以32之倍率之進行塗層滲透深度量測。

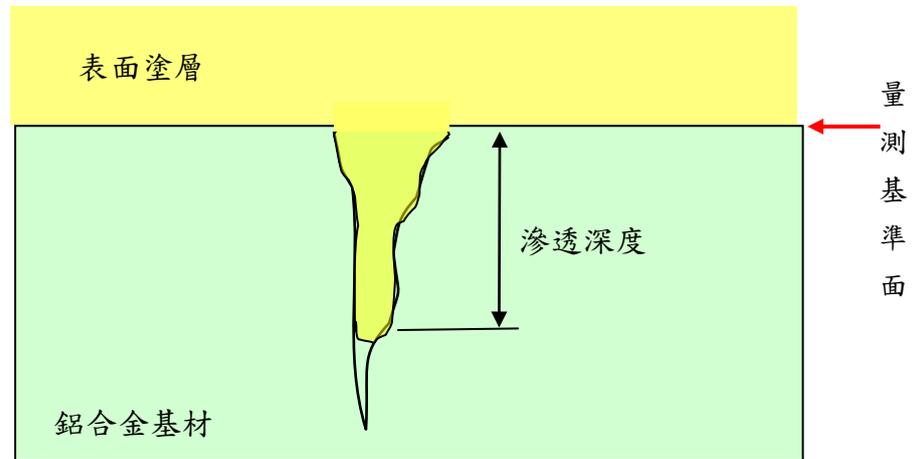


圖3-7 塗層滲透至微裂縫示意圖

	左側	右側
滲透深度試片	<p>(A)</p>	<p>(B)</p>
	32X	32X
非接觸式光學量測儀器畫面	<p>(C)</p>	<p>(D)</p>
註(1) “+”為滲透深度最深處。 (2) “...”為滲透深度量測基準面。		

圖3-8 塗層滲透深度試片量測



圖3-9 金屬黏合膠



圖3-10 塗層滲透深度量測設備
Mitutoyo/QV-302PRO

3.10 腐蝕損失重量試驗

為研究塗層在儲氫氣瓶內部之耐蝕性，故以室溫下浸泡硫酸溶液模擬儲氫氣瓶內之使用環境。其測試方式為，以98%硫酸液加水調製出10%濃度的硫酸液，將已經塗覆處理完成之試片置入硫酸液中浸泡5hr，於5hr後將試片取出用水沖洗乾淨後自然乾燥，再將乾燥後試片以微量天秤稱重，並計算腐蝕前後之損失重量，以判定各塗覆參數防蝕性能優劣。

第四章 結果與討論

4.1 儲氫氣瓶銲接製作

本研究氣瓶之銲接設計分別為氣瓶上下本體的製作，將儲氫氣瓶分為上蓋與氣瓶罐體兩部分進行接合如圖4-1，氣瓶銲接參數設定如表4-1所示，並進行氣瓶全周TIG填料不開槽銲接如圖4-2所示。

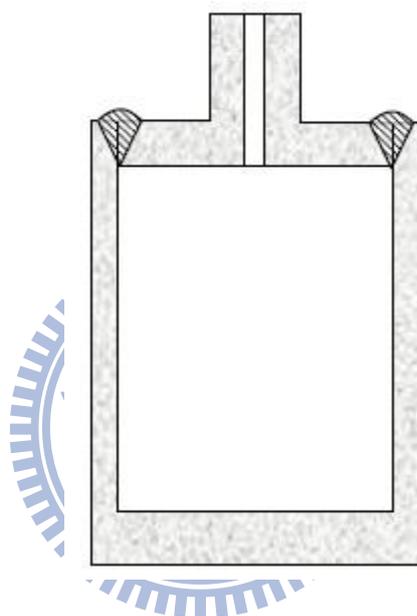


圖4-1上蓋側施銲

表4-1 氣瓶銲接參數

	GAP (mm)	電流 (A)	走速 (mm/min)	氫氣流量 (l/mm)	銲條直徑 (mm)	鎢棒直徑 (mm)
填料	2.0	160	230	15.0	3.2	3.2



圖4-2上蓋側施鉚氣瓶

4.2 表面塗層外觀 L16 田口實驗分析

利用田口實驗分析法探討改變固化劑、固化方式、塗層厚度及烘烤溫度四個塗覆參數，且分別有 4 個水準如表 3-5 L16(4⁴) 實驗計劃要因配置表所示。

採用實驗規劃法以 L16 直交表來進行實驗，實驗參數配置依據表 3-6 執行試片塗覆，實驗結果可獲得如圖 4-3、4-4、4-5 所示之塗層外觀，由表面外觀狀況確認較佳條件為 2、3、6、11、14 共 5 組條件。

4.2.1 固化方式對表面塗層外觀之影響

根據試片塗覆外觀圖 4-3、4-4、4-5 可觀察到，固化方式使用酒精燈燒烤製作之外觀，其塗層表面會產生氣泡狀與氣孔，表面平整度皆較其它固化方式製作之面品質粗糙。

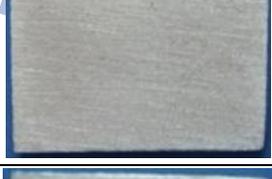
試片編號	固化劑	固化方式	塗層厚度 (mm)	烘烤溫度 (°C)	正面照片	背面照片	特徵描述
1	氧化鎂	酒精燈燒烤	0.1	None			表面塗層起泡 平整度差，有 氣孔產生。
2	氧化鎂	烤箱烘 烤 1hr	0.15	90			表面塗層平整 度良好。
3	氧化鎂	烤箱烘 烤 2hr	0.2	100			表面塗層平整 度良好。
4	氧化鎂	烤箱烘 烤 3hr	0.25	110			表面塗層平整 度良好。
5	滑石粉	酒精燈 燒烤	0.15	None			表面塗層起泡 平整度差，有 氣孔產生。
6	滑石粉	烤箱烘 烤 1hr	0.1	110			表面塗層平整 度良好。
7	滑石粉	烤箱烘 烤 2hr	0.25	100			表面塗層略有 起泡產生。
8	滑石粉	烤箱烘 烤 3hr	0.2	90			表面塗層平整 度良好。

圖 4-3 L16 直交表第一組塗層外觀

試片編號	固化劑	固化方式	塗層厚度 (mm)	烘烤溫度 (°C)	正面照片	背面照片	特徵描述
9	水/水玻璃 (20/80)	酒精燈燒烤	0.2	None			表面塗層起泡 平整度差，有 氣孔產生。
10	水/水玻璃 (20/80)	烤箱烘 烤 1hr	0.25	100			表面塗層平整 度良好。
11	水/水玻璃 (20/80)	烤箱烘 烤 2hr	0.1	90			表面塗層平整 度良好。
12	水/水玻璃 (20/80)	烤箱烘 烤 3hr	0.15	110			表面塗層有皺 紋產生。
13	水玻璃	酒精燈 燒烤	0.25	None			表面塗層起泡 平整度差，有 氣孔產生。
14	水玻璃	烤箱烘 烤 1hr	0.2	90			表面塗層平整 度良好。
15	水玻璃	烤箱烘 烤 2hr	0.15	110			表面塗層平整 度良好。
16	水玻璃	烤箱烘 烤 3hr	0.1	100			表面塗層略有 皺紋產生。

圖4-3 L16直交表第一組塗層外觀(續)

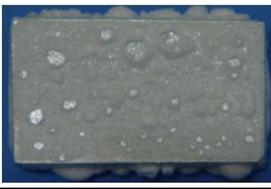
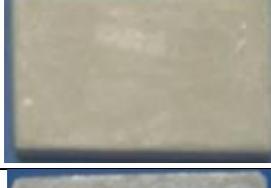
試片編號	固化劑	固化方式	塗層厚度 (mm)	烘烤溫度 (°C)	正面照片	背面照片	特徵描述
1	氧化鎂	酒精燈燒烤	0.1	None			表面塗層起泡平整度差，有氣孔產生。
2	氧化鎂	烤箱烘烤 1hr	0.15	90			表面塗層平整度良好。
3	氧化鎂	烤箱烘烤 2hr	0.2	100			表面塗層平整度良好。
4	氧化鎂	烤箱烘烤 3hr	0.25	110			表面塗層平整度良好。
5	滑石粉	酒精燈燒烤	0.15	None			表面塗層略有隆起平整尚可。
6	滑石粉	烤箱烘烤 1hr	0.1	110			表面塗層平整度良好。
7	滑石粉	烤箱烘烤 2hr	0.25	100			表面塗層平整度良好。
8	滑石粉	烤箱烘烤 3hr	0.2	90			表面塗層平整度良好。

