

碳鋼於0.5M包含鋁離子與硫脲的氯化鈉水溶液中之交流阻抗研究

林景崎 劉瑞郁 周世培 李勝隆

EIS of Carbon Steel in 0.5M NaCl Solution Containing Al^{3+} -Thiourea

J.C.Lin, R.Y. Lue, S.P. Jou and S.L. Lee

摘 要

本研究以交流阻抗方法探討添加劑存在與否，對碳鋼於0.5M氯化鈉水溶液中的影響。當環境溫度小於50°C時，添加硫脲與鋁離子於氯鹽環境中，均可抑制碳鋼的腐蝕；然而當溫度大於60°C時，反而會加速其腐蝕。在不同添加劑系統如：硫脲(T)、鋁離子(A)、鋁離子加硫脲(AT)中，將討論溫度對極化阻抗值(R_p)與表面覆蓋率(θ)的影響，並提出腐蝕抑制和腐蝕加速之機理。

關鍵詞彙：抑制劑、加速劑、硫脲、鋁離子、0.5M氯化鈉溶液。

ABSTRACT

EIS of carbon steel in 0.5M NaCl solutions containing whether or not an additive was investigated. The addition of thiourea and aluminium sulphate into the chloride solution inhibits the steel corrosion at temperatures $<50^\circ\text{C}$; however, it accelerates the corrosion at temperatures $>60^\circ\text{C}$. The variation of polarization resistance (R_p) and surface coverage (θ) with temperatures in various systems containing additives such as thiourea (T), Al^{3+} (A), and Al^{3+} -thiourea (AT) is discussed. The mechanisms for corrosion inhibition and for corrosion acceleration are proposed.

Key words: inhibitor, accelerator, thiourea, aluminium ion, 0.5M NaCl solution.

一、前言

硫脲常被用為酸性環境中碳鋼的腐蝕抑制劑⁽¹⁻⁴⁾；然而在中性環境下，由於抑制效率不佳，因此很少探討。Kato等人⁽⁵⁾指出鋁離子可當成在

含50ppm Cl^- 水溶液中對碳鋼腐蝕有抑制作用。Iovchev⁽⁶⁾(發現在20°C、1%下之氯化鈉水溶液中，鋁離子與硫脲混合添加時，其腐蝕抑制效果比個別加入時更好。

本文作者之一曾討論過碳鋼在更濃的氯鹽環

境中(如: 0.5M氯化鈉), 硫酸鋁(A)和硫脲(T)的抑制作用^(7,8), 結果指出: 當這些抑制劑個別使用時, 其腐蝕抑制效率均較混合使用時低。雖然鋁離子比硫脲有較高的抑制效率, 但長時間後卻會造成孔蝕的問題⁽⁷⁾。當溫度小於50°C時AT(系統中同時加入鋁離子和硫脲)可當成一有效的抑制劑; 然而當溫度大於60°C時, AT卻會加速此系統中碳鋼的腐蝕。由於Tafel極化之陽極與陰極曲線, 其線性區均很小, 導致直流極化法無法有效的描述添加劑的電化學行為, 因此採用交流阻抗頻圖法來探討AT低溫系統腐蝕抑制或高溫加速之機理。

二、實驗方法

0.5M氯化鈉溶液是由試藥級氯化鈉加去離子水調製而成, 另加入高純度(>99.99%)的硫酸鋁和硫脲做成測試溶液T(含1mM的硫脲); A(含2.5mM硫酸鋁)以及AT(含1mM硫脲及2.5mM硫酸鋁)。將厚度1mm的低碳鋼平板(0.04% C、0.004% Si、0.29% Mn、0.011% P、0.016% S)切削成2.0×2.0cm²的試片, 以求取浸泡實驗之腐蝕速率, 浸泡測試方法參閱先前之研究⁽⁸⁾, 文中的腐蝕速率是由三次實驗數據平均所得。

