

鋼材氫脆防治之抑制劑研究

The Application of Inhibitors for Preventing Hydrogen Embrittlement in Steels

計畫編號：NSC 83-0405-E-019-003
執行期限：82年8月1日至83年7月31日

主持人：吳建國 國立臺灣海洋大學材料工程研究所 教授
研究助理：莊智欽 國立臺灣海洋大學船舶機械工程研究所 研究生

一、中文摘要

眾所皆知，在溼式硫化氫的環境中鋼材尤易遭受到氫破壞和腐蝕破壞的問題。為了減少鋼材的氫脆破壞所採用的防治對策有材料慎選、設計、抑制劑的添加、表面改質及顯微組織控制等。現今對腐蝕抑制劑的應用已非常廣泛，惟對氫脆方面的抑制劑卻鮮少有人探討。因此，本研究即針對十六種化學藥劑在溼式硫化氫環境中的添加，來評估其對氫脆的抑制效果，所採用的實驗方法為電化學氫滲透法。另一方面也量測這十六種化學藥劑對腐蝕的影響。

由氫滲透的結果顯示，當添加 Fe^{3+} ， Fe^{2+} ， Cu^{2+} ， Zn^{2+} 和 Ni^{2+} 離子于溼式硫化氫環境中可抑制鋼材發生氫脆。但是，腐蝕實驗的結果卻顯示 Fe^{3+} ， Cu^{2+} 和 Ni^{2+} 離子的添加會加速鋼材腐蝕。 Mn^{2+} ， Mg^{2+} ， Ca^{2+} ， Cl^- ， SO_4^{2-} 和 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 的添加對氫滲透的影響不大。不過， Mn^{2+} ， Mg^{2+} 和 Ca^{2+} 離子有抑制腐蝕的功效。 V_2O_5 則屬陰極促進劑。 CrO_4^{2-} ， MoO_4^{2-} 和硫脲(thiourea)具有抑制腐蝕的效益，但卻是氫滲透的促進劑。

關鍵詞：溼式硫化氫，鋼材，氫脆，腐蝕，氫滲透，陰極毒物。

ABSTRACT

It is well known that steels are susceptible to hydrogen degradation and corrosion damage in wet sulfide environments. Approaches employed by researchers to minimize the hydrogen embrittlement problem include materials selection, design, inhibition, surface modification and control of the microstructure. Currently, inhibitors are extensively used for various types of corrosion, but the use of inhibitor is an undeveloped control technique for hydrogen embrittlement. In this study, electrochemical hydrogen permeation technique was used to evaluate the effect of the addition of sixteen chemical additives on hydrogen absorption in steel to improve the hydrogen embrittlement resistance. A corrosion measurement was also performed to search an effective inhibitor for both corrosion control and hydrogen degradation in wet sulfide environment.

The permeation results show that addition of Fe^{3+} ， Fe^{2+} ， Cu^{2+} ， Zn^{2+} and Ni^{2+} ions to wet

sulfide environments are benefit for hydrogen embrittlement resistance of steel, but Fe^{3+} , Cu^{2+} and Ni^{2+} ions may cause the accelerated corrosion of steel. Hydrogen permeation data are slightly affected by addition of Mn^{2+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Cl^- , SO_4^{2-} and $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ions. V_2O_5 exhibits a hydrogen poison effect for steel. CrO_4^{2-} , MoO_4^{2-} and thiourea are corrosion inhibitors, also show cathodic poison effect.

Key words:wet sulfide, steel, hydrogen embrittlement, corrosion, hydrogen permeation, cathodic poison.

二、計畫緣由與目地

因為氫的侵入而造成材料機械性質的變劣，一直是學術界與工業界最感頭痛的問題。我們可以這麼說：「氫破壞(hydrogen damage)就是材料機械性質的破壞」。眾所皆知，有許多合金（如Fe, Ni, Ti合金）就是因為氫的侵入而使得其機械性質變劣[1-4]，並進而影響其使用年限及安全性，這對工業的損害真是難以估計。而深受其害之工業有原油的開採、運輸，電鍍工業，鋼鐵的製造及焊接過程等，甚至連航空、核能發電工業也都有氫破壞的擾。另外，由於氫環境所造成之腐蝕破壞問題也不容我們忽視，故應與氫破壞問題一起考慮。

以往國內外氫害抑制劑之研究較為少見，僅略見於氫氣相中添加氧[5]，若在液相中充入氧氣則效果不彰[6]。本實驗室曾嘗試於液相中添加化學藥劑[7]，發現其結果顯示一硫酸鋅具抑制氫滲透的功效十分良好。本研究則繼續針對在濕式硫化氫環境中，添加少許試藥級化學藥品以期能獲得抑制氫滲透的功效，亦即抗氫害的作用。

