

# 鐵在烷基單羧酸中腐蝕現象之探討

高中組化學科第一名

臺北市立建國高級中學

作者：林志宣

指導教師：謝惠珠、張鳳英

## 一、研究動機

基本上，鐵在一般含氧酸性溶液中的腐蝕現象，合於下列的方程式：



故 $[\text{H}^+]$ 愈高，受蝕的情形也愈嚴重。若 $\text{H}^+$ 的提供者屬於有機酸，解離後 $\text{H}^+$ 僅限於濃度的差異；但陰離子部分，對腐蝕反應會構成怎樣的影響呢？

在本研究中，將以有機酸中結構最簡單的甲酸(methanoic acid)、乙酸(ethanoic acid)和丙酸(propanoic acid)來進行純鐵在有機酸水溶液中的腐蝕實驗；並分別以超音波振盪(ultrasonic Irritation)、亞硝酸鹽、硝酸鹽的添加為變因，另案探討對此實驗其他可能的致變因子。

## 二、研究目的

1. 純鐵在不同濃度的甲酸、乙酸、丙酸水溶液中腐蝕情形之觀察、記錄（以可溶性鏽蝕生成物為準）與比較。
2. 以上述實驗結果比對文獻資料，證實：用可溶性鐵濃度來標記鐵材受蝕情形，與計算腐蝕率方法結果相同。
3. 探討超音波振盪對本腐蝕反應之誘導作用。
4. 他種陰離子（此指亞硝酸根、硝酸根）對本腐蝕反應造成之影響。

## 三、文獻探討

### (一)鐵材在烷基單羧酸中之腐蝕

就目前已有的研究結果（無機酸方面）顯示：鐵材在不同的酸性溶液中有不同的腐蝕機構，而環境 pH 值不同亦促發不同的反應。通常無機酸溶液在  $\text{pH} < 3$  時，鐵材被腐蝕得相當快，其速率方程式以寫成這個形式：

$$r = k[\text{H}^+]^n, n > 0 \quad (2)$$

這種關係適用於許多酸系，但無法囊括所有種類的酸。

1970 年，E. Hertz 曾就鐵材的每日受蝕重量來代表酸的侵蝕能力(corrosi-

vity)，進行鐵材在不同碳數烷基單羧酸中的腐蝕實驗，結果指出：鐵材鏽蝕率隨碳鏈增長，甚至成指冪降低。

以往在進行此類實驗，若採上述計算腐蝕率的方式，則對於鐵溶解在溶液中的消長情形沒有交代；就可溶性鏽蝕物的生成作追蹤，即為本研究之重心所在。

### (二)與超音波作用相關的文獻

超音波對水之音波破解(sonolysis)過去已有相當研究。由於超音波之渦漩作用(cavitation)，會在溶有氣體之水溶液中產生瞬間的絕熱壓縮和膨脹(adlabatic compression and rarefaction)交替過程，造成局部之高溫及高壓，使得渦穴(cavities)內發生放電現象(electrical discharge)或熱分解(thermal dissociation)，水分子因而進行各種裂解與連結反應，形成 H. 和 OH. 自由基(free radical)，或  $e^-_{(aq)}$  與  $H_2O_2$  等高能質點。但超音波的作用誘導溶液中離子進行氧化或還原則須視溶液組成而定。

### (三)溶液中添加其他無機鹽的效應

有許多的化學藥品只需很少的劑量，即可降低腐蝕環境中金屬材質的受蝕速率，此類藥品在腐蝕工程應用上特稱為腐蝕抑制劑(corrosion inhibitors)，具有抑制金屬腐蝕持續發生之功效。主要是這類化學藥品可以和金屬作用，而在金屬／侵蝕環境的界面間形成具抑制效果之膜層(bilms)；其他作用方式亦可能形成具有類似效果的亦稱之，例如：添加後，可使金屬易形成鈍化之被動膜(passivate film)等等。

## 四、研究設備器材

顯示型光電比色計(HACH DR/2000)、超音波洗潔器(L&C T7)、pH 計(GonDO PP-201)、電子天秤(OHAUS C301P, 至 0.1 g ; OHAUS GT210, 至 0.001 g )、pipetman (Kartell, 至 1 微升)、磨光鐵片、甲酸、乙酸、丙酸(以上皆純藥 E.P. 級)、丙、亞鐵離子指示劑(1,10-啡)、總鐵離子指示劑(FerroVer)、亞硝酸鈉、硝酸鈉、6N 氫氯酸、蒸餾水、其他容量分析常用器具及數據處理程式(MS Excel 3)。