圖 4-4 L16 直交表第二組塗層外觀

試片編號	固化劑	固化方式	塗層厚度(mm)	烘烤溫度(°C)	正面照片	背面照片	特徵描述
9	水/水玻璃(20/80)	酒精燈燒烤	0.2	None			表面塗層起泡，平整度差，有氣孔產生。
10	水/水玻璃(20/80)	烤箱烘烤 1hr	0.25	100			表面塗層平整度尚可。
11	水/水玻璃(20/80)	烤箱烘烤 2hr	0.1	90			表面塗層平整度良好。
12	水/水玻璃(20/80)	烤箱烘烤 3hr	0.15	110			表面塗層有皺紋產生。
13	水玻璃	酒精燈燒烤	0.25	None			表面塗層隆起，平整度差，有氣孔產生。
14	水玻璃	烤箱烘烤 1hr	0.2	90			表面塗層平整度良好。
15	水玻璃	烤箱烘烤 2hr	0.15	110			表面塗層平整度良好。
16	水玻璃	烤箱烘烤 3hr	0.1	100			表面塗層略有皺紋。

圖4-4 L16直交表第二組塗層外觀(續)

試片編號	固化劑	固化方式	塗層厚度 (mm)	烘烤溫度 (°C)	正面照片	背面照片	特徵描述
1	氧化鎂	酒精燈燒烤	0.1	None			表面塗層起泡，平整度差，有氣孔產生。
2	氧化鎂	烤箱烘烤 1hr	0.15	90			表面塗層平整度良好。
3	氧化鎂	烤箱烘烤 2hr	0.2	100			表面塗層平整度良好。
4	氧化鎂	烤箱烘烤 3hr	0.25	110			表面塗層平整度良好，略有氣泡。
5	滑石粉	酒精燈燒烤	0.15	None			表面塗層起泡，平整度差，有氣孔產生。
6	滑石粉	烤箱烘烤 1hr	0.1	110			表面塗層平整度良好。
7	滑石粉	烤箱烘烤 2hr	0.25	100			表面塗層平整度差，略有小氣泡。
8	滑石粉	烤箱烘烤 3hr	0.2	90			表面塗層平整度差，略有小氣泡。

圖 4-5 L16 直交表第三組塗層外觀

試片編號	固化劑	固化方式	塗層厚度(mm)	烘烤溫度(°C)	正面照片	背面照片	特徵描述
9	水/水玻璃(20/80)	酒精燈燒烤	0.2	None			表面塗層平整度尚可，略有小氣泡。
10	水/水玻璃(20/80)	烤箱烘烤 1hr	0.25	100			表面塗層平整度良好。
11	水/水玻璃(20/80)	烤箱烘烤 2hr	0.1	90			表面塗層平整度良好。
12	水/水玻璃(20/80)	烤箱烘烤 3hr	0.15	110			表面塗層完整。
13	水玻璃	酒精燈燒烤	0.25	None			表面塗層起泡平整度差，有氣孔產生。
14	水玻璃	烤箱烘烤 1hr	0.2	90			表面塗層平整度良好。
15	水玻璃	烤箱烘烤 2hr	0.15	110			表面塗層平整度良好，略有有氣泡。
16	水玻璃	烤箱烘烤 3hr	0.1	100			表面塗層略有皺紋產生。

圖4-5 L16直交表第三組塗層外觀(續)

4.2.2 酸腐蝕損失重量 L16 田口實驗分析

依據表3-6 L16實驗參數表製作完成之試片，進行10%濃度之硫酸液腐蝕浸泡試驗5hr後，由圖4-6、4-7、4-8腐蝕後外觀狀況確認較佳條件為1、4、6共3組條件，腐蝕後表面塗層仍保有較佳之完整度。

由圖4-9所示，僅單獨使用水玻璃未添加固化劑之試片，其酸腐蝕損失重量會隨著塗層厚度越厚而損失較多重量，經過酸腐蝕試驗後所量測之重量值使用均方根統計其腐蝕損失重量，確認損失重量較少之條件為1、2、3、4、6、11、12共7組條件。



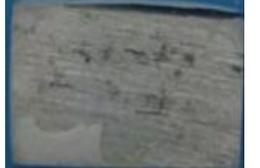
試片編號	固化劑	固化方式	塗層厚度 (mm)	烘烤溫度 (°C)	正面照片	背面照片	特徵描述
1	氧化鎂	酒精燈燒烤	0.1	None			表面塗層有些微剝落。
2	氧化鎂	烤箱烘烤 1hr	0.15	90			背面塗層有大面積剝落。
3	氧化鎂	烤箱烘烤 2hr	0.2	100			表面塗層有局部剝落。
4	氧化鎂	烤箱烘烤 3hr	0.25	110			表面塗層有些微剝落。
5	滑石粉	酒精燈燒烤	0.15	None			表面塗層嚴重剝落。
6	滑石粉	烤箱烘烤 1hr	0.1	110			表面塗層有些微剝落。
7	滑石粉	烤箱烘烤 2hr	0.25	100			背面塗層大量剝落。
8	滑石粉	烤箱烘烤 3hr	0.2	90			背面塗層大量剝落。

圖 4-6 L16 直交表塗層第一組腐蝕後外觀

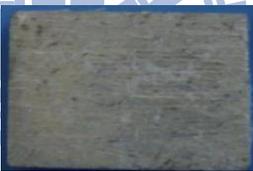
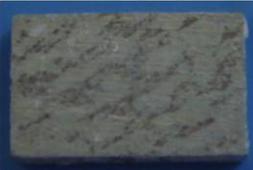
試片編號	固化劑	固化方式	塗層厚度(mm)	烘烤溫度(°C)	正面照片	背面照片	特徵描述
9	水/水玻璃(20/80)	酒精燈燒烤	0.2	None			正面塗層嚴重剝落。
10	水/水玻璃(20/80)	烤箱烘烤 1hr	0.25	100			表面塗層局部剝落。
11	水/水玻璃(20/80)	烤箱烘烤 2hr	0.1	90			表面塗層嚴重剝落。
12	水/水玻璃(20/80)	烤箱烘烤 3hr	0.15	110			表面塗層嚴重剝落。
13	水玻璃	酒精燈燒烤	0.25	None			表面塗層嚴重剝落。
14	水玻璃	烤箱烘烤 1hr	0.2	90			表面塗層嚴重剝落。
15	水玻璃	烤箱烘烤 2hr	0.15	110			正面塗層嚴重剝落。
16	水玻璃	烤箱烘烤 3hr	0.1	100			表面塗層嚴重剝落。

圖4-6 L16直交表塗層第一組腐蝕後外觀(續)

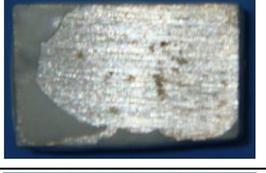
試片編號	固化劑	固化方式	塗層厚度 (mm)	烘烤溫度 (°C)	正面照片	背面照片	特徵描述
1	氧化鎂	酒精燈燒烤	0.1	None			表面塗層完整。
2	氧化鎂	烤箱烘烤 1hr	0.15	90			表面塗層些微剝落。
3	氧化鎂	烤箱烘烤 2hr	0.2	100			背面塗層有嚴重剝落。
4	氧化鎂	烤箱烘烤 3hr	0.25	110			表面塗層完整但有起泡之現象。
5	滑石粉	酒精燈燒烤	0.15	None			正面塗層嚴重剝落。
6	滑石粉	烤箱烘烤 1hr	0.1	110			表面塗層完整但有起泡之現象。
7	滑石粉	烤箱烘烤 2hr	0.25	100			背面塗層有嚴重剝落。
8	滑石粉	烤箱烘烤 3hr	0.2	90			正面塗層有嚴重剝落。

圖 4-7 L16 直交表塗層第二組腐蝕後外觀

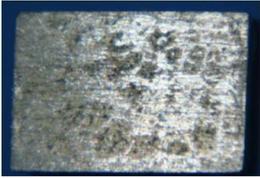
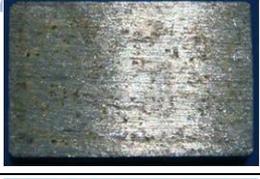
試片編號	固化劑	固化方式	塗層厚度(mm)	烘烤溫度(°C)	正面照片	背面照片	特徵描述
9	水/水玻璃(20/80)	酒精燈燒烤	0.2	None			表面塗層有局部剝落。
10	水/水玻璃(20/80)	烤箱烘烤1hr	0.25	100			表面塗層有局部剝落。
11	水/水玻璃(20/80)	烤箱烘烤2hr	0.1	90			表面塗層有局部剝落。
12	水/水玻璃(20/80)	烤箱烘烤3hr	0.15	110			表面塗層有嚴重剝落。
13	水玻璃	酒精燈燒烤	0.25	None			表面塗層有嚴重剝落。
14	水玻璃	烤箱烘烤1hr	0.2	90			表面塗層有嚴重剝落。
15	水玻璃	烤箱烘烤2hr	0.15	110			表面塗層有局部剝落。
16	水玻璃	烤箱烘烤3hr	0.1	100			表面塗層有局部剝落。

圖4-7 L16直交表塗層第二組腐蝕後外觀(續)

