

磷酸鹽對碳鋼在硫酸鈉水溶液中抗蝕性之研究

陳崑雄·徐聰仁* 著

The Study of the Inhibitive Effect of Phosphates on a Carbon Steel in Sodium Sulfate Solutions

*Kun-Shiung Chen and Chung-Jen Hsu**

摘 要

本研究以動電位掃描極化方式來探討磷酸二氫鈉對碳鋼在硫酸鈉水溶液中之抗蝕性，並將所得極化數據代入 REDIF 程式中計算出腐蝕電流密度、Tafel 斜率及極化電阻，以探討硫酸鈉濃度、磷酸鹽含量、pH 值和電導度對腐蝕速率的影響。另外，輔以重量損失法以確定電化腐蝕實驗數據的可靠性。這些結果將以可能的物理作用和化學反應解釋之。

ABSTRACT

The inhibitive effect of sodium dihydro-phosphate on carbon steels in sodium sulfate solutions was studied by potentiodynamic polarization method. The polarization data obtained were then transferred to the REDIF program to calculate the corrosion current densities, Tafel slopes and polarization resistances. The effects of the sulfate concentrations, phosphate contents, pH values and the solution conductivities on the corrosion rates was examined. In addition, one set of weight loss experiments was done to check the reliableness of electrochemical corrosion data. These results were explained by various probable physical actions as well as chemical reactions.

Key words: Inhibitive effects of phosphates, Effects on carbon steel corrosion, Influenced by pH and sulfates.

一、簡 介

由於工業化的進展，大量的燃燒化石燃

料及石化工業的蓬勃發展，造成 SO_2 的大量排放。 SO_2 可經由光化學反應和與水的作用，生成 H_2SO_4 ，並吸附於金屬表面的濕

*逢甲大學材料科學系

Dept. of Materials Science, Feng Chia University, Taichung.

性薄膜，造成鋼鐵材料的腐蝕。

由於磷酸鹽被使用在防蝕工程上的歷史已相當久遠，除了可生成磷酸鹽皮膜來保護鐵件外，亦可添加於含水的腐蝕性環境中藉著 pH 值的改變，降低環境對金屬的腐蝕速率。另外，本研究以碳鋼作為實驗的基材，由於它在相對上較為單純，且為常用的金屬構造物，故可兼具理論的探討及實際的應用。

基於以上的原因，故選用磷酸鹽作為硫酸鈉系統（硫酸根離子之來源）之腐蝕抑制劑，並探討 SO_4^{-2} 濃度、 H_2PO_4 含量和 pH 值對腐蝕速率的影響及可能的反應機構。據我們所知，目前尚無人對此類組合做有系統之研究。

二、實驗方法

本實驗可分成兩大部份：

2.1 電化腐蝕實驗

分別選取 4 種磷酸鹽（ NaH_2PO_4 ）濃度（0.0016、0.008、0.04 和 0.10M）及 4 種硫酸鈉濃度（0.001、0.025、0.10 和 0.125 M），在 5 種不同 pH 值環境下（3、5、7、9 和 11）分別測得中碳鋼的極化曲線。並利用本實驗室自行發展之 REDIF 程式⁽¹⁾以計算腐蝕電流密度、鐵弗爾係數及極化電阻值。實驗前後溶液的電導度分別記錄作為參考之用。試片以砂紙研磨，正面至 1000 號，反面至 600 號，以丙酮脫脂、水洗、蒸餾水清洗、吹乾、曝露於溶液之面積為 1.0cm^2 。溶液分別以硫酸及氫氧化鈉調整 pH 值，浸漬時間 1 小時（通空氣攪拌）。掃描速率 1mV/sec ，先向陰極極化至 -1.0V ，再由 -1.0V 向陽極極化至 $+1.0\text{V}$ 。有關實驗裝置在他處已述及⁽¹⁾。

2.2 浸漬實驗（重量損失實驗）

配製下列溶液：

- (1) $[\text{SO}_4^{-2}] = 0.025\text{M}$ ， $[\text{H}_2\text{PO}_4] = 0.00\text{M}$ （五槽）
- (2) $[\text{SO}_4^{-2}] = 0.025\text{M}$ ， $[\text{H}_2\text{PO}_4] = 0.04\text{M}$ （五槽）
- (3) $[\text{SO}_4^{-2}] = 0.025\text{M}$ ， $\text{pH} = 5$ （五槽）