## 五、研究方法

### (零)前置處理與分析步驟

#### 1. 鐵片浸泡前處理

1. 鐵材裁成  $30 \times 30 \times 0.3 \text{mm}^3$ ；保存於乾燥處備用。
2. 實驗以前，取出鐵片浸泡於丙酸中約一分鐘，溶去表面油脂。

3. 夾出鐵片，待液體揮發完畢，置入 6N 鹽酸中除去微鐵鏽。
4. 為使試片水漬快乾，再次浸泡丙酮，待風乾後稱重。
5. 稱重後立刻放入各試劑中進行實驗，避免停留於空氣中過久。

#### 1. 亞鐵（總鐵）離子濃度測定

1. 內建程式 255(265)；波長 510nm；作一空白試驗歸零儀器。
2. 將亞鐵（總鐵）離子指示劑溶入待測試樣中，讀值。

#### (一)不同濃度烷基單羧酸的浸泡實驗

1. 製備 3M、6M、9M 之甲酸、乙酸、丙酸溶液。測量並記錄實驗起始時之水溫與各瓶溶液 pH 值。
2. 各瓶置入一處理過之試片（廣口瓶不加蓋）；分別於各個時刻測定溶液 pH 值，並取樣 250 或 500 微升，加蓋密封存於試瓶中。
3. 每天實驗終了時，一併將各試樣稀釋、測定鐵離子濃度。

#### (二)超音波振盪下的腐蝕實驗

1. 製備同實驗一。進行一空白試驗（不放試片），以了解溶液溫度及氫離子濃度因超音波振盪而改變的情形。
2. 實驗時將廣口瓶浸入超音波洗潔器中；分析方法如實驗一。

#### (三)參與添加物的腐蝕實驗

於 6M 酸水溶液六瓶中，分別加入 0.01M 亞硝酸鈉及硝酸鈉後進行腐蝕實驗；分析及記錄要點同實驗一。

## 六、結果與討論

經本研究證實的現象，而以往文獻闕如或未經確切指出者——亦即本實驗之特點——，主要有以下各項：

1.  $[H^+]$  愈高，不一定腐蝕就進行得愈快（式(2)中  $n > 0$  條件未必須成立）
  - a. 乙、丙酸中鐵材受腐蝕程度，溶液氧化力隨酸濃度正變→符合  $H^+$  加速鐵生鏽的理論，也就是使式(1)反應向右。
  - b. 甲酸的侵蝕能力仍高於乙、丙酸（圖 1），但溶液氧化力隨酸濃度反變（圖 2）→不完全符合  $H^+$  加速生鏽的理論：基本上，甲酸在結構上帶有一具還原力的醛基，酸濃度較高時溶液含水量相對減少，未經式(3)解離的甲酸分子相形也較多，而在溶液中扮演還原劑的角色，使得溶液整體的氧化力遂因之降低。



所以，嚴格地說起來， $H^+$  固然可以加速鐵的生鏽，但其數量多並非一定加

強溶液的氧化力此一事實，至今尚未有文獻以定量的實驗數據指出。甲酸的腐蝕顯然就是一個例子。

## 2. 超音波誘導腐蝕反應的特殊現象

- a. 加速腐蝕反應（圖 3）：超音波產生的漩渦(cavitation)對鐵片表面的沖蝕(erosion)和孔蝕(pitting)，使得鏽蝕生成物無法附著，造成持續存在一可發生腐蝕的「活性面」；換句話說，超音波振盪也可以從物理性的機械作用來影響反應的結果。
- b. 前面提過，漩渦的高溫壓瞬間膨縮，可能會引發水合電子(hydrated electron)的產生。由於在實驗二的結果中，我們得到一個現象：Fe(III)的含量比例極低（圖 4）。合理地可以這樣推論：除了從鐵片不斷地有鐵被氧化溶解到溶液中外，溶液中的鐵離子也反覆地氧化、還原，持續著式(4)的動態平衡：



現因超音波振盪的緣故，產生了水合電子，致使式(4)平衡向右，抑制 Fe(III)的生成。這是由於本研究最先以實際的數據加以輔證的。

## 3. 環境中其他陰離子的影響

中性環境中，極少量的亞硝酸鹽、硝酸鹽即能有效抑制鐵的生鏽已獲致實用；在本實驗的 pH 範圍(pH=0.5~2.0)的亞硝酸鹽、硝酸鹽不具明顯抑制作用（圖 5）。若自不同氧化態的生成物比例看來，亞硝酸根的介入，則確實加強了溶液的氧化力。