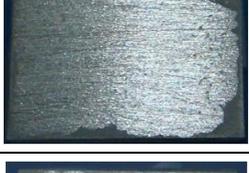
試片編號	固化劑	固化方式	塗層厚度 (mm)	烘烤溫度 (°C)	正面照片	背面照片	特徵描述
1	氧化鎂	酒精燈燒烤	0.1	None			表面塗層有局部剝落。
2	氧化鎂	烤箱烘烤 1hr	0.15	90			表面塗層有局部剝落。
3	氧化鎂	烤箱烘烤 2hr	0.2	100			表面塗層完整度良好。
4	氧化鎂	烤箱烘烤 3hr	0.25	110			表面塗層完整度良好。
5	滑石粉	酒精燈燒烤	0.15	None			背面塗層整局部剝落。
6	滑石粉	烤箱烘烤 1hr	0.1	110			表面塗層完整度良好但有起泡之現象。
7	滑石粉	烤箱烘烤 2hr	0.25	100			表面塗層有嚴重剝落。
8	滑石粉	烤箱烘烤 3hr	0.2	90			正面塗層有嚴重剝落。

圖 4-8 L16 直交表塗層第三組腐蝕後外觀

試片編號	固化劑	固化方式	塗層厚度(mm)	烘烤溫度(°C)	正面照片	背面照片	特徵描述
9	水/水玻璃(20/80)	酒精燈燒烤	0.2	None			正面塗層有嚴重剝落。
10	水/水玻璃(20/80)	烤箱烘烤1hr	0.25	100			背面塗層有嚴重剝落。
11	水/水玻璃(20/80)	烤箱烘烤2hr	0.1	90			正面塗層有嚴重剝落。
12	水/水玻璃(20/80)	烤箱烘烤3hr	0.15	110			背面塗層有些微剝落。
13	水玻璃	酒精燈燒烤	0.25	None			表面塗層有嚴重剝落。
14	水玻璃	烤箱烘烤1hr	0.2	90			表面塗層有嚴重剝落。
15	水玻璃	烤箱烘烤2hr	0.15	110			表面塗層有局部剝落。
16	水玻璃	烤箱烘烤3hr	0.1	100			表面塗層有局部剝落。

圖4-8 L16直交表塗層第三組腐蝕後外觀(續)

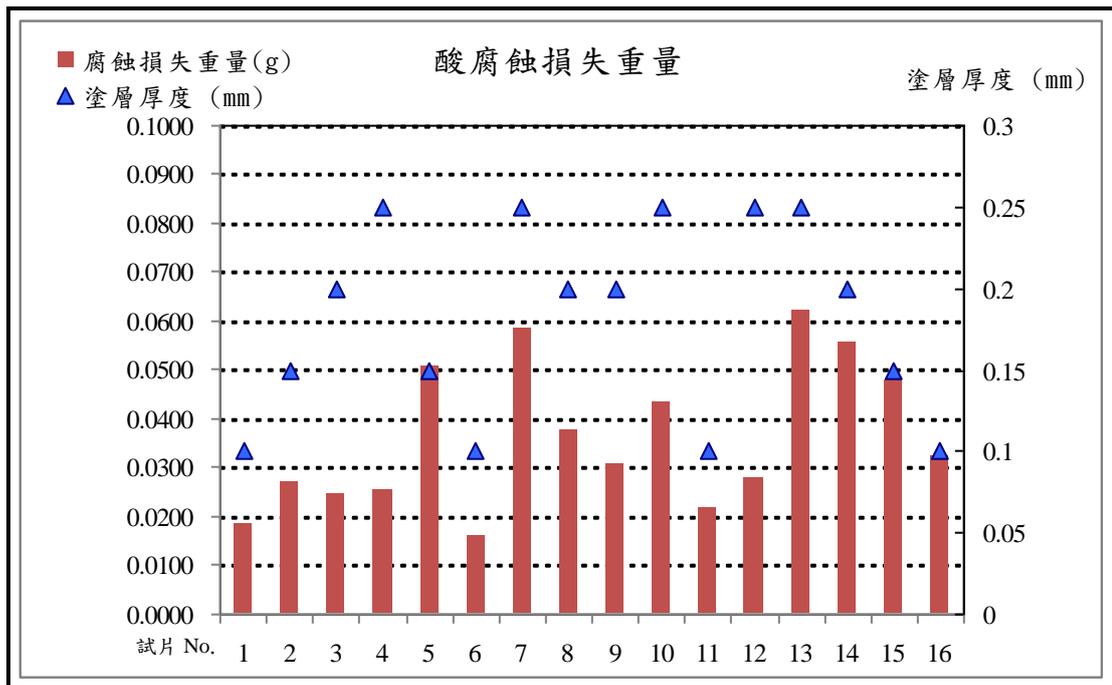


圖4-9 L16直交表酸腐蝕損失重量

4.2.3 塗覆最佳化條件之探討

根據表3-6之L16(4⁴) 實驗計劃要因配置來進行最佳化實驗，將3組試片所量測之酸腐蝕損失重量，代入望小品質特性S/N比計算公式計算出 η 值，得到如表4-2 所示為L16 直交表實驗數據與S/N比。

如表4-3所示為L16 直交表展開之輔助表及圖4-10因子效果圖，由輔助表與效果圖中即可得知本次研究的初始最佳塗覆為A₁B₄C₁D₄，即固化劑在第一水準為氧化鎂、固化方式在第四水準烤箱烘烤3hr、塗層厚度在第一水準0.1mm、烘烤溫度在第四水準110°C，為塗覆初步之最佳化製程條件。此四水準之因子效果圖，可以很明顯看出各因子對於產品品質特性的發展趨勢。

表4-2 L16(4⁴)直交表酸腐蝕損失重量數據與S/N比

因子 No.	固化劑	固化方式	塗層 厚度 (mm)	烘烤 溫度 (°C)	酸腐蝕損失重量(g)			損失重量 η (望小特性)
					試片 (1)	試片 (2)	試片 (3)	
1	氧化鎂	酒精燈燒烤	0.1	None	0.0111	0.0094	0.0282	34.742
2	氧化鎂	烤箱烘烤 1hr	0.15	90	0.0382	0.0147	0.0231	31.329
3	氧化鎂	烤箱烘烤 2hr	0.2	100	0.0272	0.0256	0.0194	32.288
4	氧化鎂	烤箱烘烤 3hr	0.25	110	0.0309	0.0165	0.0264	31.929
5	滑石粉	酒精燈燒烤	0.15	None	0.0641	0.0591	0.0106	25.898
6	滑石粉	烤箱烘烤 1hr	0.1	110	0.0237	0.0091	0.0114	35.881
7	滑石粉	烤箱烘烤 2hr	0.25	100	0.0524	0.0428	0.0754	24.659
8	滑石粉	烤箱烘烤 3hr	0.2	90	0.0361	0.0309	0.0442	28.527
9	水/水玻璃 (20/80)	酒精燈燒烤	0.2	None	0.0465	0.0196	0.0173	30.229
10	水/水玻璃 (20/80)	烤箱烘烤 1hr	0.25	100	0.0458	0.0499	0.0319	27.285
11	水/水玻璃 (20/80)	烤箱烘烤 2hr	0.1	90	0.0211	0.0239	0.0192	33.357
12	水/水玻璃 (20/80)	烤箱烘烤 3hr	0.15	110	0.0371	0.0281	0.0131	31.083
13	水玻璃	酒精燈燒烤	0.25	None	0.0567	0.0573	0.0712	24.139
14	水玻璃	烤箱烘烤 1hr	0.2	90	0.0423	0.0541	0.0670	25.131
15	水玻璃	烤箱烘烤 2hr	0.15	110	0.0656	0.0451	0.0228	26.410
16	水玻璃	烤箱烘烤 3hr	0.1	100	0.0339	0.0365	0.0248	29.863

表4-3 L16 直交表實驗展開之酸腐蝕重量損失輔助表

	A	B	C	D
1	130.288	115.008	133.842	115.008
2	114.965	119.627	114.721	118.344
3	121.955	116.712	116.175	114.094
4	105.542	121.402	108.012	125.304
ΔP	24.746	6.393	25.830	11.210
影響度排名	2	4	1	3
最佳參數	A-水準 1	B-水準 4	C-水準 1	D-水準 4

