

金屬腐蝕與環境

高中組應用科學科第三名

台灣省立台南第一高級中學

作者：陳登凱

指導教師：鄧明聖、蔡進興

一、研究動機

近幾世紀以來，由於工業革命的成功，金屬材料在我們的生活中造成了舉足輕重的影響，在我們周遭一定不難發現金屬的蹤跡。大多數的金屬在大氣中或腐蝕介質中，因它們的熱力學性質是不穩定的，有自發腐蝕破壞的傾向。而台灣位於亞熱帶地區，氣候潮濕且高溫，又近年來由於工商業發達，工業及汽機車廢氣造成了普降酸雨，使建材和機具皆暴露在惡劣的環境中，影響建築及公共安全問題甚巨。因此研究腐蝕及防護腐蝕，不單是科學技術問題，更是關係到保護資源、節約能源、保護環境、保證安全生產的重大社會問題和經濟問題。

本研究基於此，並參考歷屆科展的研究，發現金屬腐蝕在短時間內不易發現其質量變化，如用質量分析易忽略酸溶蝕的負偏差及酸洗的正偏差；用氣體分析耗氫，又在酸性環境下不僅消耗氫氣更有產生氫氣的負偏差，並且若不對實驗室氣壓加以校正，通常一天之內實驗室氣壓早晚可變化10至20mm-Hg，此變化已遠比金屬腐蝕在4小時壓力變化大；利用電子顯微鏡觀察無法正確判斷出比較確切的數據；於是想利用電的方式，定量的去了解各種常見的金屬在各種常見的環境下，金屬腐蝕的行為，進一步來探討腐蝕速率、腐蝕電流及電防腐的研究。

二、研究目的

(一) 藉由腐蝕時所產生的氣體壓力變化，測量金屬在各種狀況下第一小時的腐蝕速率。

(二) 測量金屬在各種狀況下剛開始的腐蝕電流密度、腐蝕電動勢及腐蝕電位。

(三) 測量長期使用後各種狀況下的腐蝕速率、腐蝕電流速率、腐蝕電動勢及腐蝕電位。

(四) 觀察各金屬在各種環境中長期使用後其外觀及腐蝕改變情形。

(五) 比較各種金屬在各種狀況下的自然腐蝕電位及電流，以定量其腐蝕反應發生位置及速率，並對防腐電流及防腐電壓提出對策。

(六) 應用外加電流方式對金屬採陽極防腐及陰極防腐測試各金屬在海水中的防腐效果。

三、研究設備器材

- (一) 雙極電源供應器。
- (二) 5個三用電表。
- (三) 自製電壓放大器〔見附件(三)〕。
- (四) 自製氣密式腐蝕電槽〔見附件(二)〕。
- (五) 自製銅參考電極。

四、研究過程或方式

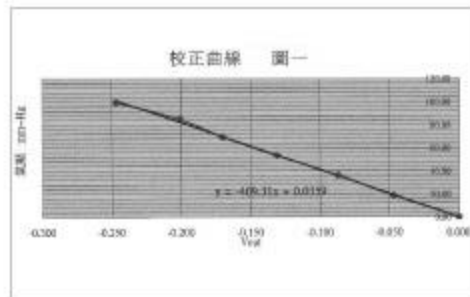
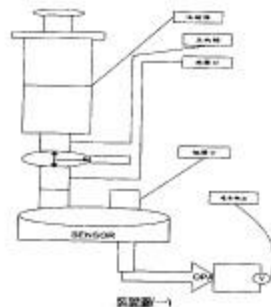
(一) 試片準備：準備熟鐵、中碳鋼、鋅片、37黃銅、純鋁等金屬數片，並將之去脂處理，研磨及拋光。