每槽置入六片低碳鋼試片（ $50.5 \times 2.51 \times 0.1\text{mm}$ ），研磨至 400 號，以丙酮脫脂、水洗，蒸餾水沖洗、乾燥，稱重並記錄之。浸漬時間為 45 天，以 ASTM C. 3.5 方法除去表面鏽層。

三、結果與討論

實驗結果示於圖 1 至 12，其大要及討論列述如下：

3.1 重量損失與腐蝕電流密度之比較

由圖 1 至圖 3 可知，經由電化學加速實驗方法而得之腐蝕電流密度值和由浸漬實驗方法所得之平均重量損失數據具有一相似

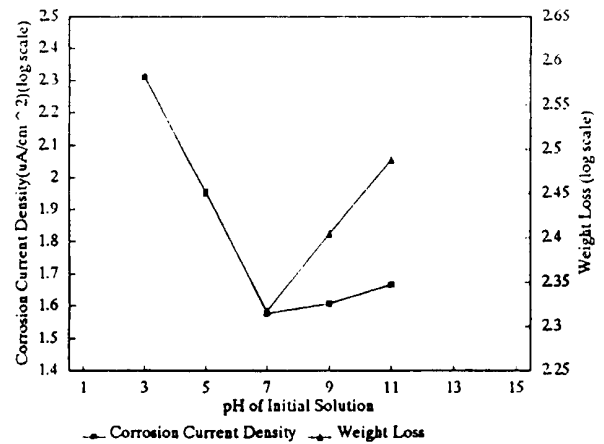


圖 1 碳鋼在 $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 0.025\text{M}$ ，且初 $[\text{NaH}_2\text{PO}_4] = 0.00\text{M}$ 水溶液中，重量損失和電化腐蝕實驗數據比較。

Fig. 1 The comparison of the weight loss and electrochemical polarization data of carbon steel in an aqueous solution of $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 0.025\text{M}$ and initial $[\text{NaH}_2\text{PO}_4] = 0.00\text{M}$.

的趨勢，這說明了利用電化學加速實驗方法，可供我們在短時間內評定一抑制劑在何種環境下和何種濃度時有最佳之抑制效果。

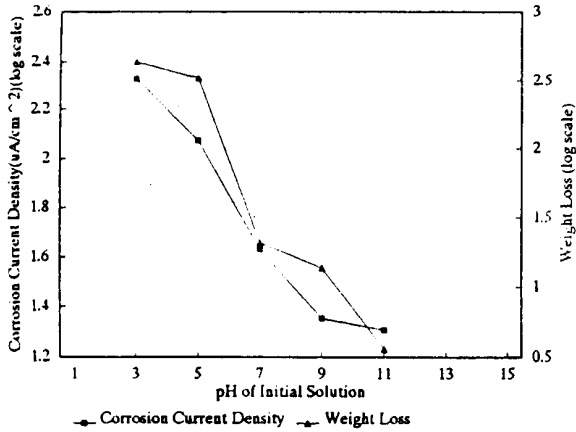


圖 2 碳鋼在 $[Na_2SO_4] = 0.025M$ ，且初 $[NaH_2PO_4] = 0.04M$ 水溶液中，重量損失和電化腐蝕實驗數據比較。

Fig. 2 The comparison of the weight loss and electrochemical polarization data of carbon steel in an aqueous solution of $[Na_2SO_4] = 0.025M$ and initial $[NaH_2PO_4] = 0.04M$.

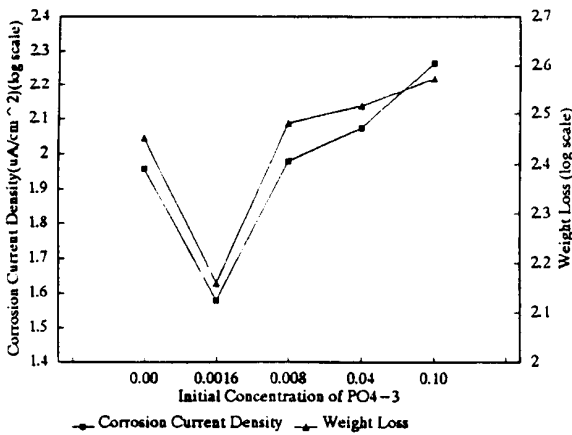


圖 3 碳鋼在 $[Na_2SO_4] = 0.025M$ ，且初 $pH = 5$ 水溶液中，重量損失和電化腐蝕實驗數據比較。

Fig. 3 The comparison of the weight loss and electrochemical polarization data of carbon steel in an aqueous solution of $[Na_2SO_4] = 0.025M$ and initial $pH = 5$.