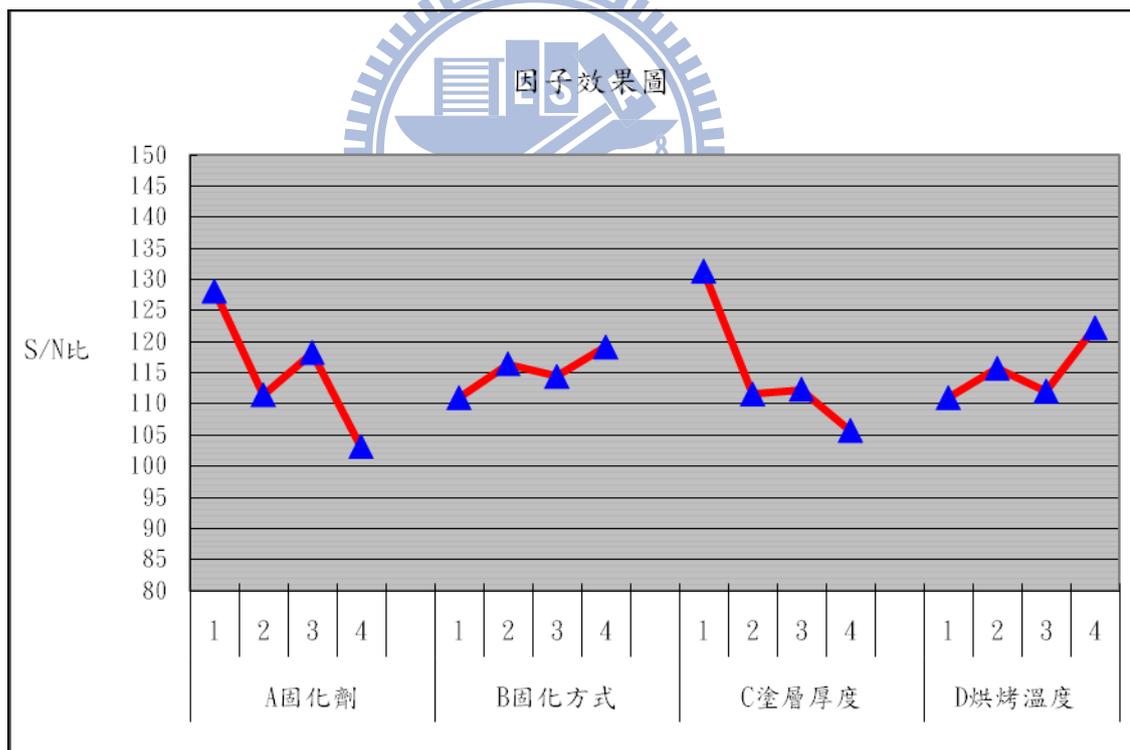


圖 4-10 因子效果圖

4.2.4 塗層滲透深度分析

根據圖4-11、4-12與表4-4之數據得知，當使用固化劑為氧化鎂時，其滲透深度為最淺，當使用滑石粉時，則可獲得較深且平均之滲透深度效果。

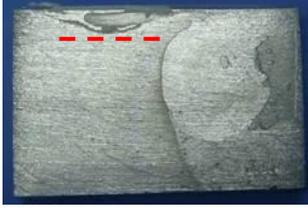
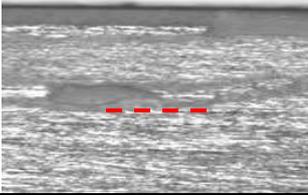
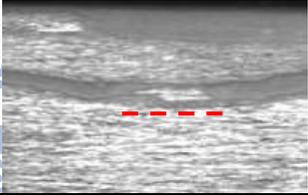
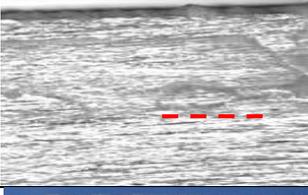
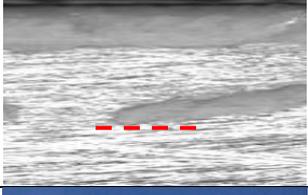
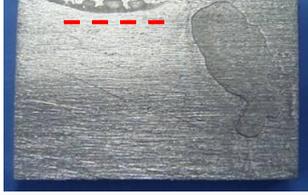
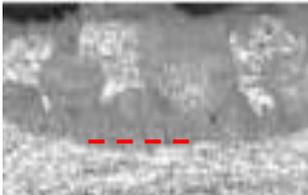
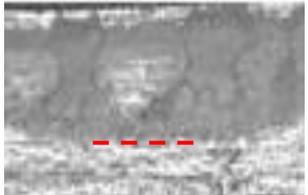
試片編號	滲透深度試片左側	滲透深度試片右側	平均滲透深度 (mm)
氧化鎂-1			1.5004
氧化鎂-1 量測畫面 32X			
氧化鎂-2			1.9967
氧化鎂-2 量測畫面 32X			
氧化鎂-3			1.0452
氧化鎂-3 量測畫面 32X			
註： --- 為塗層滲透深度最深處。			

圖 4-11 塗層滲透深度量測

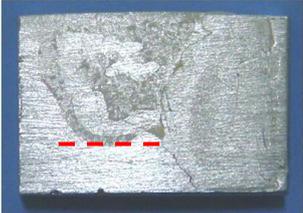
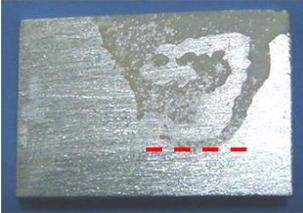
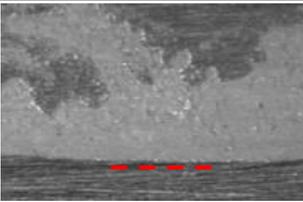
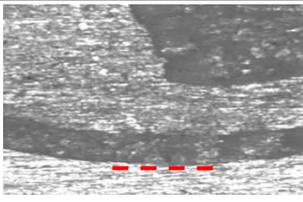
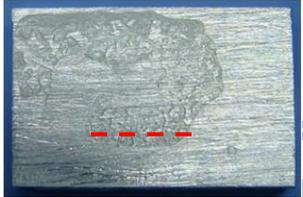
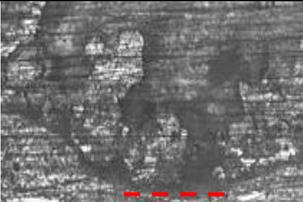
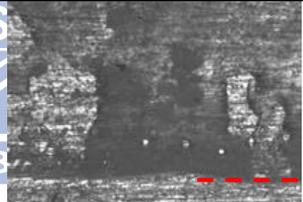
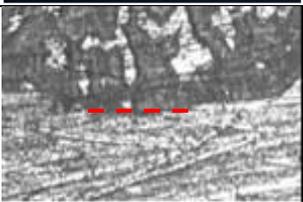
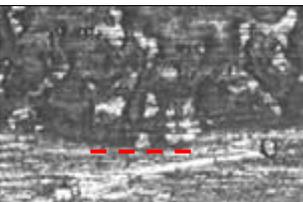
試片編號	滲透深度試片左側	滲透深度試片右側	平均滲透深度 (mm)
滑石粉-1			7.3785
滑石粉-1 量測畫面 32X			
滑石粉-2			7.3561
滑石粉-2 量測畫面 32X			
滑石粉-3			7.2241
滑石粉-3 量測畫面 32X			
註： --- 為塗層滲透深度最深處。			

圖 4-11 塗層滲透深度(續)

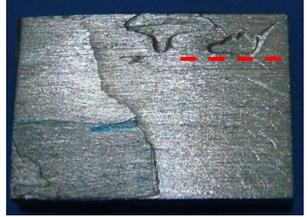
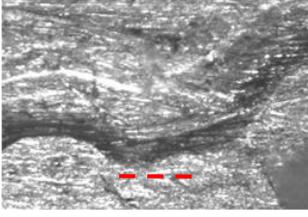
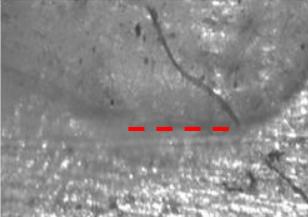
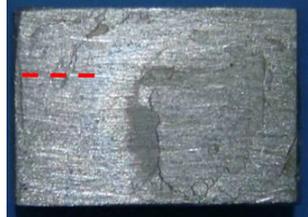
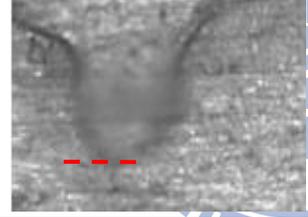
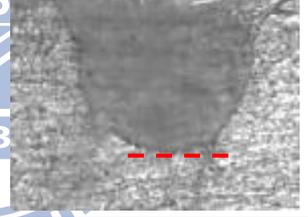
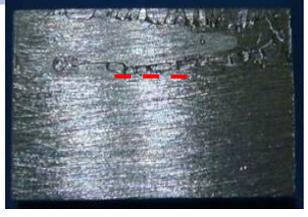
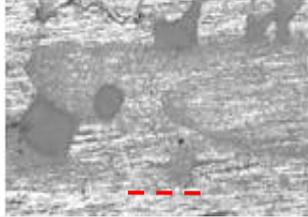
試片編號	滲透深度試片左側	滲透深度試片右側	平均滲透深度 (mm)
水/水玻璃 (20/80)-1			3.7015
水/水玻璃 (20/80)-1 量測畫面 32X			
水/水玻璃 (20/80)-2			5.3998
水/水玻璃 (20/80)-2 量測畫面 32X			
水/水玻璃 (20/80)-3			3.3067
水/水玻璃 (20/80)-3 量測畫面 32X			
註： --- 為塗層滲透深度最深處。			