(二) 試藥配製：調配PH3溶液、PH5溶液、PH7溶液、PH9溶液、PH11溶液、海水及飽和食鹽水各2~3升左右。

(三) 取5種不同的金屬，分別置入100ml的PH5溶液、PH7溶液、PH9溶液、海水及飽和食鹽水中靜置10天。

(四) 校正曲線：

- a. 注射筒取8ml空氣，三向閥通大氣，平衡高低壓口的氣壓，OPA歸零。
- b. 注射筒每向外拉0.2ml紀錄 V_{out} 。
- c. 對 $p-V_{out}$ 作圖。



(五) 腐蝕速率的測量：

1. 純酸腐蝕：

- (1) 訂出瓶子體積 V_0 ，溶液體積 V_s ，上方空間體積 V 。
- (2) B對C封閉並通大氣，從A處打入 N_2 經過10分鐘。
- (3) 打開C通入大氣（B，C不相通），讓OPA歸零記錄大氣壓力為 P_0 。
- (4) 使B，C相通，調整瓶

內氣壓使 V_{out} 歸零。

- (5) 靜置1小時。
- (6) 打開C通大氣（B，C不通），歸零記錄大氣壓為 $P_{後}$ 。
- (7) 使B，C相通（B，C不通大氣），記錄 V_{out} 。

$$(8) \Delta P = \text{斜率} \times V_{out}$$

$$(9) \Delta P_{H_2} = \Delta P + P_{後} - P_0$$

$$(10) \Delta n_{H_2} = \Delta P_{H_2} \times V / RT$$

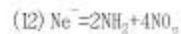
2. 空氣中的腐蝕：步驟

同1{但(2)步驟通空氣}。

$$(9) \Delta P_1 = \Delta P + P - P_0$$

$$(10) \Delta P_{O_2} = \Delta P_1 - \Delta P_{H_2}$$

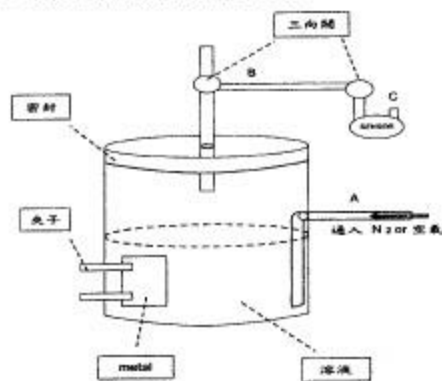
$$(11) N_{O_2} = |\Delta P_{O_2}| \times V / RT$$



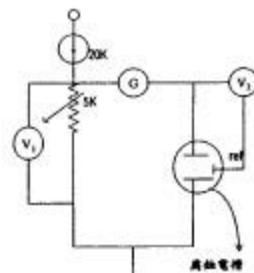
$$(13) I_{corr} = N_e \times 96500 / (A \times 3600)$$

(六) 利用對消法求出各金屬在各種狀況下剛開始以及10天後的電動勢及陰陽極電位。

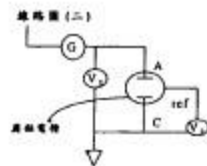
(七) 利用外加電流觀察各金屬在各種狀況下剛開始以及10天後兩極極化的情形，並利用塔弗(Tafel)方程式對金屬/酸體系進行穩態極化曲線 $I \sim E$ 測量，做出示意圖得到自然腐蝕電位 E_{corr} 及與 E_{corr} 相對應的腐蝕電流密度 I_{corr} 。



裝置圖 (二)



裝置圖 (三)



裝置圖 (四)

(八) 將所得自然腐蝕電位與腐蝕電流 i 做出電位—電流圖，即腐蝕極化圖 (corrosion polarization diagram)，求出防腐電流及電壓。

(九) 觀察金屬受環境腐蝕2個月後的情形。

(十) 分別對銅使用陰極防腐及陽極防腐，加上一組對照組，浸泡於海水中，採氣體分析方式觀察防腐情形。

五、研究結果

(一) 利用氣體壓力變化，所求得前1小時的平均電流密度

	校正莫耳數	氣莫耳數	電子莫耳數	平均電流密度
鐵	0.34×10^{-3}	1.08×10^{-3}	4.32×10^{-3}	0.20×10^{-3}
銅	0.20×10^{-3}	0.66×10^{-3}	2.64×10^{-3}	0.12×10^{-3}
鋅	0.02×10^{-3}	0.17×10^{-3}	0.68×10^{-3}	0.03×10^{-3}
鋁	0.02×10^{-3}	0.63×10^{-3}	2.52×10^{-3}	0.08×10^{-3}