## 七、展望

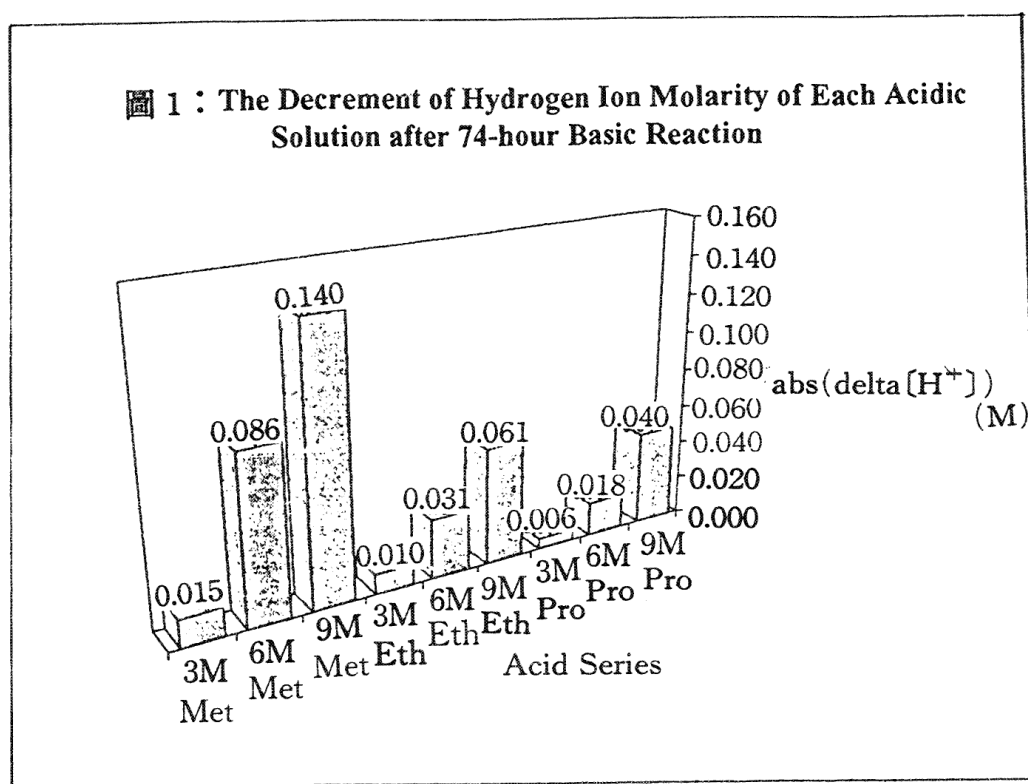
在本研究過程中：1. 溶氧量(DO)與溶液組成、超音波作用的關聯；2. 溶液吸光值(absorbance)與鏽蝕物成份關係；3. 生成物溶解度的探討等，也曾經是我們關注的重點；短時間內，在數據方面，因為得不出較合理、較富規律性的結果，在本報告書中捨棄了部分關於溶液溶氧量與吸光值測定的結果，暫時不作討論。

另一方面，也正因時間短促，許多更深入的問題都不及付諸實驗的證明，例如：

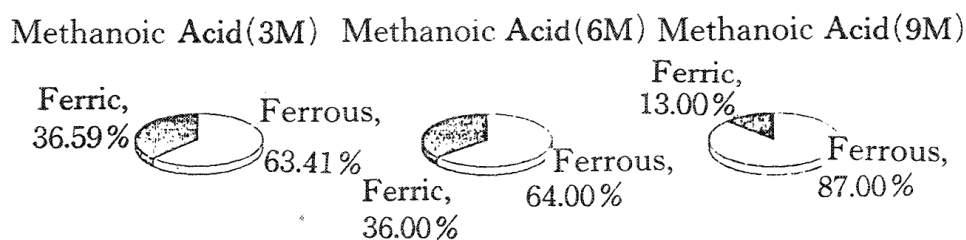
1. 這些因腐蝕產生的鐵離子，在溶液中可能會接受水分子或不同酸的陰離子配位，形成錯化合物，我們希望了解它的結構。
2. 未解離甲酸之醛基在本實驗中的確實意義，可能需要對照組的進一步證明較佳。

3. 超音波振盪下，溶液的酸鹼度有所改變；影響解離的主要因素是什麼？
4. 酸性環境在有亞硝酸根、硝酸根的參與下，鐵材腐蝕的反應機構將更複雜，受溶液濃度及酸鹼的影響尤深，也是值得發掘之處。這些構想都必須仰賴種種後續的研究才能加以說明。