圖 4-11 塗層滲透深度(續)

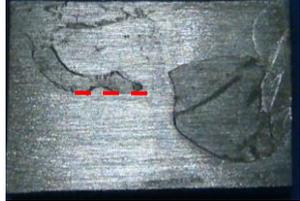
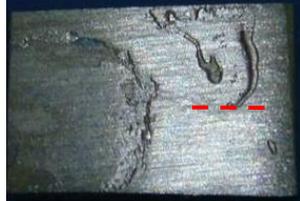
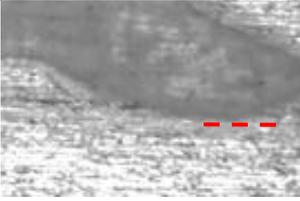
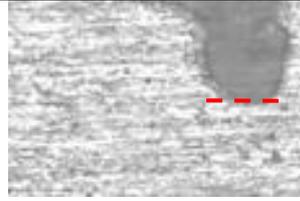
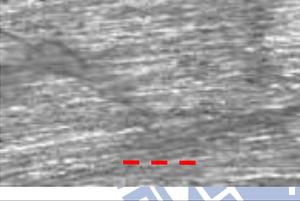
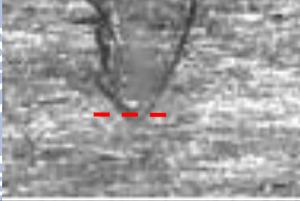
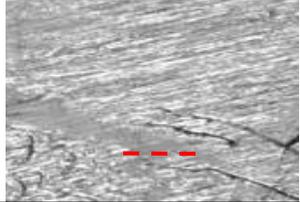
試片編號	滲透深度試片左側	滲透深度試片右側	平均滲透深度 (mm)
水玻璃-1			4.7360
水玻璃-1 量測畫面 32X			
水玻璃-2			6.2766
水玻璃-2 量測畫面 32X			
水玻璃-3			7.2208
水玻璃-3 量測畫面 32X			
註： --- 為塗層滲透深度最深處。			

圖4-11 塗層滲透深度(續)

表4-4 滲透深度量測統計表

試片編號	滲透深度(1) (mm)	滲透深度(2) (mm)	平均滲透深度 (mm)
氧化鎂-1	1.4967	1.5040	1.5004
氧化鎂-2	2.0964	1.8970	1.9967
氧化鎂-3	1.0237	1.0667	1.0452
滑石粉-1	7.3791	7.3778	7.3785
滑石粉-2	7.4113	7.3008	7.3561
滑石粉-3	7.2042	7.2439	7.2241
水/水玻璃 (20/80)-1	3.7586	3.6444	3.7015
水/水玻璃 (20/80)-2	5.4283	5.3713	5.3998
水/水玻璃 (20/80)-3	3.2979	3.3155	3.3067
水玻璃-1	4.6122	4.8597	4.7360
水玻璃-2	6.2029	6.3503	6.2766
水玻璃-3	7.2044	7.2371	7.2208

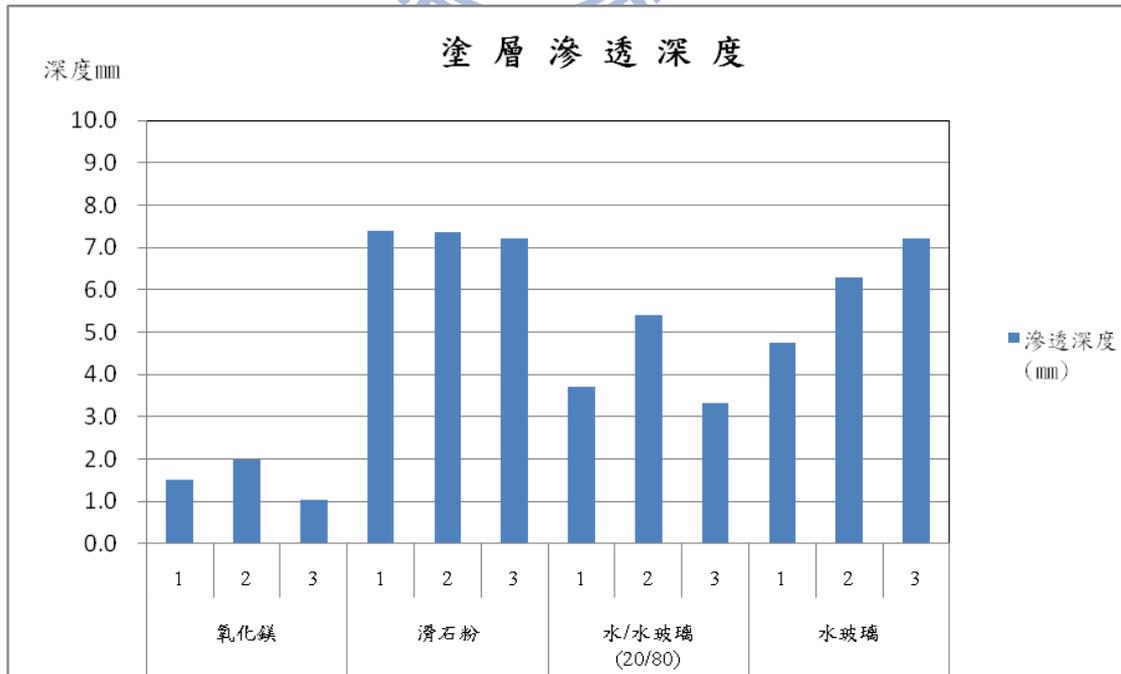


圖4-12 塗層滲透深度統計圖

4.3 表面塗層外觀 L9 田口實驗重複性比較

根據章節 4.2.4 之塗層滲透深度與表 4-3 L16 直交表之實驗輔助表選訂出下階段塗覆實驗參數，利用表 4-5 實驗要因計劃配置表及表 4-6 L9(3⁴)的實驗參數表進行第二次塗覆實驗，藉由此實驗得到酸腐蝕損失重量結果，最終得到塗覆最佳參數。

表 4-5 L9(3⁴) 實驗計劃要因配置表

因子 \ 水準	水準 1	水準 2	水準 3
固化劑	氧化鎂	滑石粉	水/水玻璃 (20/80)
固化方式	烤箱烘烤 1hr	烤箱烘烤 2hr	烤箱烘烤 3hr
塗層厚度	0.1mm	0.15mm	0.2mm
烘烤溫度	90°C	100°C	110°C

表4-6 L9(3⁴) 實驗參數表

試片編號 \ 因子	固化劑	固化方式	塗層厚度 (mm)	烘烤溫度 (°C)
1	氧化鎂	烤箱烘烤 1hr	0.1	90
2	氧化鎂	烤箱烘烤 2hr	0.15	100
3	氧化鎂	烤箱烘烤 3hr	0.2	110
4	滑石粉	烤箱烘烤 1hr	0.15	110
5	滑石粉	烤箱烘烤 2hr	0.2	90
6	滑石粉	烤箱烘烤 3hr	0.1	100
7	水/水玻璃 (20/80)	烤箱烘烤 1hr	0.2	100
8	水/水玻璃 (20/80)	烤箱烘烤 2hr	0.15	110
9	水/水玻璃 (20/80)	烤箱烘烤 3hr	0.1	90

4.3.1 表面塗層外觀 L9 田口實驗分析

採用實驗規劃法以L9直交表來進行實驗，實驗參數配置如表4-5，實驗結果可獲得如圖4-13、4-14、4-15所示之塗層外觀，確認全數製作完成之試片外觀，其所有條件皆可符合外觀平整度之要求。

試片編號	固化劑	固化方式	塗層厚度 (mm)	烘烤溫度 (°C)	正面照片	背面照片	特徵描述
1	氧化鎂	烤箱烘烤 1hr	0.1	90			表面塗層平整度良好，正面略有皺紋。
2	氧化鎂	烤箱烘烤 2hr	0.15	100			表面塗層平整度良好。
3	氧化鎂	烤箱烘烤 3hr	0.2	110			表面塗層平整度良好。
4	滑石粉	烤箱烘烤 1hr	0.15	110			表面塗層平整度良好，略有小氣泡。
5	滑石粉	烤箱烘烤 2hr	0.2	90			表面塗層平整度良好。
6	滑石粉	烤箱烘烤 3hr	0.1	100			表面塗層平整度良好。
7	水/水玻璃 (20/80)	烤箱烘烤 1hr	0.2	100			表面塗層平整度良好。

圖 4-13 L9 直交表第一組塗層外觀

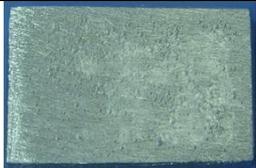
試片編號	固化劑	固化方式	塗層厚度 (mm)	烘烤溫度 (°C)	正面照片	背面照片	特徵描述
8	水/水玻璃 (20/80)	烤箱烘烤 2hr	0.15	110			表面塗層平整度良好。
9	水/水玻璃 (20/80)	烤箱烘烤 3hr	0.1	90			表面塗層平整度良好。