(表二)

1. 在 $\text{pH}=5$ — $\text{pH}=9$ 時，金屬主要和氧氣作用。

2. 海水 $\text{pH}=8.1$ ，在無氧狀態下（通氮氣）有明顯的壓力上升，對照 $\text{pH}=5$ — $\text{pH}=9$ 的檢驗應該不是氧氣生成，有可能是微生物釋排出氣體，故在計算電子莫耳數時不以生成氧氣來計算。

3. 前1小時的平均電流密度約比自發腐蝕電流密度 (spontaneous corrosion current) 大30至2倍左右。

4. 超過1小時就沒有可觀察的電壓輸出（即無氣體變化）。

(二) 依塔弗線求得自然腐蝕電位 (corrosion potential) 及腐蝕電流密度

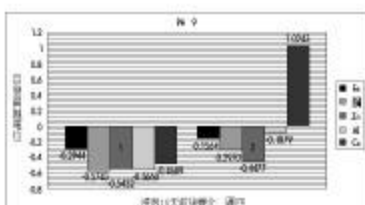
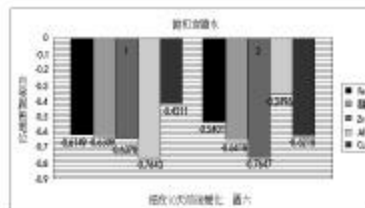
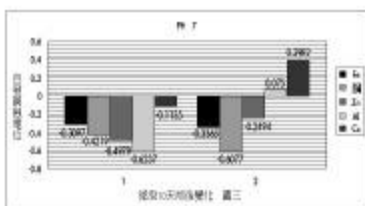
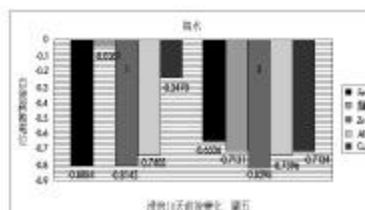
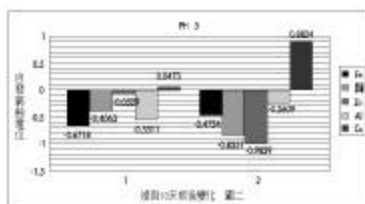
1. 金屬腐蝕的自發腐蝕電位 (spontaneous corrosion potential)。

		PHS	PH7	PH9	海水	飽和食鹽水
Fe	未腐蝕	-0.6718	-0.3097	-0.2964	-0.6149	-0.8064
	10 天後	-0.4754	-0.3363	-0.1654	-0.5401	-0.6536
銅	未腐蝕	-0.4063	-0.4219	-0.5743	-0.6309	-0.0361
	10 天後	-0.7020	-0.6077	-0.2970	-0.6418	-0.7131
Zn	未腐蝕	-0.0529	-0.4979	-0.5432	-0.6378	-0.8143
	10 天後	-0.9839	-0.2494	-0.4477	-0.7647	-0.8298
Al	未腐蝕	-0.5511	-0.6237	-0.5660	-0.7643	-0.7405
	10 天後	-0.2609	0.0750	-0.1079	-0.3496	-0.7396
Ca	未腐蝕	0.0473	-0.1135	-0.2689	-0.4211	-0.2470
	10 天後	0.8824	0.3982	1.0243	-0.6218	-0.7134

(表三)

Cu	未腐蝕	0.0473	-0.1135	-0.2689	-0.4211	-0.2470
	10 天後	0.8824	0.3982	1.0243	-0.6218	-0.7134