EIS交流阻抗量測之裝置, 包括電腦控制的Model 5210兩相鎖定放大器、EG&G PAR 273恆電位儀和EG&G M398軟體。採用標準三電極實驗槽並以飽合甘汞(SCE)為參考電極; 於0.5M氯化鈉溶液通以空氣並控制添加劑之有無。碳鋼試片用環氧樹脂鑲埋, 只留100mm²的裸露表面作為工作電極。碳鋼試片用600號砂紙溼磨、然後於丙酮中去脂再用去離子水沖洗。反應槽溫度則控制在20、40、60及80±0.5°C。以一足夠表面積的圓柱狀白金鈦網當作輔助電極。阻抗以定電位法在腐蝕電位下進行測試(其振幅為±5mV); 頻率範圍在100KHz到10mHz。阻抗

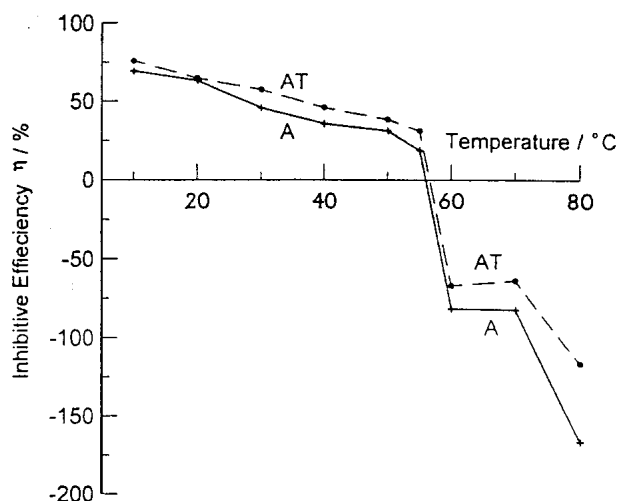


圖 1 碳鋼於系統A(包含2.5mM硫酸鋁之0.5M氯化鈉溶液)和系統AT(包含2.5mM硫酸鋁及1mM硫脲之0.5M氯化鈉溶液)中, 溫度對抑制效率之影響。

Fig. 1 Variation of the inhibitive efficiency with temperature for the systems A (0.5M NaCl solution containing 2.5mM aluminium sulphate) and AT (0.5M NaCl solution containing a mixture of 2.5mM aluminium sulphate and 1mM thiourea).

數據的分析是藉由EQUIVCRT. PAS之電腦程式來獲得等效電路模擬(CDC)的結果, 以求得各相關電路元件⁽⁹⁾。

三、結果與討論

3.1 系統A和AT的抑制效率

由浸泡試驗測試可知, 腐蝕抑制劑之抑制效率定義為: $(1 - \frac{W_i}{W_0}) \times 100$, 其中 W_0 是指在純0.5M氯化鈉溶液中的腐蝕速率(mdd)而 W_i 則是指有抑制劑加入時系統的腐蝕速率(mdd)。抑制效率愈高表示該腐蝕抑制劑的防蝕效果較好。在A或AT系統中, 溫度的影響非常重要。由圖1看出: 在10~50°C時, A及AT抑制劑的抑制效率隨溫度增加而緩慢地呈線性遞減; 在50~60°C抑制效率則快速遞減; 大於55°C則變成負值。由此

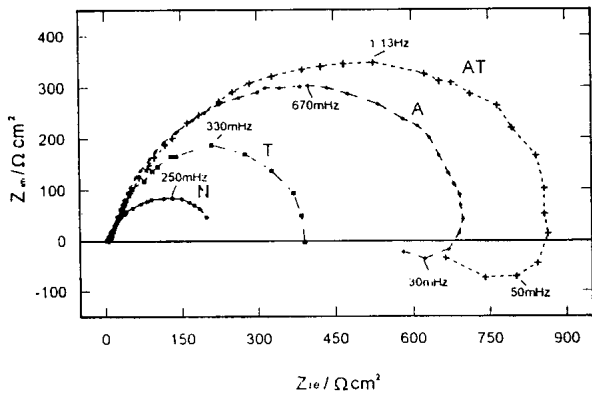


圖 2(a) 碳鋼於25°C之各系統浸泡五天後的奈氏圖：N 不含添加劑之0.5M氯化鈉溶液；T（加入1mM硫脲）；A（加入2.5mM硫酸鋁）；AT（同時加入1mM硫脲和2.5硫酸鋁）。

Fig. 2(a) Nyquist plots for steel in various systems: N (addition-free 0.5M NaCl), T (addition of 1 mM thiourea), A (addition of 2.5mM aluminium sulphate) and AT (addition of a mixture of 1mM thiourea and 2.5mM aluminium sulphate) after immersion 5 days at 25°C.