圖4-13 L9直交表第一組塗層外觀(續)

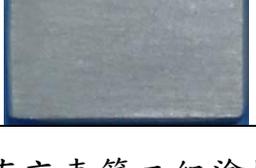
試片編號	固化劑	固化方式	塗層厚度 (mm)	烘烤溫度 (°C)	正面照片	背面照片	特徵描述
1	氧化鎂	烤箱烘烤 1hr	0.1	90			表面塗層平整度良好。
2	氧化鎂	烤箱烘烤 2hr	0.15	100			表面塗層平整度良好。
3	氧化鎂	烤箱烘烤 3hr	0.2	110			表面塗層平整度良好。
4	滑石粉	烤箱烘烤 1hr	0.15	110			表面塗層平整度良好，略有小氣泡。
5	滑石粉	烤箱烘烤 2hr	0.2	90			表面塗層平整度良好。
6	滑石粉	烤箱烘烤 3hr	0.1	100			表面塗層平整度良好。

圖 4-14 L9 直交表第二組塗層外觀

試片編號	固化劑	固化方式	塗層厚度(mm)	烘烤溫度(°C)	正面照片	背面照片	特徵描述
7	水/水玻璃(20/80)	烤箱烘烤1hr	0.2	100			表面塗層平整度良好。
8	水/水玻璃(20/80)	烤箱烘烤2hr	0.15	110			表面塗層平整度良好。
9	水/水玻璃(20/80)	烤箱烘烤3hr	0.1	90			表面塗層平整度良好。

圖4-14 L9直交表第二組塗層外觀(續)

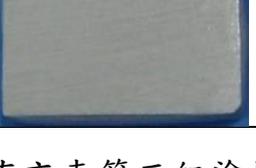
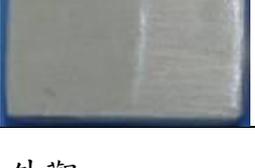
試片編號	固化劑	固化方式	塗層厚度(mm)	烘烤溫度(°C)	正面照片	背面照片	特徵描述
1	氧化鎂	烤箱烘烤1hr	0.1	90			表面塗層平整度良好。
2	氧化鎂	烤箱烘烤2hr	0.15	100			表面塗層平整度良好。
3	氧化鎂	烤箱烘烤3hr	0.2	110			表面塗層平整度良好。
4	滑石粉	烤箱烘烤1hr	0.15	110			表面塗層平整度良好，略有小氣泡。
5	滑石粉	烤箱烘烤2hr	0.2	90			表面塗層平整度良好。

圖 4-15 L9 直交表第三組塗層外觀

試片編號	固化劑	固化方式	塗層厚度(mm)	烘烤溫度(°C)	正面照片	背面照片	特徵描述
6	滑石粉	烤箱烘烤 3hr	0.1	100			表面塗層平整度良好。
7	水/水玻璃 (20/80)	烤箱烘烤 1hr	0.2	100			表面塗層平整度良好。
8	水/水玻璃 (20/80)	烤箱烘烤 2hr	0.15	110			表面塗層平整度良好，略有小氣泡。
9	水/水玻璃 (20/80)	烤箱烘烤 3hr	0.1	90			表面塗層平整度良好。

圖4-15 L9直交表第三組塗層外觀(續)

4.3.2 酸腐蝕損失重量 L9 田口實驗重複性比較

依據表4-6 L9實驗參數表製作完成之試片，進行10%濃度硫酸液腐蝕試驗浸泡5hr後，由圖4-17、4-18、4-19腐蝕後外觀狀況確認較佳條件為2、3、6、8共4組條件，經過腐蝕後表面塗層仍保有較佳之完整度。

由圖4-19所示，經過酸腐蝕試驗後，使用均方根統計其腐蝕損失重量，確認損失重量較少之條件為1、2、3、4、8共5組條件，且腐蝕後之損失重量並未隨著塗層厚度較厚而損失重量隨著增加之線性關係。

試片編號	固化劑	固化方式	塗層厚度 (mm)	烘烤溫度 (°C)	正面照片	背面照片	特徵描述
1	氧化鎂	烤箱烘烤 1hr	0.1	90			表面塗層局部剝落。
2	氧化鎂	烤箱烘烤 2hr	0.15	100			表面塗層完整。
3	氧化鎂	烤箱烘烤 3hr	0.2	110			表面塗層完整。
4	滑石粉	烤箱烘烤 1hr	0.15	110			表面塗層完整。
5	滑石粉	烤箱烘烤 2hr	0.2	90			表面塗層些微剝落與起泡現象。
6	滑石粉	烤箱烘烤 3hr	0.1	100			表面塗層完整。
7	水/水玻璃 (20/80)	烤箱烘烤 1hr	0.2	100			背面塗層有大面積剝落。
8	水/水玻璃 (20/80)	烤箱烘烤 2hr	0.15	110			表面塗層完整。
9	水/水玻璃 (20/80)	烤箱烘烤 3hr	0.1	90			背面塗層有大面積剝落。

圖4-16 L9直交表塗層第一組腐蝕後外觀

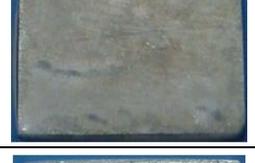
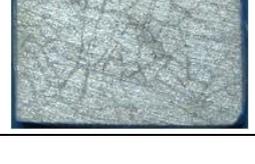
試片編號	固化劑	固化方式	塗層厚度 (mm)	烘烤溫度 (°C)	正面照片	背面照片	特徵描述
1	氧化鎂	烤箱烘烤 1hr	0.1	90			表面塗層些微剝落。表面塗層完整。
2	氧化鎂	烤箱烘烤 2hr	0.15	100			表面塗層完整。
3	氧化鎂	烤箱烘烤 3hr	0.2	110			表面塗層完整。
4	滑石粉	烤箱烘烤 1hr	0.15	110			背面塗層有大面積剝落。
5	滑石粉	烤箱烘烤 2hr	0.2	90			表面塗層嚴重剝落。
6	滑石粉	烤箱烘烤 3hr	0.1	100			表面塗層完整但有些微隆起。
7	水/水玻璃 (20/80)	烤箱烘烤 1hr	0.2	100			表面塗層局部剝落。
8	水/水玻璃 (20/80)	烤箱烘烤 2hr	0.15	110			表面塗層些微剝落。
9	水/水玻璃 (20/80)	烤箱烘烤 3hr	0.1	90			表面塗層局部剝落。

圖4-17 L9直交表塗層第二組腐蝕後外觀

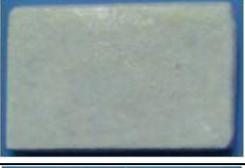
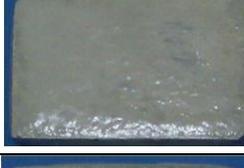
試片編號	固化劑	固化方式	塗層厚度 (mm)	烘烤溫度 (°C)	正面照片	背面照片	特徵描述
1	氧化鎂	烤箱烘烤 1hr	0.1	90			表面塗層局部剝落。
2	氧化鎂	烤箱烘烤 2hr	0.15	100			表面塗層完整。
3	氧化鎂	烤箱烘烤 3hr	0.2	110			表面塗層完整。
4	滑石粉	烤箱烘烤 1hr	0.15	110			表面塗層完整。
5	滑石粉	烤箱烘烤 2hr	0.2	90			表面塗層完整但有起泡之現象。
6	滑石粉	烤箱烘烤 3hr	0.1	100			表面塗層完整但有起泡之現象。
7	水/水玻璃 (20/80)	烤箱烘烤 1hr	0.2	100			塗層有大面積剝落。
8	水/水玻璃 (20/80)	烤箱烘烤 2hr	0.15	110			表面塗層完整。
9	水/水玻璃 (20/80)	烤箱烘烤 3hr	0.1	90			塗層有局部積剝落。