3.2 SO_4^{-2} 濃度對腐蝕速率的影響

僅考慮 SO_4^{-2} 濃度對腐蝕速率的影響，其結果歸納於圖 4 至圖 8。 $[H_2PO_4^-] = 0.00M$ 表示不含抑制劑。

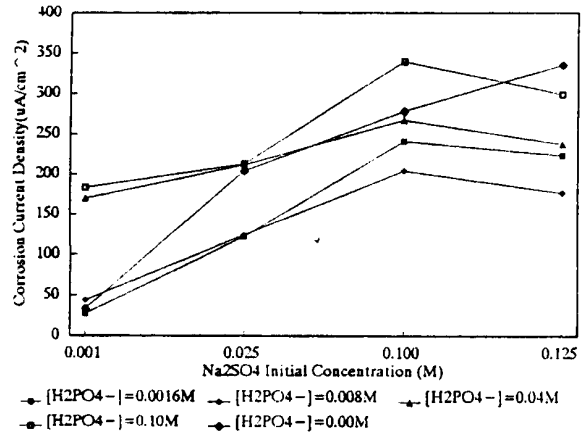


圖 4 中碳鋼在 $pH = 3$ ，不同 Na_2SO_4 及 NaH_2PO_4 濃度下之腐蝕電流密度。

Fig. 4 Corrosion current densities for medium carbon steel in solutions at $pH = 3$ and various concentrations of Na_2SO_4 and NaH_2PO_4 .

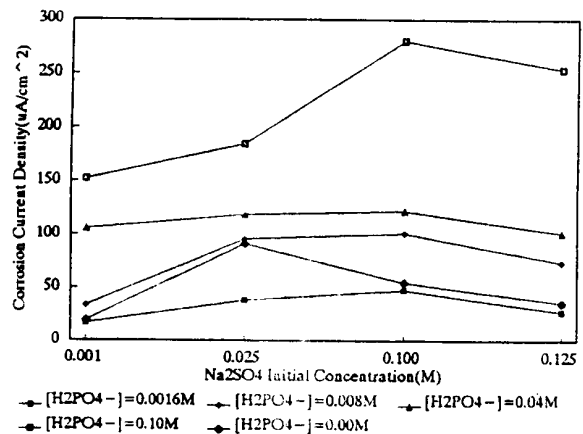


圖 5 中碳鋼在 $pH = 5$ ，不同 Na_2SO_4 及 NaH_2PO_4 濃度下之腐蝕電流密度。

Fig. 5 Corrosion current densities for medium carbon steel in solutions at $pH = 5$ and various concentrations of Na_2SO_4 and NaH_2PO_4 .

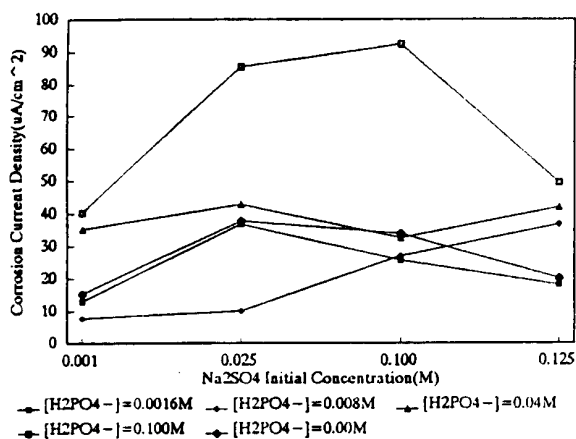


圖 6 中碳鋼在 pH=7，不同 Na₂SO₄ 及 NaH₂PO₄ 濃度下之腐蝕電流密度。

Fig. 6 Corrosion current densities for medium carbon steel in solutions at pH = 7 and various concentrations of Na₂SO₄ and NaH₂PO₄.

