

台灣二〇〇二年國際科學展覽會

科 別：工程學

作品名稱：IF 鋼在不同酸液中腐蝕行爲之探討

得獎獎項：柯達公司攝影獎

學 校：臺北市私立延平高級中學

作 者：黃聿明

IF 鋼在不同酸液中腐蝕行為之探討

摘要

IF 鋼在鹽酸溶液中之腐蝕速率隨鹽酸濃度之增加而增加。12M 之硝酸溶液對 IF 鋼具最強腐蝕性，而最低 (0.1M) 及最高 (16M) 濃度之硝酸溶液對 IF 鋼之腐蝕性則相對較弱。硫酸對 IF 鋼之腐蝕速率則由低濃度至高濃度呈現極大變化，當硫酸濃度由 0.1M 漸增至 3M 時腐蝕速率亦隨之增加，爾後腐蝕速率減小，至硫酸濃度為 8M 時反而呈現極大之重量增加。由於表面腐蝕層不適於 XRD 分析，故由 EDS 結合 FTIR 分析得知 $\text{H}_2\text{SO}_4/8\text{M}-24\text{hrs.}$ 情況下試片表面之腐蝕層為 Fe_3O_4 。由 SEM 觀察發現腐蝕速率較大之條件，如 $\text{HCl}/12\text{M}-1\text{min.}$ 及 $\text{HNO}_3/12\text{M}-1\text{min.}$ 處理過後，試片表面甚至出現具晶體對稱性之蝕孔。由本研究之初步成果發現：室溫下可以利用中等濃度（如 8M）之硫酸液來處理鋼鐵，使之表面生成一緻密之氧化鐵（ Fe_3O_4 ），達到防蝕之效果。

Abstract

IF (interstitials free) steel was processed in various aqueous acid solutions to observe the corrosion behavior. The corrosion rate of IF steel in $\text{HCl}_{(\text{aq})}$ increases with the concentration of $\text{HCl}_{(\text{aq})}$. $\text{HNO}_{3(\text{aq})}$ with concentration of 12M was observed to be the most aggressive for IF steel. The corrosion rate of IF steel in H_2SO_4 solution increases from 0.1M to 3M and then decreases gradually with the concentration. A large amount of weight gain even observed when the concentration was 8M. The protective layer produced during $\text{H}_2\text{SO}_4/8\text{M}-24\text{hrs.}$ treatment was analyzed to be Fe_3O_4 by using SEM (Scanning Electron Microscope), EDS (Energy Dispersive Spectroscopy) and FTIR (Fourier Transform Infrared). Etch pits with crystallographic symmetry were observed on the specimens treated with conditions $\text{HCl}/12\text{M}-1\text{min.}$ and $\text{HNO}_3/12\text{M}-1\text{min.}$ Processing condition $\text{H}_2\text{SO}_4/8\text{M}-24\text{hrs.}$ could be employed in corrosion prevention for IF steel under ambient environment.

一、前言

金屬受環境影響而發生腐蝕，其結果不僅造成財產的損失甚至危及操作上的安全。據專家統計，因腐蝕而損失的金錢，佔每年總生產額的 2%，也佔全年維護費用的 3%。美國在 1970 年的腐蝕損失即達 150 億美元 [1]，依據華爾街期刊(1981 年 9 月 11 日)所述：石油及天然氣業者因腐蝕造成之損失也在 2 億美元之譜，而台灣位於亞熱帶，氣候潮濕，腐蝕情形尤為嚴重。

在兩年前參加中小學科展的實驗中 [2]，我們將鐵釘放在許多不同濃度的溶液中進行觀察，發現鐵釘在不同濃度的鹽酸、硫酸、硝酸溶液中三天內的重置變化情形請參閱文獻 [2]。

由重量變化對酸液濃度的關係圖中可發現不同濃度的酸液對鐵釘的腐蝕情形皆不相同，例如硝酸，在中等濃度時重量損失最大，而在較高濃度時幾乎不腐蝕，所以推測可能是表面氧化膜的改變而造成腐蝕速率的不同，因此嘗試更進一步探討在鹽酸、硫酸、硝酸溶液中，酸液濃度影響鋼材腐蝕速率之原因。

二、研究方法

本研究以中國鋼鐵公司生產之 IF (interstitials free) 鋼為原材，觀察在不同濃度之鹽酸、硫酸、硝酸溶液中 IF 鋼之腐蝕行為。原材出廠之成份分析列於表 1，酸液濃度列於表 2，浸置時間與浸置面積分別為 1min. 對應 5.8cm^2 、 15cm^2 及 4 hrs. 對應 0.5027cm^2 。