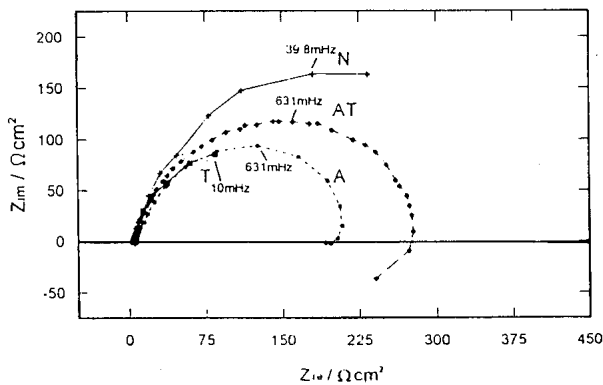


圖 2(b) 80°C下，如圖2(a)所標示各系統之奈氏圖。

Fig. 2(b) Nyquist plots for steel in various systems as in Fig. 2(a) at 80°C.

得知在0.5M氯化鈉溶液中，低溫度(10~50°C)時，A與AT是碳鋼的抑制劑；然而在高溫(55°C)時，卻成為加速劑。

3.2 在25°C及80°C下，N、T、A和AT各系統的EIS

圖2(a)和(b)分別顯示在25°C和80°C下浸泡5天後，不同系統的奈氏圖。在奈氏阻抗圖中可分為兩大類：(1)系統N和T為一普通壓扁的半圓。(2)系統A和AT是一不平整的半圓並有一些低頻偽電感存在。

比較圖2中壓扁半圓的直徑得知：在25°C時AT>A>T>N、而在80°C時N>AT>A>T。相形之下，A、AT系統在25°C時的電容圈比其在80°C時大；然而系統N卻有相反的結果，即80°C的電容圈比25°C時大。很顯然的在0.5M氯化鈉溶液中添加A和AT時，鋼鐵系統會隨溫度而展現不同的電化學行為。Bonnel等人曾⁽¹⁰⁾藉由EDH (electrohydrodynamical) 阻抗之量測發現：鋼鐵在0.5M氯化鈉溶液中，其奈氏圖顯示出兩個完全分離或部份分離的低頻率電容迴路。在本研究中則只發現有一個不完全分離迴路。這是由於第一個電容圈因通氣而向低頻處偏移，結果和第二個電容圈重疊所致，因此很難區分出兩個電容圈。這結果可由Mansfeld⁽¹¹⁾之研究得到驗證。系統N和T的等效電路碼(CDC)為 $R_s(QR_p)$ 而系統A和AT則為 $R_s(Q(R_p(RL)))$ 。其中 R_s 表溶液阻抗值、 Q 表(CPE)值、 R_p 表極化阻抗值、 R 表空孔電阻而 L 則為電感值。

本研究將以鋼鐵在不同系統(N、T、A、AT)中和不同溫度(25、40、60、80°C)下所求得之奈氏圖，作系統性的腐蝕探討，並使用EQUIVCRT.PAS的電腦軟體來分析阻抗數據，以求得 R_s 、 R_p 、 R 、 Q 和 L 值。其中極化阻抗值(R_p)和CPE值(Q)常被用來判斷腐蝕抑制效率之好壞。當 R_p 值愈大(亦即 Q 愈小)時，碳鋼有著較佳的耐腐蝕性。CPE定義為 $Q = Y_0(j\omega)^n$ ，其中 Y_0 為容抗(admittance)、是角頻率，單位為rad/s(若： $\omega\pi f$ 時，頻率 f 單位為Hz)。當 $n=0$ 時，CPE(Q)代表電阻值； $n=1$ 時表電容值(C)； $n=0.5$ 表Warburg擴散而 $n=-1$ 時表電感。本研究所得之 n 值大約為0.8，故將 Q 當成電容是可以接受