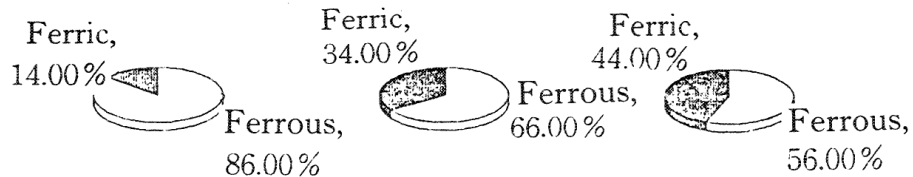
此外，我們可以相信，由本研究初次採用分析可溶性鏽蝕生成物質的方法，必然可以為未來類似實驗的設計上，提供一個可行的新方向；就是與既有的重量腐蝕率（非可溶性的）法綜合分析，也可以使實驗的論點更為完善。而超音波振盪的特殊方式，也可以成爲一種新而有效率的催化作用，值得深一層的開發與應用。



**圖 2 : Ferrous Ion Concentration Percentage after 74-hour Basic Reaction**



Ethanoic Acid(3M)    Ethanoic Acid(6M)    Ethanoic Acid(9M)



Propanoic Acid(3M)    Propanoic Acid(6M)    Propanoic Acid(9M)

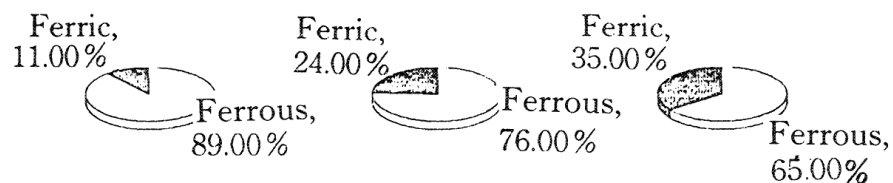


圖 3 : The Decrement of Hydrogen Ion Molarity of Each Acidic Solution after 6-hour Reaction in Ultrasonic Environment

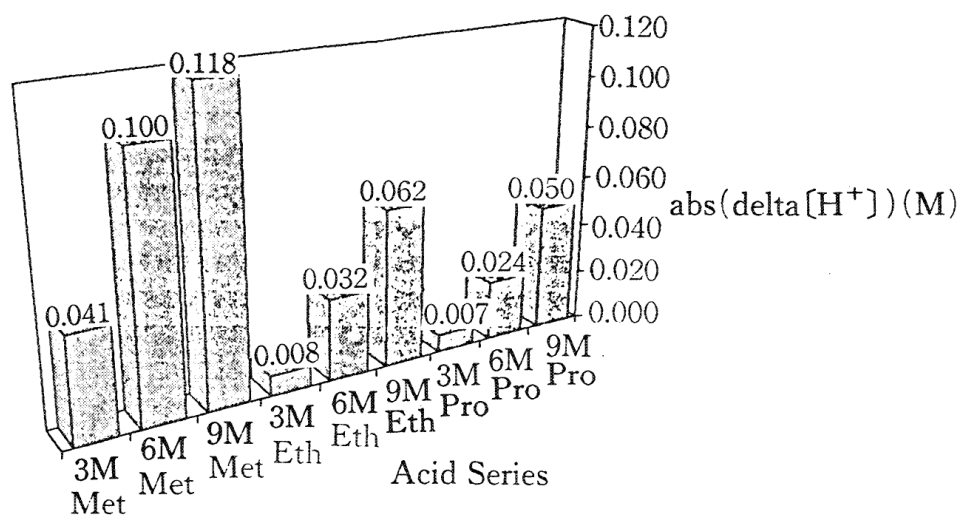


圖 4 : The Percentage of  $(\text{Fe}^{\text{III}})$  in Acidic Solution in Ultrasonic Env.