浸置試驗完成後，先將試片表面腐蝕產物以 1g/L 六甲基四胺+0.1M HCl 水溶液洗淨、冷風吹乾後再稱重。量取試片試驗前後之重量變化，可得其靜態腐蝕速率。輝光放電光譜儀 (Glow Discharge Optical Spectrometer ; GDOS) 則用以分析腐蝕試片近表面層之元素分佈，尤其是用來觀察長時間浸置於高濃度酸液中 IF 鋼之吸氫行為。浸置試驗後洗淨之試片，其表面腐蝕形貌及表面腐蝕產物之組成以掃描式電子顯微鏡 (Scanning Electron Microscope ; SEM)、能譜儀 (Energy Dispersive Spectroscopy ; EDS)、富氏轉換紅外光譜儀 (Fourier transform infrared ; FTIR) 及 X-光繞射儀 (X-ray diffractometer ; XRD) 定性分析之。H₂SO₄/8M-24hrs. 條件處理後之試片更進一步分別置入 HCl/1M-4hrs.、

HNO₃/1M-4hrs.及 NaCl/3.5wt.%-50hrs.中以量測其腐蝕速率。

三、研究結果與討論

表 2-1、2-2 及 2-3 分別列出 IF 鋼在不同濃度之鹽酸、硝酸及硫酸溶液中之腐蝕速率。一般鋼鐵材料於酸洗過程中難免會吸收一些氫，所以於本研究中量測重量變化時，亦注意到氫之吸收對重量變化之影響。以 GDOS 分別分析最高濃度之鹽酸、硝酸及硫酸溶液中浸置 24hrs.後 IF 鋼試片中之氫分佈情形，其結果示於圖 1。經校正並計算得鹽酸、硝酸及硫酸溶液中浸置者其吸氫量依序為：(鹽酸) 0.039、(硝酸) 0.043 及 (硫酸) 0.051 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 。乘以試片總浸置面積 0.5027 cm^2 後，吸氫所得之重量變化遠低於腐蝕造成之重量變化，故試片吸氫所得之重量變化在此可忽略不計。本研究中吸氫所得之重量變化遠低於腐蝕造成之重量變化，可能原因分述如下：(1) 雖然環境中氫原子濃度夠高，且氫原子在鐵基材中擴散速率也算大，惟被吸收於基材近表面處之氫原子在如此劇烈之腐蝕條件下，會隨同基材之腐蝕一起被溶於酸液中；(2) 鐵與氫之原子量比極大 (55.8:1)，氫之吸收才顯得微不足道。

歸納不同濃度之鹽酸、硝酸及硫酸對 IF 鋼之腐蝕速率變化情形得：(1) 由表 2-1 及圖 2-1 知 IF 鋼在鹽酸溶液中之腐蝕速率隨鹽酸濃度之增加而增加。(2) 再由表 2-2 及圖 2-2 知 12M 之硝酸溶液對 IF 鋼具最強之腐蝕性，而最低 (0.1M) 及最高 (16M) 濃度之硝酸溶液對 IF 鋼之腐蝕性則相對極弱 (相去 4 個數量級)。(3) 由表 2-3 及圖 2-3 發現硫酸對 IF 鋼之腐蝕速率則由低濃度至高濃度呈現極大變化，當硫酸濃度由 0.1M 漸增至 3M 時腐蝕速率隨之增加，爾後腐蝕速率減小，至硫酸濃度為 8M 時反而呈現極大之重量獲得，當硫酸濃度由 8M 逐漸增加至 18M 時，重量獲得亦逐漸變為重量損失。

由 EDS 分析 (圖 3) 得知 H₂SO₄/8M-24hrs.條件下，試片表面之反應物層為 Fe-O 化合物，再由 FTIR 分析 (圖 4-5) 推斷此 Fe-O 化合物可能為 Fe₃O₄ [3]。其他之腐蝕處理條件均未見明顯之 Fe₃O₄ 之吸收峰。由 SEM 觀察 8M 硫酸液處理過後之 IF 鋼表面可見試片表面之氧化物層頗為緻密，再比較 H₂SO₄/8M-24hrs. 及 H₂SO₄/18M-24hrs. 硫酸處理過後 IF 鋼之腐蝕形貌 (圖 5-6a、6b、6c、5-7a、7b 及 7c)，亦可見其反應物層之緻密程度，因此可以推測是這一層氧化物阻隔