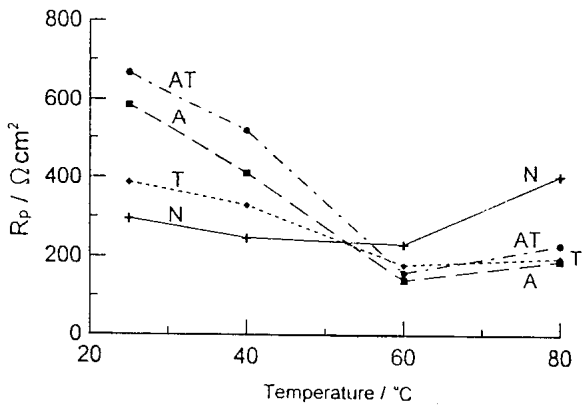


圖 3(a) 各系統之 R_p 值隨溫度的變化情形，系統代號如圖2(a)。

Fig. 3(a) Variation of the R_p with temperature for the systems N, T, and AT, as mentioned in Fig. 2(a).

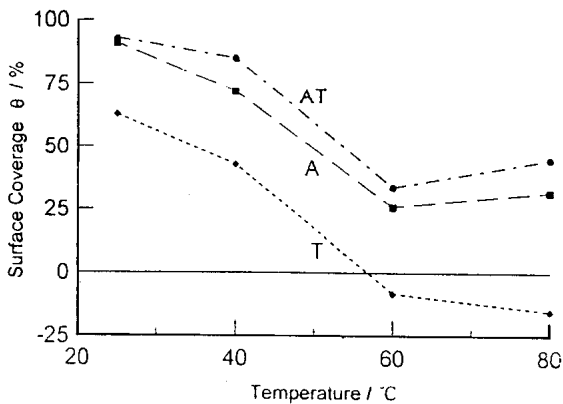


圖 3(b) 各系統之表面覆蓋率 θ 隨溫度之變化，系統如圖3(a)相同。

Fig. 3(b) Variation of the surface coverage (θ) with temperature for the same systems in Fig. 3(a).

的。表面覆蓋率(θ)定義為 $\theta = 1 - C_i/C_0$ ，其中 C_i 表抑制劑存在時之電容值、 C_0 表不含抑制劑時之電容值。藉由 R_p 與 θ 大小的比較，將可很容易判別出腐蝕抑制效果之好壞。

3.3 R_p 與 θ 隨溫度的變動關係

圖3(a)與(b)分別描述碳鋼在0.5M氯化鈉溶液中浸泡五天，加入添加劑與否，其 R_p 與 θ 對溫度的變動關係。由圖3(a)顯示：在不含抑制劑系

統(N)中，其 R_p 值在25-60°C時稍微地減低，隨後在60-80°C間迅速增加。相對地，在添加劑存在(例如T、A與AT)的系統中，其 R_p 值在25-50°C時急劇地減低，在60°C時達到一個最小值，之後在60-80°C間再稍微地增加。由圖3(a)得知：在小於50°C情況下，在不同的系統中 R_p 值大小的順序是 $AT > A > T > N$ 。反之在大於60°C下有 $N > AT$ 、A及T。抑制效率可以根據 $1 - R_{p0}/R_{pi}$ 來計算，式中 R_{pi} 是有加入抑制劑時之極化阻抗值， R_{p0}/R_{pi} 來計算，式中 R_{pi} 是有加入抑制劑時之極化阻抗值， R_{p0} 則是未添加抑制劑時的極化阻抗值。在小於50°C下， R_{pi} (對於系統A及AT)明顯地大於 R_{p0} (對於系統N)，由此得到的腐蝕抑制效率值是正的，可以把添加劑的作用當作是抑制劑。相反地，若得到負的腐蝕抑制效率值時，則可將添加劑視為加速劑。抑制效率計算中之 R_p 值是由EIS資料分析而估計得到。(圖3(a)的結果，與重量損失試驗(圖1)的推論結果相符)。

在圖3(b)中所顯示系統AT、A跟T的表面覆蓋率(θ)隨溫度變動關係，可區分為兩類。第一類曲線(例如：系統AT、A)的表面覆蓋率，在25-60°C時急劇降低、在60°C時達到極小值，而在60-80°C間則又緩慢地增加。相對地，第二類曲線(系統T)所代表的表面覆蓋率則小了許多，並隨溫度增加而減少，在 $T > 57^\circ\text{C}$ 進而達到負值。這個結果意味著A和AT系統所產生之膜層與T系統所產生的有很大的差異。