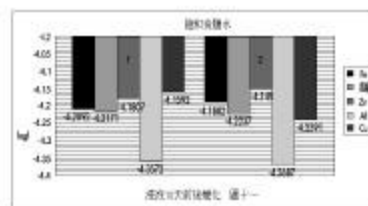
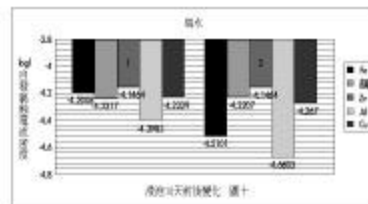
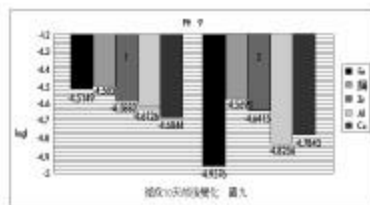
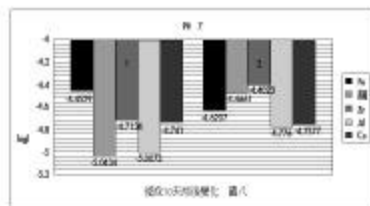
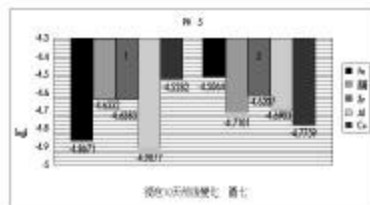
(表三)



2. 金屬腐蝕的自發腐蝕電流密度(spontaneous corrosion current) 之log值。

		PH5	PH7	PH9	海水	飽和食鹽水
Fe	未腐蝕	-4.8671	-4.4529	-4.5149	-4.2008	-4.2092
	10 天後	-4.5064	-4.6207	-4.9576	-4.5101	-4.1882
鋼	未腐蝕	-4.6332	-5.0434	-4.5030	-4.2317	-4.2171
	10 天後	-4.6600	-4.4661	-4.5693	-4.2207	-4.2237
Zn	未腐蝕	-4.6383	-4.7134	-4.5882	-4.1464	-4.1807
	10 天後	-4.6207	-4.4023	-4.6415	-4.1464	-4.1490
Al	未腐蝕	-4.9077	-5.0073	-4.6126	-4.3985	-4.3572
	10 天後	-4.6903	-4.7760	-4.8256	-4.6805	-4.3687
黃銅	未腐蝕	-4.5282	-4.7410	-4.6844	-4.2229	-4.1592
	10 天後	-4.7759	-4.7577	-4.7843	-4.2670	-4.2391

(表四)



六、討論及應用

(一) 腐蝕的難易程度

1. 飽和食鹽水及海水對各類金屬皆易氧化（其中飽和食鹽水比海水還原電位約小0.2v）。
2. 在海水中經過浸泡10天後各類金屬皆變成更易氧化（還原電位變小）但鋁例外。
3. 經過浸泡10天，pH=9者各類金屬皆變成較不易氧化。
4. 經過浸泡10天，pH=5：鐵變化不大；在未開始腐蝕時金屬表層有緻密氧化層及處理過者，前者如鋅和鋁，後者如銅，皆變成更易氧化；黃銅變成不易氧

化。

5. 經過浸泡10天，pH=7者：鐵變化不大；銅變成更易氧化；鋅、鋁和黃銅皆變成不易氧化。

6. 鋁經過浸泡10天，變成較不易氧化，其中以pH=7者最明顯，飽和食鹽水則變化不大，此點可由經過浸泡2個月的觀察結果發現（溶液澄清，表面灰白平滑，浸泡飽和食鹽水表面光滑銀白）。

（二）腐蝕的速率（從自發腐蝕電流密度得知）

1. 飽和食鹽水及海水的自發腐蝕電流密度皆最大，浸泡10天後變化不大，但腐蝕速率變快，此點對照腐蝕表面觀察（如出現銅離子的藍綠色）可見其不斷溶蝕，表面氧化層覆蓋少，表面性質變化不大（表面皆較光滑）。