酸液與鐵基材繼續反應，而 8M 硫酸液處理過後之 IF 鋼為重量獲得，也應是生成此一氧化物所致。18M 之濃硫酸處理過後之 IF 鋼，其腐蝕速率反較 0.1M 稀硫酸處理者為低。腐蝕速率較大之條件，如 HCl /12M-1min.及 HNO₃ /12M-1min. 處理過後（圖 5-2a、2b、2c、5-4a、4b 及 4c），試片表面甚至出現具晶體對稱性之蝕孔 [5-6]，而經 HCl/1M-24hrs.處理過，試片表面蝕孔中則可觀察到如片麻岩狀之腐蝕形貌。由表 2-4、2-5 及圖 2-4(a)、2-4(b)及 2-5 可見 IF 鋼經 H₂SO₄/8M-24hrs.處理後在 1M 之鹽酸或硝酸中之腐蝕速率減少約一半，至於 3.5wt.%食鹽水中之腐蝕速率變化不大，乃是因為浸置時間不夠長所致。因此 IF 鋼經 H₂SO₄/8M-24hrs.處理後產生之氧化膜對 1M 之鹽酸、硝酸及 3.5wt.%食鹽水具有防蝕效果。

由於表面腐蝕層甚薄且不夠平整，雖然嘗試以低角度 XRD 分析，並未成功，圖 6 之 XRD 繞射花樣為一般之 θ - 2θ 繞射分析所得，圖中僅出現 α 鐵之繞射峰 [4]。

四、結論與應用

- (一) 氫之吸收不影響腐蝕造成之重量變化。
- (二) IF 鋼在鹽酸溶液中之腐蝕速率隨鹽酸濃度之增加而增加。12M 之硝酸溶液對 IF 鋼具最強腐蝕性，而最低 (1M) 及最高 (16M) 濃度之硝酸溶液對 IF 鋼之腐蝕性則相對較弱。硫酸對 IF 鋼之腐蝕速率則由低濃度至高濃度呈現極大變化，當硫酸濃度由 1M 漸增至 3M 時腐蝕速率亦隨之增加，爾後腐蝕速率減小，至硫酸濃度為 8M 時反而呈現極大之重量增加。
- (三) 由於表面腐蝕層甚薄且不夠平整，無法以 XRD 分析腐蝕層之化學組成，惟由 EDS 分析得知 H₂SO₄ /8M-4hrs 情況下試片表面之腐蝕層為 Fe-O 化合物，再由 FTIR 分析推測此 Fe-O 化合物可能為 Fe₃O₄。
- (四) 由 SEM 觀察發現腐蝕速率愈小之條件者，經其處理過後之試片表面愈平整，並且不見明顯之孔蝕。腐蝕速率較大之條件，如 HCl /12M-1min 及 HNO₃ /12M-1min 處理過後，試片表面甚至出現具晶體對稱性之蝕孔。
- (五) 由本研究之初步成果發現：室溫下可以利用中等濃度（如 8M）之硫酸液來處理鋼鐵，使之表面生成一緻密之氧化鐵（Fe₃O₄），達到防蝕之效果。

五、展望

本研究未完成之部分尚有：(1) 未能測得表面氧化膜之厚度及表面縱深之元素分佈，此一工作尚待二次離子質譜儀 (Secondary Ion Mass Spectroscopy ; SIMS) 之支援才能完成；(2) 若能借用感應耦合電漿質譜儀 (Inductive-coupled Plasma Mass Spectroscopy ; ICP-MS) 分析腐蝕液中鐵離子濃度，則此一資料更可與腐蝕前後之重量變化相互印證；(3) 本研究中諸多腐蝕過程之反應機構尚未明瞭，若能借用表面增益拉曼光譜儀 (Surface-enhanced Raman Spectroscopy)，則腐蝕過程反應機構之釐清或有希望。

六、參考文獻

- (一) M. G. Fontana, Corrosion Engineering, 3rd. ed., Singapore, McGraw-Hill Book Company, pp.1-2, 1986.
- (二) 黃聿明,潘奕呈,王怡婷,中華民國第四十屆中小學科學展覽會作品說明書-化學科國中組-風雲變色鐵鏽的探討
- (三) R. A. Nyquist and R. O. Kagel, Infrared Spectra of Inorganic Compounds, 2nd. ed., New York and London, Academic Press, pp.218-219 and pp.274-277, 1971.
- (四) JCPDS-ICDD, 06-0696.
- (五) M. Yasuda, F. Weinberg and D. Tromans, J. Electrochem. Soc., Vol.137, pp.3708-3717, 1990.
- (六) T. I. Wu and J. K. Wu, NACE-Corro., Vol.51, No.3, pp.185-190, 1995.