3.4 在25°C與80°C下， R_p 與 θ 隨時間的變動關係

對於不同的系統在25°C與80°C時， R_p 與 θ 隨時間變動的關係，分別表示於圖4(a)與圖5(a)。圖4(a)指出AT及A系統的 R_p 值隨著時間明顯地增加，25°C下在第三天時趨於平坦；然而T系統的 R_p 值則緩慢增加。 R_p 值大小的順序是 $AT > A >$

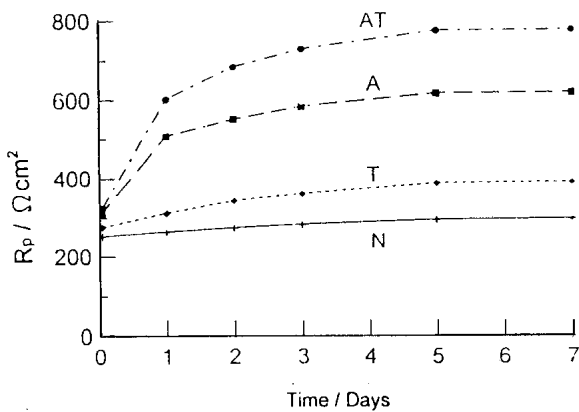


圖 4(a) 25°C下各系統之 R_p 值隨浸泡時間之變化，系統代號如圖2(a)之說明。

Fig. 4(a) Variation of the R_p with immersion time for the systems N, T, and AT, as mentioned in Fig. 2(a), at 25°C.

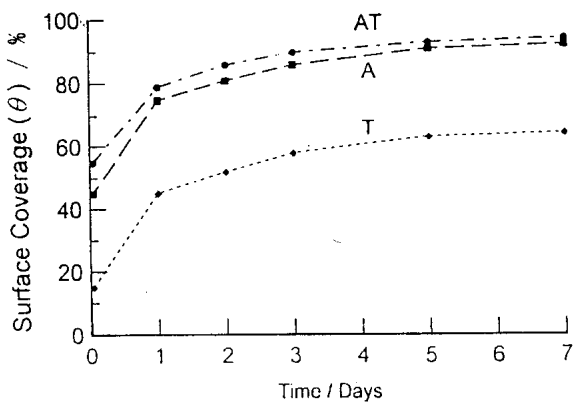


圖 4(b) 各系統之表面覆蓋率 θ 隨浸泡時間之變化，實驗條件如圖4(a)。

Fig. 4(b) Variation of the surface coverage (θ) with immersion time for the same systems in Fig. 4(a).

$T > N$ 。系統溫度在40°C下 R_p 值仍維持相同的順序，並與圖4(a)有相似的趨勢。圖4(b)得知：25°C下 θ 隨著時間增加，直到第三天時趨於平坦。在40°C下，其 θ 大小順序為 $AT > A > T$ （與25°C時次序相同）。

圖5(a)顯示系統在80°C時 R_p 值隨時間的變動情形。系統AT與A的 R_p 值並未如圖4(a)般隨時間

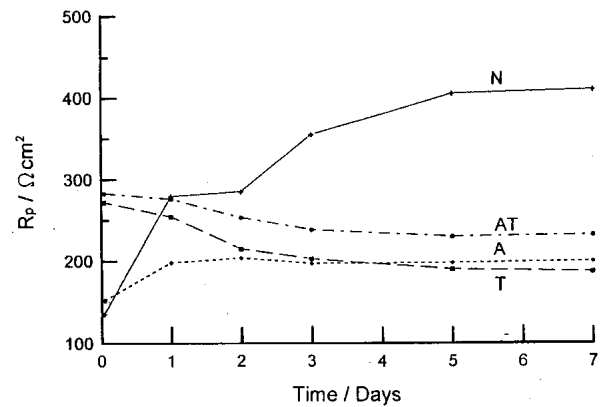
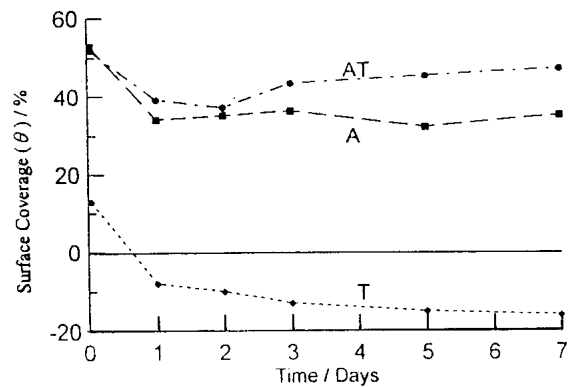


圖 5(a) 80°C下各系統之 R_p 值隨浸泡時間之變化，各系統代號如圖2(a)所標示。

Fig. 5(a) Variation of the R_p with immersion time for the systems N, T, and AT, as mentioned in Fig. 2(a), at 80°C.