2. 經過浸泡10天，pH=9者各類金屬的自發腐蝕電流密度皆變慢，可見金屬的氫氧化物由於在弱鹼下溶解性差，而保護了表層。

3. 經過浸泡10天，pH=7者各類金屬的自發腐蝕電流密度皆稍微變快，但差異不大。

4. 經過浸泡10天，pH=5者，除黃銅外腐蝕速率變快，以鐵、鋁變化最大。

（三）防腐蝕電位(protective potential)；防腐蝕電流密度(protective current)

1. 雖然我們並未對電防腐作實際測量試驗，但從理論推出值，發現鋅雖然在學理上表層有緻密氧化層保護，實際上，卻不易防腐蝕；銅及鐵也很危險；鋁在沒有鹽分下，有出乎意料的好表現（防腐電流密度較小）。

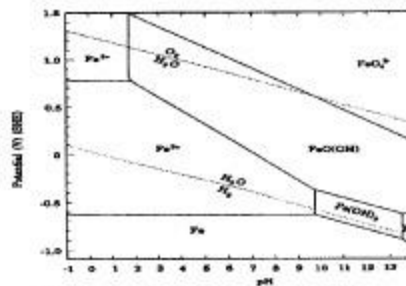
2. 飽和食鹽水及海水的防腐電流密度，皆是其他狀況的10倍左右，且防腐電位較低，可見如以電防腐需耗較大功率。

3. 如果考慮以外加電流保護，則其優點為設定電位範圍寬，可精確調整防腐電流；高電阻環境亦適用；陽極易檢測更換。但其缺點為陽極建立之高電位造成周圍的干擾；可能過度保護，而破壞氧化膜，發生還原，造成塗裝剝落，或是氫氣進入金屬結構中。所以類似我們的研究即可提供有用參考數據。

4. 黃銅的防腐蝕電位大部分為正代表不易腐蝕，只須作表面處理即可。

5. 從柏爾巴克圖(Pourbaix diagrams)再參考表三，我們可知道在設定狀況各個金屬如何從腐蝕區進入免疫區(immunity)或被動區(passivation)例如鐵的柏爾巴克圖(Pourbaix diagrams)如下：pH=9，腐蝕電位為-0.29V可見系統在 Fe^{3+} 穩定，且比pH=5更遠離免疫區(immunity)，故腐蝕電流比較大（log I 為-4.51~-4.87）。為了防腐蝕有三種途徑○陰極保護使電位降至-0.7V○提高pH值

至10以上進入被動區(passivation)即生 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 的氧化膜。○使電位升至-0.1v進入被動區(passivation)即生 $\text{FeO}(\text{OH})$ 的氧化膜。



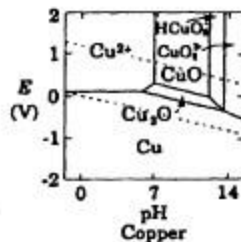
鐵-水系統在25℃，水溶液中所有金屬離子活度均為1之柏爾巴克圖形。

6. 金屬若被厚的腐蝕生成物覆蓋而處於被保護狀態，則腐蝕速率和溶液流動及擴散無關，而由金屬原子自表面脫離速率來決定，此時微分通氣的影響變小，此點可由（表六）至（表十二）中 V_i 的銅及鋅浸泡後腐蝕電動勢皆變小看出。

7. 在海水及飽和食鹽水中無法用柏爾巴克圖(Pourbaix diagrams)看出端倪，因為金屬受 Cl^- 離子影響會使氧化保護層崩裂，此點可由浸泡後腐蝕電動勢及腐蝕電流皆不變且都較大看出。另外對於金屬在海水中的腐蝕狀況僅能討論其行為，無法確切指出其防腐及腐蝕產物的情形。