表 1. IF 鋼出廠之成份分析 (wt%)

H	B	C	N	O	Al	Si	S	P	Ca
偵測極限	0.0005	0.003	0.0016	偵測極限	0.044	0.01	0.008	0.010	0.0001
Ti	V	Cr	Mn	Ni	Cu	Sn	Mo	Nb	Fe
0.070	0.003	0.02	0.15	0.02	0.03	0.004	0.01	0.001	其餘

表 2-1. 不同濃度之鹽酸溶液中 IF 鋼之腐蝕速率

濃度	重量變化(g)	腐蝕速率(mdd)	浸置時間	浸置面積
0.1M	-0.0011	1313	4hrs.	0.5027cm ²
1M	-0.0014	1671	4hrs.	0.5027cm ²
3M	-0.0015	1790	4hrs.	0.5027cm ²
5M	-0.0158	18858	4hrs.	0.5027cm ²
8M	-0.0221	26378	4hrs.	0.5027cm ²
12M	-0.1670	199324	4hrs.	0.5027cm ²

圖 2-1. 不同濃度之鹽酸溶液中 IF 鋼之腐蝕速率

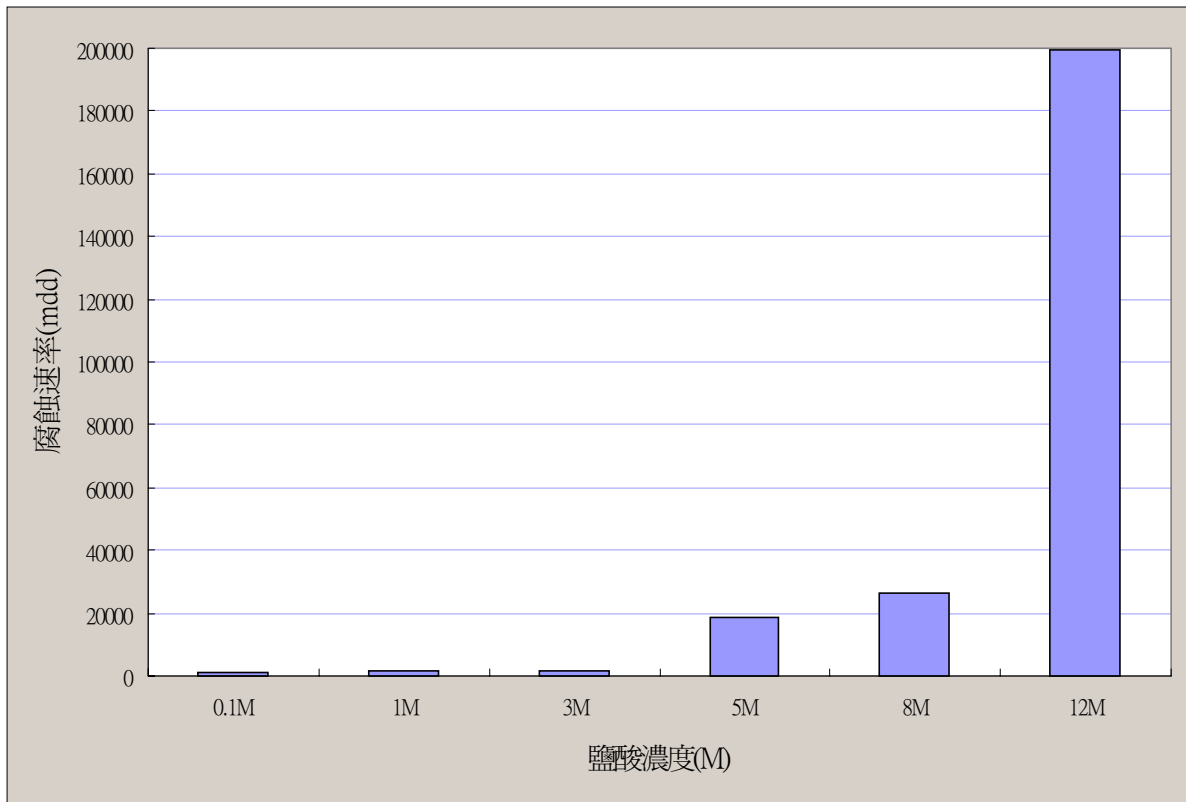


表 2-2. 不同濃度之硝酸溶液中 IF 鋼之腐蝕速率

濃度	重量變化(g)	腐蝕速率(mdd)	浸置時間	浸置面積
0.1M	-0.0023	2745	4hrs.	0.5027cm ²
1M	-0.0088	10503	4hrs.	0.5027cm ²
3M	-0.0338	40342	4hrs.	0.5027cm ²
5M	-0.1766	210782	4hrs.	0.5027cm ²
8M	-3.0593	29369280	1min.	15cm ²
12M	-2.1735	53962759	1min.	5.8cm ²
16M	-0.0047	5610	4hrs.	0.5027cm ²