5(b) 各系統之表面覆蓋率 θ 隨浸泡時間之變化，實驗條件如圖5(a)。

Fig. 5(b) Variation of the surface coverage (θ) with immersion time for the same systems in Fig. 5(a).

而增加，反而是在230-190ohmcm²緩慢的減少。相對地，系統N的 R_p 值在第三天突然地增加到350ohmcm²，後續並維持在400ohmcm²。在含添加劑系統的 R_p 值小於無添加劑的系統，因此乃視添加劑為加速劑而非抑制劑。將60°C時 R_p 值隨時間的變動關係（未繪出）與圖4(a)、圖5(a)做比較，其結果較近似於圖5(a)。從以上可看出在第三天時所有系統的 R_p 值在180-250ohmcm²之間變

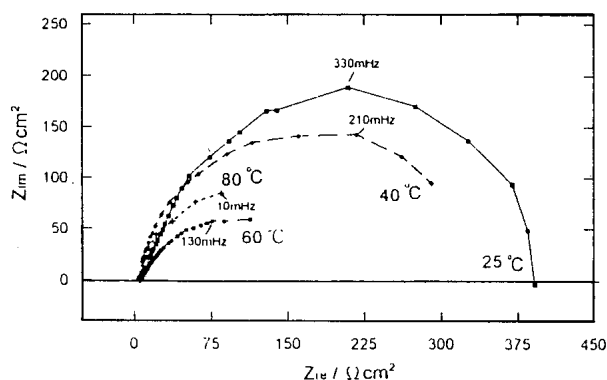


圖 6 碳鋼在含1mM硫脲之0.5M氯化鈉溶液中改變溫度(25-80°C)所得之奈氏圖。

Fig. 6 Nyquist plots for the steel corrosion in a 0.5M NaCl solution containing 1mM thiourea at 25-80°C.

動，並且在三天後系統A、AT及T的 R_p 值會減少到小於200ohmcm²。系統中在加或不加添加劑時，其 R_p 的差值在60°C時較小而80°C時較大。由此可知，碳鋼的腐蝕速率在80°C時被T、A、及AT加速的較多。

圖5(b)顯示出系統AT及A之 θ 值隨時間在30-50%變動，系統T則隨時間減小至負值。在這例子中，根據表面覆蓋率的定義($\theta = 1 - Q_i/Q_0$)，比較在80°C之CPE值，在添加A及AT的系統(Q_i)小於不含添加劑的系統(Q_0)，但是添加T的系統其CPE卻大於未添加的 Q_0 值。這個現象亦可在60°C時觀察到，雖然系統AT及A具有較低的 θ 值(15-35%)。這個結果意味著系統A及AT在溫度大於60°C時，薄膜的形成促進了鋼鐵的腐蝕速率。

3.5 溫度對系統N和T之奈氏圖的影響

當鋼鐵浸泡在不同溫度下的0.5M氯化鈉溶液五天後，系統會處於穩定狀態。在不含添加劑之系統中，奈氏圖之電容圈會隨著溫度(25-60°C)增高而變小(未繪出)；然而在80°C時，其電容圈又增大。圖6表示系統中包含T添加劑

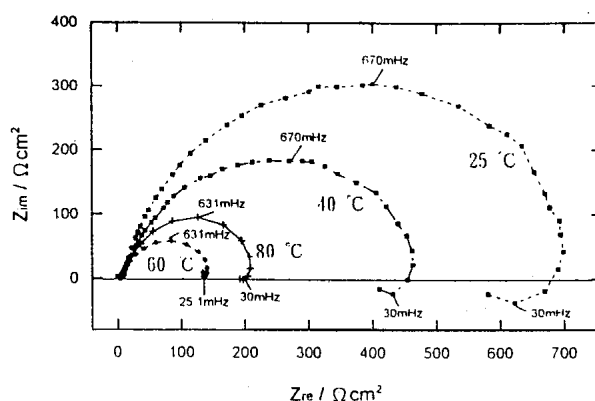


圖 7 碳鋼在含2.5mM硫酸鋁之0.5M氯化鈉溶液中改變溫度(25-80°C)所得之奈氏圖。

Fig. 7 Nyquist plots for the steel corrosion in a 0.5M NaCl solution containing 2.5mM aluminium sulphate at 25-80°C.