(四) 浸泡2個月表面觀察

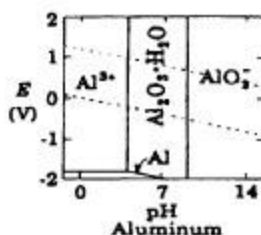
1. 黃銅於酸性or鹼性溶液中皆不易腐蝕，雖剛開始時黃銅的自發腐蝕電位會比較小，一段時間後，其表面會產生黃棕色 $[\text{Cu}_2\text{O} \cdot (\text{H}_2\text{O})_n]$ 、紅色 $[\text{Cu}_2\text{O}]$ 及黑色 $[\text{CuO}]$ 的保護膜使其不易氧化，但在海水及飽和食鹽水中會因氯離子的存在產生錯離子溶於溶液中，致使其更易氧化（溶液藍綠色混濁，其他狀況溶液為澄清）可見在海水及飽和食鹽水中氧化成高氧化態。在pH5、pH9、pH7的腐蝕，參考銅柏爾巴克圖(Pourbaix diagrams)發現其 V_s 都落在 Cu_2O 的被動區(passivation)，此點和觀察結果相符。



2. 鐵及鋼在pH5、pH9、pH7的腐蝕量極多，溶液底部皆覆蓋著很厚的黑色物質 $[\text{Fe}_3\text{O}_4]$ ，表面有氧化鐵，但在海水及飽和食鹽水中只有黃褐色的氧化鐵 $[\text{Fe}_2\text{O}_3]$ 產生，且沉澱於底部，可見在海水及飽和食鹽水中氧化成高氧化態。

3. 鋅的觀察結果除了在酸性環境中其自發腐蝕電位會愈來愈小外，其餘狀況下其腐蝕速率皆變慢，可見鋅不易抵抗酸的侵蝕，表面有很多隆起白色膠狀物，溶液混濁。鋅為高活性金屬，在防金屬腐蝕中擔任重要角色，在大氣環境下氧化成 ZnO ，水氣使 ZnO 成氫氧化鋅，在和二氧化碳作用成鹼式碳酸鋅，具有非常好的防金屬腐蝕的功能，但從實驗結果，鋅在溶液中（不含硬水）特別指海水及飽和食鹽水，只能當犧牲陽極。

4. 鋁在pH5、pH9、pH7的狀況下其腐蝕皆變難（但pH3、pH11例外），唯在飽和食鹽水中會因大量氯離子的存在不易形成保護膜，故其10天後依然腐蝕電位會比較小，由飽和食鹽水中無任何膠狀物 $[\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_n]$ 存在，且表面光滑明亮可知，也許因錯離子溶於液體造成的，其他環境皆有膠狀物 $[\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_n]$ 產生兼有氧化鋁的保護膜（表面為灰白色）。參考鋁柏爾巴克圖(Pourbaix diagrams)發現在pH5、pH9、pH7的狀況下其自發腐蝕電位(spontaneous corrosion potential)皆位於 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_n$ 的被動區(passivation)，具抗腐蝕性，此點和電化學測量及浸泡觀察的結果相符。



(五) 浸泡1個小時氣壓變化觀察

1. 若使用氣體產生或消耗，來觀察定量腐蝕，很明顯並不能在短時間得到可信賴的結果，且室內氣壓必須精密測量。
2. 在各種狀況下初期腐蝕電流都比自發腐蝕電流大。
3. 表面有氧化鐵密層的金屬其自發腐蝕電流都較小，而和還原電位是否較負無關。
4. 還原電位為正的銅並無明顯腐蝕電流。
5. 剛開始腐蝕電流都較大可能和表面氧化快有關，但1小時後無明顯腐蝕電