三、研究方法及成果

(1)材料及試片準備

氫滲透試驗所採用之材料為冷軋低碳鋼(cold rolled low carbon steel)，其化學組成為0.05%C, 0.67%Si, 0.23%Mn, 0.01%P, 0.01%S。將材料切割成25mm×50mm，厚度為0.7~0.8mm，經SiC水磨砂紙研磨至1000號後，以丙酮洗洗並輔以超音波振盪，再用蒸餾水清洗、暖風吹乾。緊接著在試片的陽極面鍍上2000A鎳，以降低實驗之基礎電流(background current)並防止試片表面氧化；試片的另一面（陰極面）則為裸露的材料表面。為腐蝕實驗所採用之材料跟氫滲透試驗所採用的材料是完全一樣的冷軋低碳鋼，且均用SiC水磨砂紙將其研磨至1000號。

(2)化學添加劑

本研究選擇十幾種試藥級之化學藥劑添加於濕式硫化氫的實驗環境中，以評估其抑制氫滲透(hydrogen permeation)及腐蝕(corrosion)之效益。所採用之化學添加劑有 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, CaO , NaCl , Na_2SO_4 , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, V_2O_5 , NH_2CSNH_2 (thiourea), $\text{Na}_2\text{CrO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 等。

(3)氫滲透實驗

本試驗所採用之電化學氫滲透法是根據 McCright所發展之實驗技術[8]而來。實驗裝置是由兩個電解槽、參考電極（飽和甘汞電極）、輔助電極（白金）、恆電位儀、恆電流儀及置於兩電解槽間之試片所構成，如圖 1 所示。試片的陽極面電鍍2000A鎳，陰極面則為裸露之金屬表面，使用3M公司之防酸鹼膠帶將試片完全包覆，而且僅在試片的陰陽極表面的相對位置處各曝露 1cm^2 ，以做為實驗控制面積之用。將試片置於兩電解槽之間，利用矽膠、橡膠墊片及鐵夾將其結合固定。左側電解槽內的電解液剛開始為0.

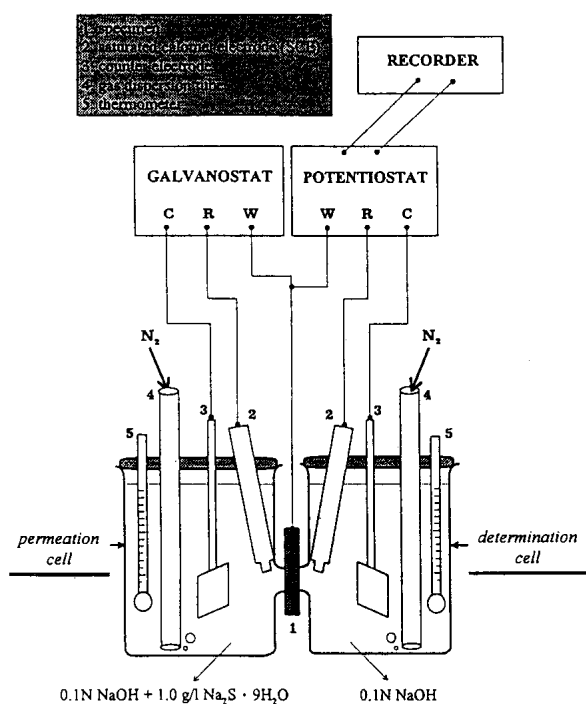


圖 1 電化學氫滲透儀器裝置圖

1N NaOH，將它與恆電流儀連接並施予10mA的恆定電流充氫，使得試片的左側表面為氫進入面，亦即試片的陰極側(cathodic side)；右側電解槽內的電解液為0.1N NaOH，外接恆電位儀並施加+250mV的恆定電位，使得試片的右側表面為氫的釋出面，是為試片的陽極側(anodic side)，其上並鍍有2000Å鎳以防止表面氧化並降低實驗之基礎電流。當氫一離開試片的右側表面即瞬間被離子化，我們經由記錄器將陽極極化電流的變化情形一一記錄下來，以使求得其擴散速率和滲透速率之值。兩電解槽內均充氮氣以除氧，以利實驗變數之控制。特別要注意的是實驗必須要等到陽極極化電流降至 $0.6\mu\text{m}/\text{cm}^2$ 以下時方可進行。再等到陽極極化電流達到穩定狀態之後，才可再添加10g / 1 Na₂S · 9H₂O的陰極促進劑，並將其陽極極化電流的變化情形記錄下來。接下來再依據同樣地步驟，分批加入0.1g, 0.3g, 0.6g及2.0g的化學添加劑，並記錄陽極極化電流