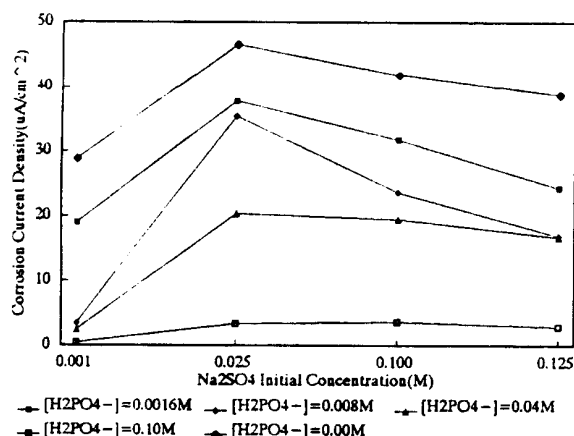


圖 8 中碳鋼在 pH=11，不同 Na₂SO₄ 及 NaH₂PO₄ 濃度下之腐蝕電流密度。

Fig. 8 Corrosion current densities for medium carbon steel in solutions at pH = 11 and various concentrations of Na₂SO₄ and NaH₂PO₄.

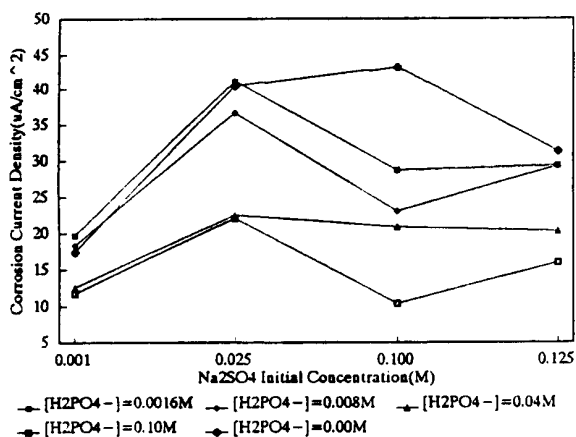


圖 7 中碳鋼在 pH=9，不同 Na₂SO₄ 及 NaH₂PO₄ 濃度下之腐蝕電流密度。

Fig. 7 Corrosion current densities for medium carbon steel in solutions at pH = 9 and various concentrations of Na₂SO₄ and NaH₂PO₄.

1. 不含磷酸鹽抑制劑的腐蝕系統

由實驗結果發現，在不含抑制劑的硫酸鈉試驗（定名為空白實驗）中，除了在 pH = 3 時， i_{corr} 隨著 SO_4^{2-} 濃度的增加而上升

外，其餘 5、7 及 11 時， i_{corr} 均隨 SO_4^{2-} 濃度之增加而增加，然後減少，在 SO_4^{2-} 濃度等於 0.025M 時有極大值出現（pH = 9 時，極大值出現於 SO_4^{2-} 濃度等於 0.10M 時）。究其出現極大值原因，可能係由於 SO_4^{2-} 離子具有促進腐蝕和抑制腐蝕反應的雙重性妥協的結果⁽²⁾。當 SO_4^{2-} 作為抑制劑時，則可能形成 $Fe_x(SO_4)_y$ ^(3,4) 及 $Fe_2SO_4(OH)_2$ ^(5,6)（鹼性時）的薄膜；當其濃度小於等於 0.025 M 時，它作為腐蝕促進劑，但當其濃度大於或等於 0.10M 時，則作為一種抑制劑。

以上的行為，可歸納作如下的解釋：

- (1) SO_4^{2-} 在低濃度與其他如 OH^- 離子競爭吸附在工作電極上，以致妨礙、攻擊和破壞鐵氫氧化物保護膜的生成，如此則會增大腐蝕電流密度。
- (2) SO_4^{2-} 在較高濃度時（pH = 5、7、9、11）可生成有效之 $Fe_x(SO_4)_y$ 薄膜而當作抑制劑，然而當 SO_4^{2-} 濃度不夠時則形成之保護膜不能完全涵蓋金屬表面，反而增