圖4-18 L9直交表塗層第三組腐蝕後外觀

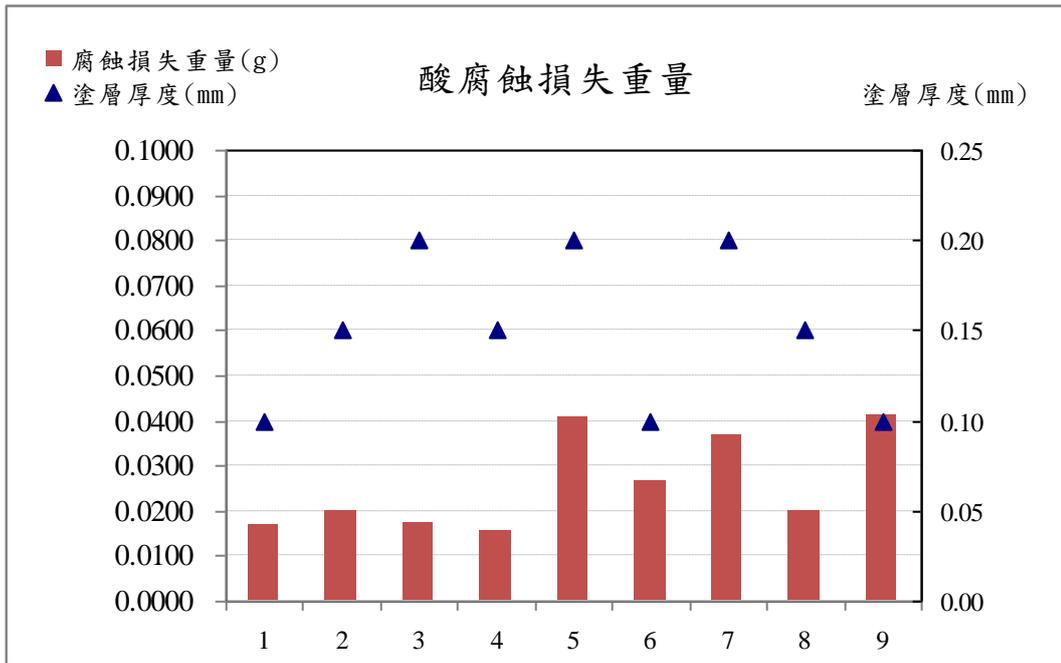


圖4-19 L9直交表酸腐蝕損失重量

4.3.3 塗覆最佳參數

根據表4-5之L9(3⁴) 實驗計劃要因配置來進行最佳化實驗，實驗結果如表4-7 為L9 直交表實驗數據與S/N比，將3組試片所量測之酸腐蝕損失重量，代入望小品質特性S/N比計算公式計算出 η 值。

如表4-8所示為L9 直交表展開之輔助表及圖4-20因子效果圖，由輔助表與效果圖中即可得知本次研究的最佳塗覆參數為A₁B₁C₂D₃，即固化劑在第一水準氧化鎂、固化方式在第一水準烤箱烘烤1hr、塗層厚度在第二水準0.15mm、烘烤溫度在第三水準110℃。

表4-7 L9(3⁴)直交表酸腐蝕損失重量數據與S/N比

因子 No.	固化劑	固化方式	塗層 厚度 (mm)	烘考 溫度 (°C)	酸腐蝕損失重量(g)			損失重量 η (望小特性)
					試片 (1)	試片 (2)	試片 (3)	
1	氧化鎂	烤箱烘烤 1hr	0.1	90	0.0184	0.0137	0.0179	35.494
2	氧化鎂	烤箱烘烤 2hr	0.15	100	0.0180	0.0186	0.0230	33.983
3	氧化鎂	烤箱烘烤 3hr	0.2	110	0.0162	0.0175	0.0176	35.334
4	滑石粉	烤箱烘烤 1hr	0.15	110	0.0086	0.0229	0.0112	36.175
5	滑石粉	烤箱烘烤 2hr	0.2	90	0.0416	0.0448	0.0344	27.851
6	滑石粉	烤箱烘烤 3hr	0.1	100	0.0332	0.0176	0.0266	31.509
7	水/水玻璃 (20/80)	烤箱烘烤 1hr	0.2	100	0.0401	0.0235	0.0439	28.657
8	水/水玻璃 (20/80)	烤箱烘烤 2hr	0.15	110	0.0146	0.0228	0.0210	34.075
9	水/水玻璃 (20/80)	烤箱烘烤 3hr	0.1	90	0.0351	0.0442	0.0429	27.759

表4-8 L9 直交表實驗展開之酸腐蝕重量損失輔助表

	A	B	C	D
1	104.811	100.326	94.762	91.104
2	95.534	95.908	104.233	94.149
3	90.490	94.602	91.841	105.584
ΔP	14.321	5.724	12.391	14.480
影響度排名	2	4	3	1
最佳參數	A-水準 1	B-水準 1	C-水準 2	D-水準 3

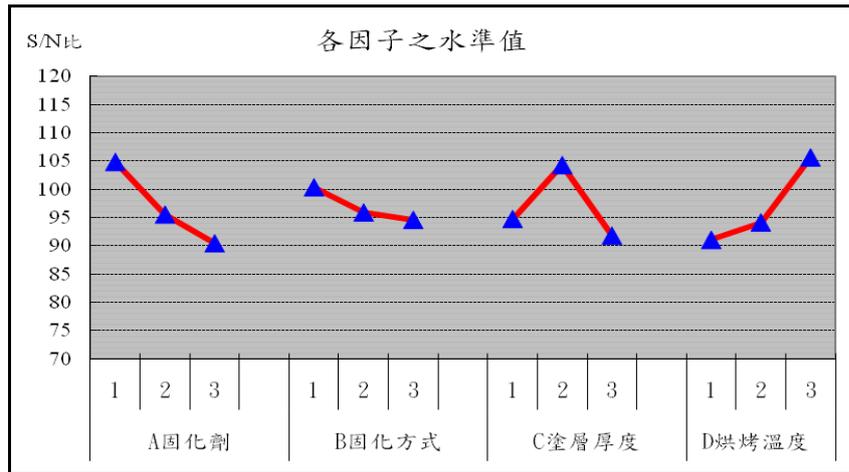


圖4-20因子效果圖

4.4 討論

綜合上述的實驗結果，針對利用水玻璃塗覆於使用7075-T6鋁合金氣瓶之鐳道防蝕研究與討論，共歸納出下列幾項結果：

1. 根據L9田口實驗分析結果，最佳之塗覆參數為固化劑添加氧化鎂、固化方式為烤箱烘烤1hr、塗層厚度為0.15mm、烘烤溫度為110°C，可獲得防蝕效果較佳之塗層，其酸腐損失重量結果為最少。
2. 根據L16田口實驗結果，塗層固化方式若使用酒精燈燒烤，無論水玻璃溶液內是否有添加固化劑，皆會使得表面塗層產生氣泡狀與氣孔，使塗層非常不平整。僅塗覆純水玻璃且固化方式使用烤箱烘烤3hr條件之塗層外觀，其表面塗層皆會產生皺紋之現象。
3. 塗層滲透深度以水玻璃溶液添加滑石粉作為固化劑，可獲得最佳之滲透深度，且滲透深度變異為最小最為穩定。而使用氧化鎂作為固化劑，其滲透深度效果為最淺。

第五章 結論與建議

本研究之目的主要在探討水玻璃塗覆於7075鋁合鋁道防蝕性能，以矽酸鈉水玻璃與添加固化劑之矽酸鈉水玻璃混合防蝕塗料，進行二階段實驗來探討水玻璃對防酸腐蝕性能之優劣，並以田口方法來最佳化塗覆參數，以獲得最佳之酸腐蝕損失重量，根據第四章結果與討論，可獲得如下之結論：

- 1、 本次研究採用7075鋁合金作為儲氫氣瓶之材料，並將氣瓶分為上蓋與氣瓶罐體進行銲接，銲接處之熱影響區會溶入氣瓶內膽部份或產生微縫如圖5-1所示，因此利用水玻璃塗覆並滲透微隙縫達到防蝕之目的。
- 2、 水玻璃添加固化劑氧化鎂、滑石粉與水時，可有效提升塗層防酸腐蝕之能力，在添加氧化鎂作為固化劑後，對照於未添加固化劑之水玻璃其耐酸腐蝕能力提升200%效果最為顯著，其酸腐蝕損失重量只有水玻璃之1/2，其次為添加水的38%與添加滑石粉的18%。
- 3、 塗層滲透深度以添加滑石粉作為固化劑之滲透效果最好且滲透能力穩定，相較於未添加固化劑之水玻璃提升20%深度，其次為未添加固化劑之水玻璃，添加水作為固化劑相較於未添加固化劑之水玻璃其滲透能力降低32%，而添加氧化鎂作為固化劑之滲透效果只有未添加固化劑之水玻璃之1/4。

- 4、塗層厚度與酸腐蝕損失重量關係，以水玻璃最為明顯，當塗層厚度越厚，則腐蝕損失之重量則越多，而其它塗層則無明顯的相對應關係。烘烤溫度在110°C時，其塗層在酸腐蝕後損失之重量較少，顯示烘烤溫度較高有助於提升水玻璃之結合性，使塗層耐蝕性提升。

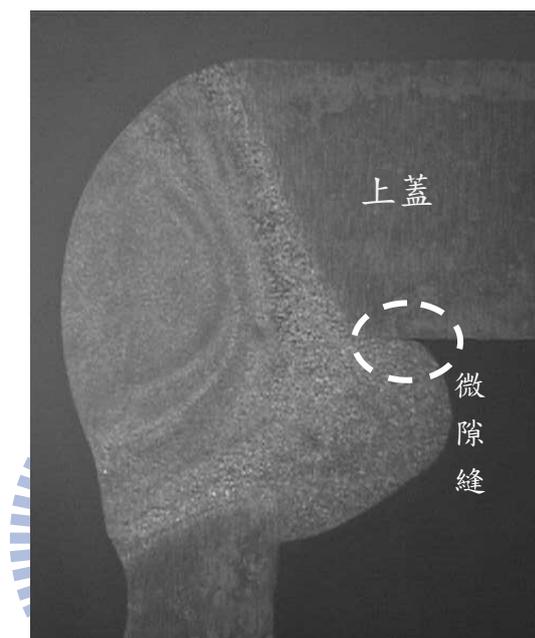


圖5-1 鋁道與與氣瓶上蓋產生之微縫^[27, 28]