時，不同溫度下的奈氏圖。若比較N和T系統之電容圈，可知在25°C和40°C時，在有添加劑T系統之電容半圓直徑比無添加劑N系統者大；然而在60和80°C時卻反而比較小。在含有硫脲添加劑時(T系統)在80°C下，並未發現電容圈而N系統有增大的現象。

3.6 溫度對於系統A和AT之奈氏圖的影響

圖7和圖8分別顯示系統A和AT在不同溫度下的奈氏圖。系統A之奈氏阻抗頻譜圖顯示近似的半圓和低頻部份的偽電感。在低頻端的電感圈，有時被解釋為氫氧化物中間物的吸附或因一高分子吸附膜所造成之現象^(12,13)。在低溫(<40°C)時，電容圈較大並且伴隨很明顯的電感圈。當溫度由25°C增加到60°C時，其電容圈會劇烈變小，而到60°C時達最小值。隨後卻在60°C到80°C時又會緩慢的增大。另一方面，電感圈會隨著溫度增高而縮小，這是由於在高溫時，吸附現象較不明顯之故。圖8的AT系統顯示和圖7的A系統有相似的結果，然而前者的電容圈卻較圖7的為大。圖7和圖8的阻抗數據分別列在表1。表1之結果得知碳鋼在0.5M氯化鈉溶液

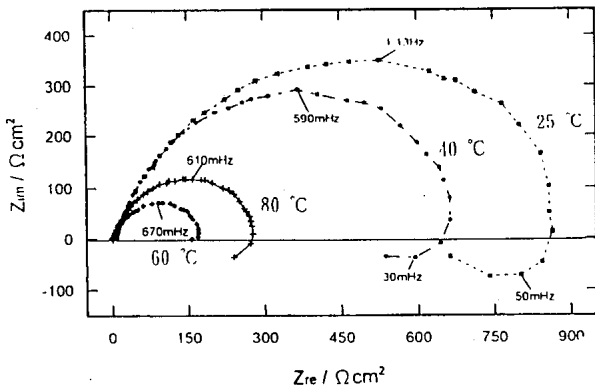


圖 8 碳鋼在同時含1mM硫脲和2.5M硫酸鋁之0.5M氯化鈉溶液中，改變溫度(25-80°C)所得之奈氏圖。

Fig. 8 Nyquist plots for the steel corrosion in a 0.5M NaCl solution containing a mixture of 1mM thiourea and 2.5mM aluminium sulphate at 25-80°C.

中，A和AT所導致的腐蝕抑制或腐蝕加速的作用機理是相似的，並且在低溫時AT比A有較佳的抑制效率。

3.7 碳鋼在AT系統中之抑制與加速腐蝕機構探討

腐蝕抑制劑可區分為界面型或相界型抑制劑⁽¹¹⁾。在酸性通氣系統中，由於抑制劑和金屬間強烈的界面作用，因而稱為界面型抑制劑；然而在微鹼或中性介質中，即使沒有腐蝕抑制劑存在，也可能形成一三維之氧化膜來抑制腐蝕，因而被稱為相界型抑制劑。在0.5M氯化鈉溶液中的溶氧濃度大小將決定鋼鐵的腐蝕速率。系統N中之阻抗圖形指出鋼鐵表面被多孔性的腐蝕生成物（氧化鐵）覆蓋⁽¹⁰⁾。一般而言，腐蝕速率隨溫度增高而增大，然而溶液中氧氣之溶解度卻隨溫度上升而降低，所以碳鋼的腐蝕速率在55°C時達到最大值，然後隨溫度增高而降低。當0.5M氯化鈉系統中加入硫脲時，由於硫脲在室溫之酸性或中性溶液中會完全溶解而呈穩定態，然而卻在高溫之中性或鹼性溶液中分解。在低溫的T系統

表 1 碳鋼於A與AT系統浸泡五天後，在不同溫度下之阻抗值數據

Table 1 Impedance data for the systems A and AT at various temperature after 5 dimmersion.