加腐蝕速率。另外， SO_4^{-2} 在低 pH 環境下反而顯出類似 Cl^- 般的攻擊性而加速腐蝕。

(3)在酸性中 (pH=3)，由於 H^+ 的大量存在，降低了 SO_4^{-2} 與鐵之吸附作用，使得 $\text{Fe}_x(\text{SO}_4)_y$ 及鐵氫氧化物薄膜不易生成，並可能產生自我催化的行為^(7,8)，以致增大腐蝕電流密度。再者，在弱酸性 (pH=5)，中性和鹼性環境中， SO_4^{-2} 濃度小於和等於 0.025M 時， SO_4^{-2} 在鐵局部表面可能亦有上述之行爲 (局部酸化作用)⁽⁹⁾，具有加速腐蝕作用。但當 SO_4^{-2} 濃度升至 0.1M 或 0.125M 時，由於其數目增多，可能吸附在金屬工作電極上，形成 $\text{Fe}_x(\text{SO}_4)_y$ 的保護膜，而抑制了腐蝕。如果單就 SO_4^{-2} 為抑制的觀點而論， SO_4^{-2} 濃度必需加到足夠量時，才會有抑制作用，否則反而會促進腐蝕。

2. 含磷酸鹽抑制劑的腐蝕系統

含抑制劑之硫酸鈉溶液的實驗結果歸納如下：

(1)圖 4 示出，當 pH=3： SO_4^{-2} 濃度從 0.001 M 增至 0.10M 時，含抑制劑的硫酸鈉溶液與不含抑制劑的硫酸鈉溶液之趨勢相吻合 (即 i_{corr} 皆隨 Na_2SO_4 濃度升高而增加)，這顯示了 SO_4^{-2} 的濃度在此範圍為一主要影響 i_{corr} 的變因。但當 SO_4^{-2} 濃度增至 0.125M 時，加入抑制劑之 i_{corr} 反而呈下降之趨勢，這可歸因於：在較高之 pH SO_4^{-2} 在濃度為 0.125M 時就可能產生 $\text{Fe}_x(\text{SO}_4)_y$ 之薄膜而有抑制腐蝕之效果，然而在 pH=3 時， $\text{Fe}_x(\text{SO}_4)_y$ 可能產生酸之再生循環而分解，遂令 i_{corr} 上升。但當吾人加入 NaH_2PO_4 時，金屬鐵局部表面可能形成 $\text{Fe}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ 薄膜而具微弱的抑制作用，此鐵磷酸鹽皮膜具有抵消 $\text{Fe}_x(\text{SO}_4)_y$ 薄膜

被酸化催化之作用。

(2)圖 5 示出，當 pH=5：在 SO_4^{-2} 濃度從 0.001 M 增至 0.125M 時，含抑制劑的硫酸鈉溶液與不含抑制劑的硫酸鈉溶液之趨勢大致相吻合 (即 i_{corr} 皆先隨 SO_4^{-2} 濃度升高而增加，然後下降)。這顯示了 SO_4^{-2} 濃度為一主要影響 i_{corr} 的變因。然而，當 SO_4^{-2} 濃度為 0.025M 及 0.10M 時，為何不含抑制劑之溶液與含抑制劑之溶液的趨勢相反？此可歸因於加入之 H_2PO_4^- 離子會和 SO_4^{-2} 離子競爭吸附於鐵表面，雖然 SO_4^{-2} 整體濃度為 0.1M，但實際表面濃度卻小於 0.1M，加上 H_2PO_4^- 在鐵表面上可能形成抑制性 $\text{Fe}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ 薄膜，因而使得最大 i_{corr} 由 0.025M (不加抑制劑) 移至 0.1M (加抑制劑)，而造成趨勢相反的情形。

(3)圖 8 示出，當 pH=11： SO_4^{-2} 濃度從 0.001 M 增至 0.125M 時，含抑制劑的硫酸鈉溶液與不含抑制劑的硫酸鈉溶液之趨勢完全相符，這顯示了在 pH=11， SO_4^{-2} 濃度為 0.125M 及 0.1M 時，可能生成 $\text{Fe}_x(\text{SO}_4)_y$ 及 $\text{Fe}_2\text{SO}_4(\text{OH})_2$ 薄膜而抑制腐蝕。