流，這點和學理上腐蝕電流遠較自發腐蝕電流來得小相符。

6.由以上各點，可見並不能在短時間由氣體產生或消耗，來觀察比較腐蝕快慢。

七、結論

(一)事實上，合金及複雜環境，仍然需要個別利用逐漸改變極化電位，量測當時電流值，以繪製柏爾巴克圖(Pourbaix diagrams)這部分我們留待下次來研究。

(二)本實驗現今的探討是以柏爾巴克圖(Pourbaix diagrams)為理論基礎，參照其圖形來驗證，實際上柏爾巴克圖是在25℃，水溶液中所有金屬離子活度均為 $10^{-6}M$ 條件下繪製，但我們並未將其校正，因此打算下次再利用鄂斯特方程式(Nernst Equation)及實驗求得金屬在不含氯化物水溶液中，不同pH值條件下之E-logI極化曲線，繪製E-pH圖形。

八、參考資料

田福助 電化學—原理與應用 新科技書局 1997。

中華民國第三十六屆中小學科學展覽優勝作品專輯。

鮮祺振 腐蝕控制 徐氏基金會 1998。

觀察結果(腐蝕二個月)

	沉澱	表面狀況	表面顏色	膠狀物	溶液情況
Fe,PH5	黑色、橘紅色	覆蓋著橘紅色 疏鬆物質	黑色	有	混濁
Fe,PH7	黑色、橘紅色	覆蓋著橘紅色 疏鬆物質	黑色	有	混濁
Fe,PH9	黑色、橘紅色	覆蓋著橘紅色 疏鬆物質	黑色	有	混濁
Fe,飽和食鹽水	橘紅色	覆蓋著橘紅色 疏鬆物質	黑色	有	澄清
Fe,海水	橘紅色	覆蓋著橘紅色 疏鬆物質	黑色	液面有薄膜	澄清
銅,PH5	黑色、橘紅色	覆蓋著橘紅色 疏鬆物質	黑色	有	混濁
銅,PH7	黑色、橘紅色	覆蓋著橘紅色 疏鬆物質	黑色	有	混濁
銅,PH9	黑色、橘紅色	覆蓋著橘紅色 疏鬆物質	黑色	有	混濁
銅,飽和食鹽水	橘紅色	覆蓋著橘紅色 疏鬆物質	黑色	有	澄清
銅,海水	橘紅色	覆蓋著橘紅色 疏鬆物質	黑色	液面有薄膜	澄清

Zn,PH5	少許白色沉澱	白色顆粒附著	暗灰色	有,甚微	有些混濁
Zn,PH7	少許白色沉澱	白色膠體附著	暗灰色	有,甚微	有些混濁
Zn,PH9	少許白色沉澱	白色膠體附著	暗灰色	有,甚微	有些混濁
Zn,飽和食鹽水	無	無任何東西	銀白色	無	完全澄清
Zn,海水	些許白色沉澱	無任何東西	暗灰色	無	完全澄清
Al,PH5	白色	無任何東西	暗灰色	無	澄清
Al,PH7	白色	表面有沉澱物	暗灰色	無	澄清
Al,PH9	白色	有白色膠狀物	暗灰色	有	澄清
Al,飽和食鹽水	無	無任何東西	銀白色	無	澄清
Al,海水	無	形成小坑洞	灰白色	無	澄清
Cu,PH5	無	無任何東西	深棕色、暗紅色	無	澄清
Cu,PH7	無	無任何東西	深棕色、暗紅色	無	澄清
Cu,PH9	無	無任何東西	深棕色、暗紅色、綠色	無	澄清
Cu,飽和食鹽水	無	無任何東西	金黃色	無	淡藍色混濁
Cu,海水	無	無任何東西	深棕色、綠色	無	澄清

(表十五)

評語

作品探討銅、鋅、鋁等金屬在不同酸鹼度溶液中的腐蝕特性，具有創意及學理深度。研究中利用腐蝕電流及腐蝕電位等量化參數探討金屬在各種腐蝕環境下的腐蝕情形，並且利用柏爾巴克圖(Pourbaix diagram)探討分析防腐蝕的原理，作品具理論性及實用性。