System A: CDC Code: R _s (Q(R _p (LR)))						
Temp.	R _s / Ω	Q		R _p / Ω	L / H	R / Ω
		Y ₀ / S	n			
25°C	4.2	1.20m	0.817	587	157	143
40°C	5.0	5.68m	0.810	412	136	76
60°C	4.8	34.20m	0.793	140	73	13
80°C	5.0	37.43m	0.782	190	89	36

System A: CDC Code: R _s (Q(R _p (LR)))						
Temp.	R _s / Ω	Q		R _p / Ω	L / H	R / Ω
		Y ₀ / S	n			
25°C	4.2	1.20m	0.817	587	157	143
40°C	5.0	5.68m	0.810	412	136	76
60°C	4.8	34.20m	0.793	140	73	13
80°C	5.0	37.43m	0.782	190	89	36

中，氧化鐵與硫脲的混合物比單純的氧化鐵有較高的阻抗值以抑制腐蝕的進行。相對地，硫脲在高溫所分解的硫化物卻會增加腐蝕的進行。

在A及AT系統中，溶液中溶解的氧氣會還原成氫氧根離子，然後跟鋁離子作用而在碳鋼表面形成一層氫氧化鋁薄膜。氫氧化鋁有不同結晶形態，性質而顯現不同⁽⁸⁾。低溫下，在系統A中會形成非晶質的氫氧化物；而在系統AT中則會形成密實的結晶性氧化鋁堅牢地覆蓋在鋼鐵表面。由於密實之氫氧化物結晶其R_p值較高，因此其較具保護性。高溫下，A和AT兩系統均會生成非晶質的氫氧化鋁，鬆散地被覆於碳鋼表面，防蝕效果不佳。此外，高溫會促進水的解離和鋁離子的水解，繼而造成多核非晶質氫氧化物的水解，而釋出大量氫離子。這氫離子會穿透鬆散的膠體表面膜，加速碳鋼的腐蝕。

誌謝

國科會對本研究之經費贊助 (NSC-82-0115-

E-008-194), 謹致謝忱。

參考文獻

1. B. DONNELLY, T.C. COWNIE and R. GRZEESKOWIAK, *Corros. Sci.* **14**(1974)597.
2. K.C. PILLAI and AR. NARAYAN, *J. Electrochem. Soc.* **125**(1978)1393.
3. B.G. ATEYA, B.E. EL-ANADOULI and F.M. EL-NIZAMY, *Corros. Sci.* **24**(1984)497.
4. B.G. ATEYA, B.E. EL-ANADOULI and F.M. EL-NIZAMY, *Corros. Sci.* **24**(1984)509.
5. M. KATO, M. KAIWAI and J. KUWANO, *Corros. Sci.* **19**(1979)937.
6. M. IOVCHEV, *Br. Corros. J.* **18**(1983)148.
7. YEE-SHYI CHANG and JING-CHIE LIN, *Mater. Chem. Phys.* **16**(1986)31.
8. J.C. LIN and H.C. SHIH, *Corros. Sci.*, **27**(1987) 839.
9. B.A. BOUKAMP, *Equivalent Circuit (EQUI-VCRT.PAS) Users Manual*, Dept. Chem. Tech., Univ. of Twente, the Netherlands, Report: CT89/214/128 (1989).
10. A. BONNEL and F. DABOSI, C. DESLOUIS, M. DUPRAT, M. KEDDAM and B. TRIBOLLET, *J. Electrochem. Soc.*, **130**(1983)753.
11. F. MANSFELD, M.W. KENDIG, and W.J. LORENTZ, *J. Electrochem. Soc.*, **132**(1985)290.
12. F.B. GROWCOCK and R.J. JASINSKI, *J. Electrochem. Soc.*, **136**(1989)2310.
13. J.A. DOBBELAAR and J.H.W. de WIT, *J. Electrochem. Soc.*, **137**(1990)2038.