(4)圖 7 示出，當 pH=9：在 SO_4^{-2} 濃度從 0.001 M 增至 0.125M 時，含抑制劑的硫酸鈉溶液與不含抑制劑的硫酸鈉溶液之趨勢大致相吻合。然而，在不含抑制劑之 SO_4^{-2} 濃度為 0.1M 時之 i_{corr} 反而大於濃度為 0.025M 時之 i_{corr} 。此種在高濃度 SO_4^{-2} 不顯出抑制作用的現象可歸於在 pH=9， SO_4^{-2} 濃度為 0.10M 時產生局部酸化而導致孔蝕所致⁽⁹⁾。若未產生孔蝕，我們預測 SO_4^{-2} 當顯出抑制作用，此有待進一步的觀察和研究。同樣的情形也發生在 pH=9， SO_4^{-2} 濃度為 0.125M 加抑制劑的腐蝕環境中。

(5)圖 6 示出，當 pH=7：含抑制劑的情形

中可分成兩種趨勢，其一為初 NaH_2PO_4 濃度為 0.04M 及 0.0016M 時， i_{corr} 在 SO_4^{-2} 濃度為 0.025M 時有最大值（類似 $\text{pH}=9、11$ 時）。其一為初 NaH_2PO_4 濃度為 0.1M 時， i_{corr} 在 SO_4^{-2} 濃度為 0.10M 時有最大值（類似 $\text{pH}=3、5$ 時）。此混亂的現象可歸因於兩種趨勢（ $\text{pH}=9、11$ ， $[\text{SO}_4^{-2}]=0.025\text{M}$ 時有極大 i_{corr} 及 $\text{pH}=3、5$ ， $[\text{SO}_4^{-2}]=0.10\text{M}$ 時有極大 i_{corr} ）的混合而成，也就是諸多因素互相制衡的結果。

3.3 磷酸鹽含量對腐蝕速率的影響

固定其他變因，僅考慮初 NaH_2PO_4 含量對腐蝕速率的影響，結果歸納於圖 9 至圖 14。實驗顯示在某一定 SO_4^{-2} 濃度， H_2PO_4^- 含量對腐蝕的影響可分成兩種情形：第一種為 $\text{pH}=3、5$ 和 7 時， i_{corr} 隨著 H_2PO_4^- 含量的增加先下降而後上升，第二種為 $\text{pH}=9、11$ 時， i_{corr} 隨著 H_2PO_4^- 含量的增加而下降（包含 $[\text{H}_2\text{PO}_4^-]=0.0\text{M}$ 之點）。

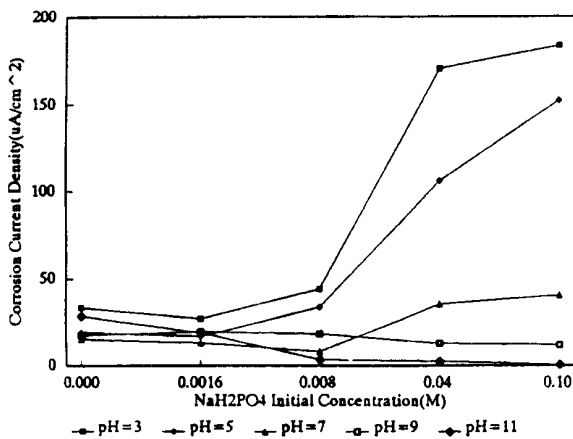


圖 9 中碳鋼在 $[\text{Na}_2\text{SO}_4]=0.001\text{M}$ ，不同 $[\text{NaH}_2\text{PO}_4]$ 及 pH 值環境下之腐蝕電流密度。

Fig. 9 Corrosion current densities for medium carbon steel in solutions of $[\text{Na}_2\text{SO}_4]=0.001\text{M}$ and various $[\text{NaH}_2\text{PO}_4]$ at various pHs.