本研究提出下列建議，作為後續研究之參考：

1. 目前儲氫瓶遭遇到裝填容量之瓶頸，為有效提升儲氫氣瓶之裝填容量與降低氣瓶本身重量，可於氣瓶之外部包覆複合材料如圖5-2、5-3所示，來有效提升抗壓程度，增加氣體裝填容量。
2. 本研究使用之塗料為矽酸鈉水玻璃，建議可使用矽酸鉀水玻璃或其它系列之水玻璃溶液，研究是否可獲得更加之防蝕效果。

3. 本研究使用之固化劑分別獨立添加至水玻璃溶液內，建議可研究混合不同固化劑之塗層防蝕效果，例如將滑石粉以及氧化鎂同時混合至水玻璃溶液內之研究。



圖5-2 複合式儲氫氣瓶圖



圖5-3 車用儲氫氣瓶

參考文獻

1. 胡子龍，“儲氫材料”，化學工業出版社。
2. 沙提亞派爾（Sunita Satyapal）、彼卓維契（John Petrovic）、湯瑪斯（George Thomas）著，“加滿氫再上路”，甘錫安譯，科學人雜誌，5月號，2007。
3. 陳斌豪、谷傑人，“奈米儲氫技術之研發現況與探討”，工業材料雜誌，262，10月號，2008。
4. 顏子翔，張志成，陳寶東，“儲氫技術現況及其面臨問題”，石油季刊，第46卷第2期，民國99年。
5. 漢氫科技股份有限公司。
6. 車載儲氫系統發展現狀（一），中國氫能源網，2010-07-27。
7. 邢振祿，“對儲氫方式及儲氫容器改進方法的研究”，中國石油哈爾濱石化分公司。
8. Maurice, L. S. (1992). Behavior and design of aluminum structures. New York: McGraw-Hill, Inc.
9. Reed-Hill, R. E. (1992). Physical metallurgy principles. 3th Ed. New York: PWSKENT Publishing Company。
10. 黃錦鐘，“鋁合金的銲接(四)~銲接缺陷種類及對策”，機械月刊，第22卷第10期，1996年10月。

- 11.ASM(1985). Metals Handbook. 9th Ed. Vol.14 , heat treatment of aluminum alloys .
- 12.姜志華，“鋁合金電弧銲接及硬軟銲應用技術”，台北徐氏基金會，民國 84 年。
- 13.辛培舜，“淺談鋁及鋁合金相關問題”，機械月刊，9，民國 71 年。
- 14.Albert,D. (1993). Aluminum alloys in arc welded construction. Welding in the world , Vol.32 . .
- 15.ASM(1985). Metals Handbook. 9th Ed. Vol.6 , Welding , Brazing and Soldering .
- 16.Cary, H. B. (1994). Modern welding technology. 3rd Ed. Englewood Cliff, New Jersey, Prentice-Hall Inc. 1896
- 17.劉信男編著，“Tig 銲接實務與電阻點銲技術”，全華，民國 80 年。
- 18.J. A. Pender(1986). Welding. 3rd Ed. New York : McGraw-Hill Ryerson Ltd.
- 19.洪偉仁，“鋁合金銲接特性與惰性氣體遮護電弧銲接技術”，技術與訓練，3，民國 87 年。
- 20.李哲志，“高強度2219鋁合金之銲接特性研究”，國立交通大學機械工程研究所碩士論文，民國78年。
- 21.蔡金峯，“高強度鋁合金之銲接冶金”，金工，3，民國 76 年。

- 22.T. D. Burleigh, "The Postulated Mechanism for Stress Corrosion Cracking of Aluminum Alloys," Corrosion, Vol. 47, pp.89-98, 1991.
- 23.S.P. Lynch: Mechanisms of Intergranular Fracture, Materials Science Forum,vol. 46, 1989, pp. 1-24.
- 24.王鋒，斷裂力學，南寧，廣西人民出版社。
- 25.黃啟恩，“壓力容器氫破壞機制與防止對策研究”，國立雲林科技大學，環境與安全工程系碩士論文，民國89年。
- 26.顏子翔、張志成、陳寶東，“儲氫技術現況及其面臨問題”，石油季刊，第46卷第2期，民國99年。
- 27.吳信達，“超輕型質子交換膜燃料電池之研究”，國立交通大學機械工程學系博士論文，民國99年。
- 28.廖紹延，“可攜式氫燃料電池儲氫氣瓶之設計與實作”，國立交通大學工學院精密與自動化工程學程碩士論文，民國99年。
- 29.Mazzolani,F. M. (1985). Aluminum alloy structures. Boston: Pitman Publishing Inc.
- 30.陸仁凱，“7XXX系含鈦鋁合金的顯微結構與機械性質之分析”，國立中央大學機械工程所碩士論文，民國95年。
- 31.黃錦鐘 譯，“鋁合金的銲接”，機械月刊第二十二卷第七期，1996年7-10月。

- 32.楊景元，“冷加工對鋁合金 1050 鋁件機械性質影響之研究”，國立台灣師範大學工業教育研究所碩士論文，民國 88 年。
- 33.陳憲雄，“鋁合金資料集”，啟學出版社，民國 78 年 6 月。
- 34.劉燕妮，“7075 鋁合金之熱處理及其顯微破壞結構”，國立台灣大學材料科學與工程學研究所碩士論文，民國 85 年。
- 35.J.E. Hatch(1984). Aluminum : Properties and Physical Metallurgy. Metals Park Ohio : American Society for Metals.
- 36.Z. W. Huang , M. H. Loretto , R. E. Smallman and J. White(1994). The Mechanism of Nucleation and Precipitation in 7075-0.7 Li Alloy. Acta. Metall. Mater. Vol.42 No.2.
- 37.曾光宏、吳春森、王本智，“活性助鋁劑對氬鋁鋁道成形之影響”，，
鋁接與切割，2002。
- 38.周長彬，蘇程裕，蔡丕椿，郭央謙，鋁接學(修訂版)，全華圖書，2008。
- 39.陳國寧，“利用有機-無機混成法製備金屬防蝕薄膜之研究”，國立中央大學化學工程與材料工程研究所碩士論文，民國 94 年。
- 40.魏豐義、吳覺宇、蔡文達等，“鋼鐵材料之腐蝕與防蝕”，中國材料科學學會， pp501~p564，1998。

- 41.楊淑梅，“以溶膠-凝膠程序製備無機複合膜之抗高溫氧化及防蝕性質研究”，中原大學化學工程學系碩士學位論文，民國 90 年。
- 42.張伯鴻，“海水淡化廠出水最佳防蝕方式研究”，國立成功大學環境工程學系碩士論文，民國 93 年。
- 43.<http://elearning.stut.edu.tw/caster/4/no1/1.htm>
- 44.崔中敏，“鈉水玻璃塗料的固化技術及其應用”，山東建築工程學院學報。
- 45.林學貴，“水玻璃生產技術及在建築方面的應用”，大連水產學院學報，第 8 卷 2、3 期，1993。
- 46.Specialty Business Group, Silicates Division, “The OxyChem Sodium Silicates Handbook”.
- 47.劉品華，李照剛，楊芬，楊勳章，“半 IPN·技術複合聚乙稀醇-水玻璃的研究”，曲靖師範學院化學系(中國)。
- 48.蔡敏行“都市垃圾焚化反應灰安定化之研究”，國立成功大學資源工程研究所，200107。
- 49.程海麗，“建築材料課程教案”北方工業大學。
- 50.林碧，盧錦堂，乙網“矽酸鈉封閉后處理對磷化熱鍍鋅鋼耐蝕性的影響”，腐蝕科學與防護技術，vol.20, No.2,2008。

51. Mei-rong Yuan, Jin-tang Lu, Gang Kong, “Effect of SiO₂: Na₂O molar ratio of sodium silicate on the corrosion resistance of silicate conversion coatings”, Surface & Coatings Technology 1229-1235, (2010) 204。
52. Nausha Asrar, Anees U. Malik, Shahreer Ahmed (1998) “CORROSION PREVENTION WITH SODIUM SILICATE” Technical Report N0.TR3804/EVP95013。
53. 邢春禮、費穎、韓俊、越廣播、秦裕琨，“氫能與燃料電池能源系統”，節能技術，vol.27, Sum.No.155,2009。
54. 曲新生、陳發林，“氫能技術”，五南，pp. 63，2006。
55. Li, et al., Corrosion resistance PEM fuel cell, US Patent 5,624,769 (1995)