變化情形。

(4)浸漬實驗

將準備好之試片稱重後分別放入1000ml之(0.1N NaOH + 1.0g/l Na₂S · 9H₂O + 3.0g/l化學添加劑)與(3.5% NaOH + 1.0g/l Na₂S · 9H₂O + 3.0g/l化學添加劑)的溶液中，浸漬10天後將其取出，然後用清洗液(10% HCl + 0.1g/l六次甲基四胺)將其表面的腐蝕產物除掉，再量稱試片的重量，並利用光學顯微鏡(optical microscopy, OM)觀察試片表面的腐蝕狀況。本試驗均在25°C及一大氣壓下進行。

(5)動態電位極化曲線掃描試驗

使用三極式之電化學實驗裝置—參考電極(飽和甘汞電極)、輔助電極(白金)和工作電極(試片)。其溶液分別為(0.1N NaOH + 1.0g/l Na₂S · 9H₂O + 3.0g/l化學添加劑)和(3.5% NaCl + 1.0g/l Na₂S · 9H₂O + 3.0g/l化學添加劑)，首先，試片必須在溶液中浸漬1小時，使其與環境達成平衡狀態方可進行實驗。動態電位的掃描速率為+1.0mV/sec，並且從開路電位下0.4V開始掃描。本試驗均在25°C及一大氣壓下進行。

(6)成果與創見

本計畫針對溼式硫化氫環境中，鋼材氫脆抑制劑之研究來做探討。結果發現：有一部份的金屬鹽具有抑制氫脆的作用，另外還發現新的氫滲透促進劑。這些訊息均可提供為鋼材氫脆防治之參考。

四、結論與討論

本研究總共採用十六種試藥級的化學藥劑添加於溼式的硫化氫環境中，以評估其對氫滲透速率及腐蝕速率的影響。根據氫滲透實驗及腐蝕實

驗的結果，可將其歸納成下列幾點：

1. 氫滲透結果顯示—添加 Fe^{3+} ， Fe^{2+} ， Cu^{2+} ， Zn^{2+} 和 Ni^{2+} 離子于濕式硫化氫環境中時，可抑制鋼材氫脆。但是， Fe^{3+} ， Cu^{2+} 和 Ni^{2+} 離子卻會加速鋼材腐蝕。
2. 氫致材料性質變劣的現象可以藉由鋅鹽的添加來避免。此外，鋅鹽在濕式硫化氫環境中也是相當不錯的腐蝕抑制劑。
3. Mn^{2+} ， Mg^{2+} ， Ca^{2+} ， Cl^- ， SO_4^{2-} 和 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 之添加，僅對氫滲透有些微影響。
4. V_2O_5 是一種能促進氫滲透的氫毒物 (hydrogen poison)。
5. CrO_4^{2-} ， MoO_4^{2-} 和thiourea是很好的腐蝕抑制劑，但是對氫滲透而言卻是具有促進作用。
6. 由於大部份的化學添加劑不是對氫滲透有抑制功效，就是對腐蝕有抑制功效，甚少有兩全其美的化學藥劑。因此，或許可以考慮混合添加的方法，以求得兼具兩抑制功效的化學添加劑配方，使得材料能得到更佳的保护效果。

參考資料

1. C.M. Pressouyre, "Hydrogen Traps, Repellers and Obstacles in Steel Consequences on Hydrogen Diffusion, Solubility and Embrittlement", *Met. Trans.*, 14, 2189(1983).
2. R. Dutton, "Materials Degradation Problems in Hydrogen Energy systems", *Int. J. Hydrogen Energy*, 9, 147(1984).
3. D.N. Williams, "The Hydrogen Embrittlement of Titanium Alloys", *J. Ins. Metal*, 91, 185(1962).
4. H. Hagi, Y. Hayashi and N. Ohtani, "Diffusion Coefficient of Hydrogen in Pure Iron Between 230 and 300K", *Trans. JIM*, 20, 663(1979).
5. J.P. Hirth and H.H. Johnson, *Corrosion*, 32, 3(1976).
6. C.L. Chen, P.Y. Lee, D.J. Chiou, C.Y. Chu, J.Y. Lin and J.K. Wu, *Corrosion Prevention and Control*, 40, 71(1993).
7. C.L. Chen, P.Y. Lee, D.J. Chiou, C.Y. Chu, J.Y. Lin and J.K. Wu, *J. Materials Sci. Letter*, 12, 205(1993).
8. R.D. McCright, Ph.D Thesis, The Ohio State Univ. Columbus, OH(1971).