先討論第一種情形，當 $\text{pH}=3、5$ 及 7 時，導致 i_{corr} 先降低後上升之原因可能為 Fe^{+2} 與 H_2PO_4^- 形成 $\text{Fe}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ 皮膜，此皮膜具有微弱保護性（較 FeHPO_4 為弱）。然

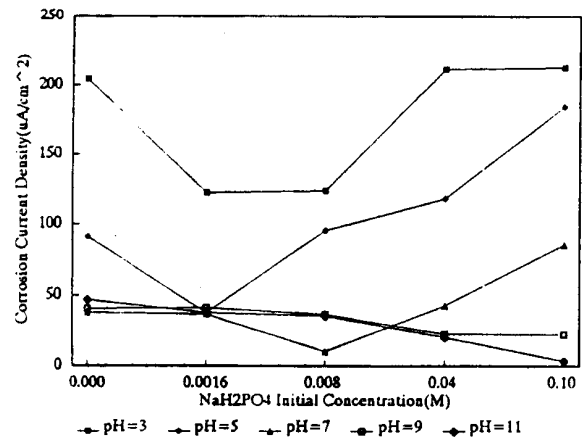


圖 10 中碳鋼在 $[\text{Na}_2\text{SO}_4]=0.025\text{M}$ ，不同 $[\text{NaH}_2\text{PO}_4]$ 及 pH 值環境下之腐蝕電流密度。

Fig. 10 Corrosion current densities for medium carbon steel in solutions of $[\text{Na}_2\text{SO}_4]=0.025\text{M}$ and various $[\text{NaH}_2\text{PO}_4]$ at various pHs.

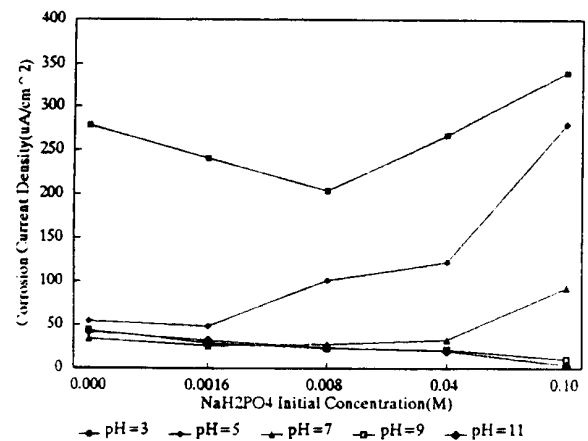


圖 11 中碳鋼在 $[\text{Na}_2\text{SO}_4]=0.10\text{M}$ ，不同 $[\text{NaH}_2\text{PO}_4]$ 及 pH 值環境下之腐蝕電流密度。

Fig. 11 Corrosion current densities for medium carbon steel in solutions of $[\text{Na}_2\text{SO}_4]=0.10\text{M}$ and various $[\text{NaH}_2\text{PO}_4]$ at various pHs.

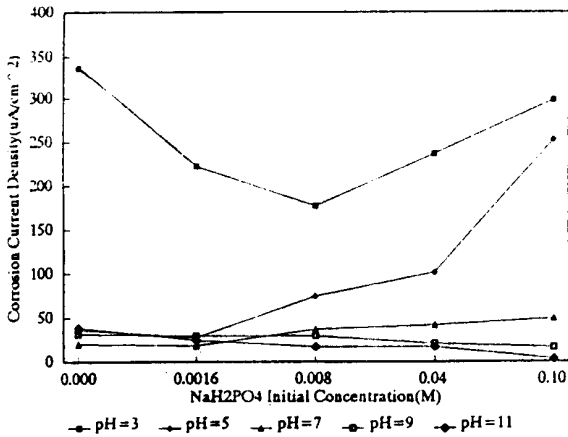


圖 12 中碳鋼在 $[Na_2SO_4] = 0.125M$ ，不同 $[NaH_2PO_4]$ 及 pH 值環境下之腐蝕電流密度。

Fig. 12 Corrosion current densities for medium carbon steel in solutions of $[Na_2SO_4] = 0.125M$ and various $[NaH_2PO_4]$ at various pHs.