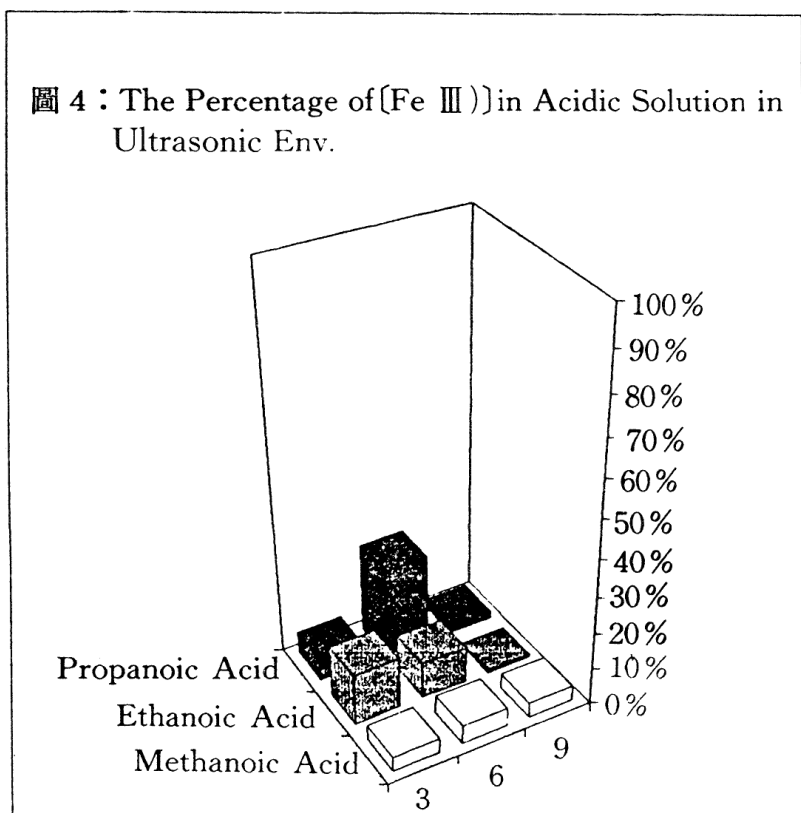
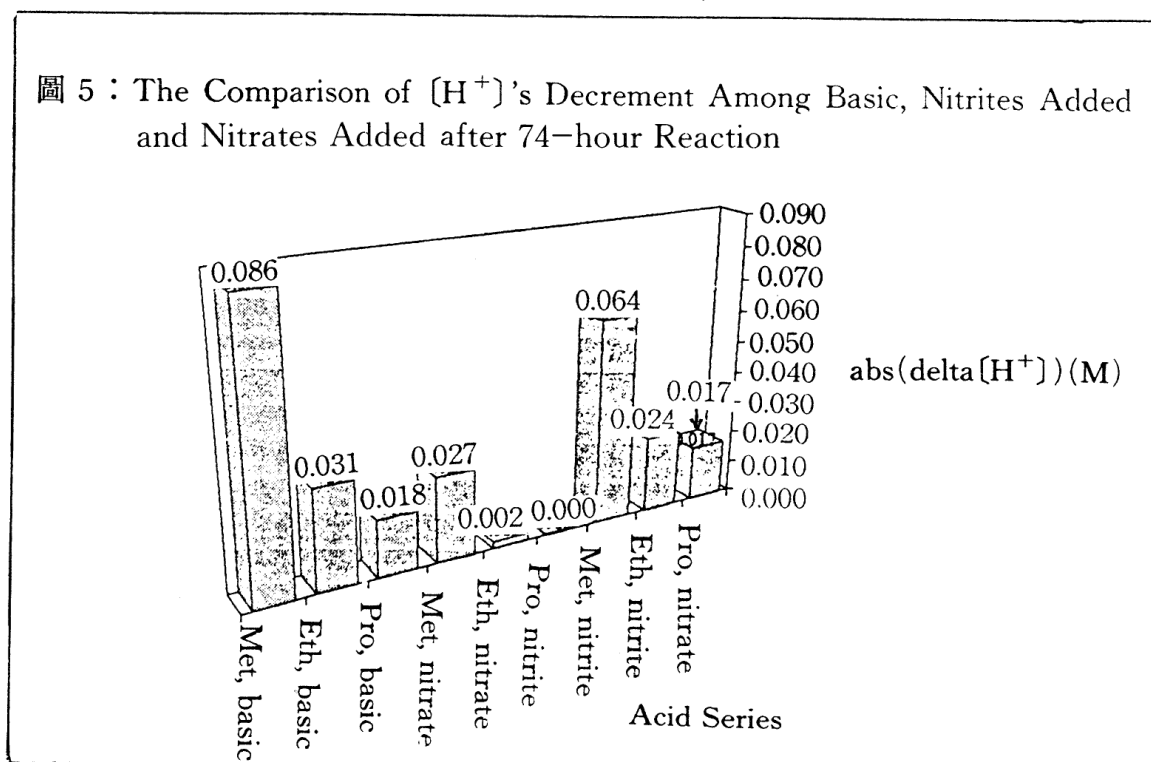


圖 5 : The Comparison of  $(\text{H}^+)$ 's Decrement Among Basic, Nitrites Added and Nitrates Added after 74-hour Reaction



## 評語

能創新考慮鐵在甲、乙、丙酸中之腐蝕現象，並配合不同環境因素（超音波、亞硝酸與硝酸鹽添加等），思考程序合理、結論完整、數據圖表甚清晰。