而，此皮膜也不會斷地受到 H^+ 之攻擊而破壞； $H_2PO_4^-$ 濃度增加，電導度亦隨之增加（數據未列出）此可能導致 i_{corr} 之增加。換言之， $H_2PO_4^-$ 有雙重作用，互相妥協，可能有極小值。

第二種情形，當 $pH=9、11$ 時， i_{corr} 之所以會隨著 $H_2PO_4^-$ 的濃度增加而減小，主要是因為在 $pH=1$ 和 11 時，磷酸鹽主要是以 HPO_4^{2-} 離子存在（ $pH=11$ 時，除了此離子外，尚有較少量之 PO_4^{3-} 離子）。就我們所知，亞鐵離子可與 $H_2PO_4^-$ ， HPO_4^{2-} 和 PO_4^{3-} 離子反應分別生成 $Fe(H_2PO_4)_2$ 、 $FeHPO_4$ 、 $Fe_3(PO_4)_2$ ，而其溶解度依此次序而減小。所以，在 $pH=9、11$ 時，鐵表面可沈積抗蝕性良好之 $FeHPO_4$ 及 $Fe_3(PO_4)_2$ 皮膜而抑制腐蝕，加之在鹼性溶液中，對各陰離子之吸附能力依此趨勢而遞增： $SO_4^{2-} < HPO_4^{2-} < PO_4^{3-} < OH^-$ 。(2)況且在鹼性環境中， OH^- 離子之存在並不會破壞 $FeHPO_4$

及 $Fe_3(PO_4)_2$ 皮膜之生成，反而可和 Fe^{+2} 生成 $Fe(OH)_2$ 或 $Fe(OH)_3$ 而抑制腐蝕。因此， $H_2PO_4^-$ 離子加入愈多， i_{corr} 也就愈小。

四、結 論

由以上之結果及討論，可歸納 SO_4^{2-} 對腐蝕速率之影響如下：

SO_4^{2-} 具有促進和抑制腐蝕反應的雙重性，在鹼性溶液 ($pH > 7$)，當其濃度小於和等於 $0.025M$ 時，它做為腐蝕促進劑，有如 Cl^- ，當其濃度大於和等於 $0.1M$ 時，則做為一種抑制劑，可能係形成 $Fe_3(SO_4)_2$ 和 $Fe_2SO_4(OH)_2$ 所致。

至於 $H_2PO_4^-$ 加上中性和酸性的 SO_4^{2-} 溶液之結果顯示， $H_2PO_4^-$ 具有雙重性，在較低濃度它呈抑制腐蝕作用，可能係形成 $Fe(H_2PO_4)_2$ 皮膜之故；在較高濃度它呈促進腐蝕作用，蓋 H^+ 離子有破壞薄膜之作用，由於電導度提高而促進此破壞作用。此可解釋在某一固定 SO_4^{2-} 濃度當 $pH=3、5$ 和 7 時 i_{corr} 隨著 $H_2PO_4^-$ 含量先下降而後上升。然而，在鹼性溶液，亞鐵離子可與 $H_2PO_4^-$ 、 HPO_4^{2-} 和 PO_4^{3-} 形成 $Fe(H_2PO_4)_2$ 、 $FeHPO_4$ 、 $Fe_3(PO_4)_2$ 而沈積在金屬表面上，其溶解度依序減少(保護性依次增加)。此可說明，在某固定 SO_4^{2-} 濃度， i_{corr} 隨著 $H_2PO_4^-$ 含量的增加而下降。

致謝：本計畫經費由國科會提供，NSC-80-0405-E035-13，在此表示謝忱。

參考資料

- (1) 洪崇嶺，鉻酸鹽對碳鋼在硫酸鹽水溶液中抗蝕性和電化腐蝕速率之研究，逢甲大學化學工程研究所碩士論文，1991。
- (2) J. Tousek, Theoretical Aspects of the Localized Corrosion of Metals, Trans Tech Publications LTD, p. 93; p. 151-152; p. 156-158, 1985.

- (3) A. M. Beccaria and G. Poggi, *Corrosion*, Vol. 43, No.3, p. 153, 1987.
- (4) Mars G. Fontana, *Corrosion Engineering*, 3rd, ed., McGraw-Hill international edition, p. 39, p. 319-320, 1986.
- (5) T. E. Graedel, *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 136, No.4, p.193C, 1989.
- (6) T. E. Graedel, *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 136, No.4, p.204C, 1989.
- (7) W. H. Ailor, *Atmospheric Corrosion*, John Wiley & Sons Inc., Vol. I, p. 37-41, 1982.
- (8) J. C. Scully, *The Fundamentals of Corrosion*, 2nd ed., Pergamon press Ltd., p.108-110, 1975.
- (9) A. D. Keitelman and J. R. Galvele, *Corrosion Science*, Vol.22, No.8 pp. 739-751, 1982.