表 2-2. 不同濃度之硝酸溶液中 IF 鋼之腐蝕速率

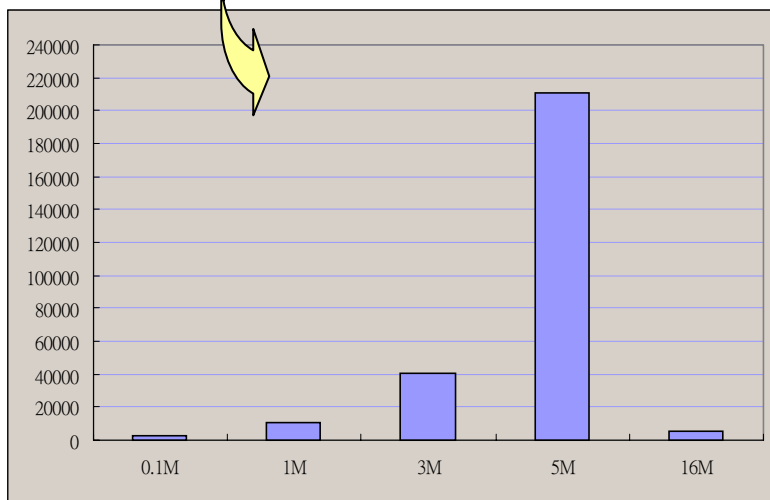
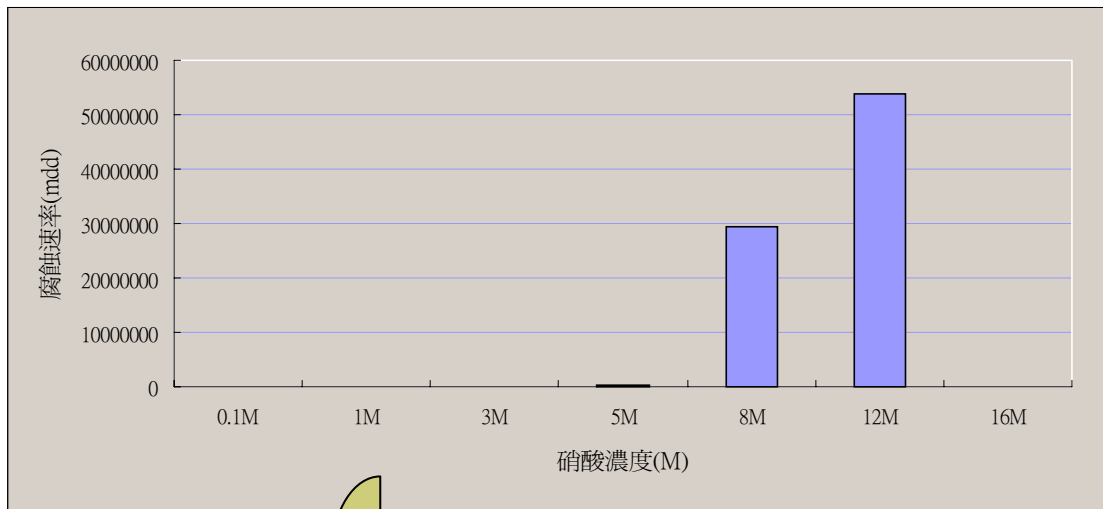


表 2-3. 不同濃度之硫酸溶液中 IF 鋼之腐蝕速率

濃度	重量變化(g)	腐蝕速率(mdd)	浸置時間	浸置面積
0.1M	-0.0093	11100	4hrs.	0.5027cm ²
1M	-0.0239	28526	4hrs.	0.5027cm ²
3M	-0.0317	37836	4hrs.	0.5027cm ²
5M	-0.0068	8116	4hrs.	0.5027cm ²
8M	+0.3060	-365228	4hrs.	0.5027cm ²
12M	+0.0019	-2268	4hrs.	0.5027cm ²
16M	-0.0012	1432	4hrs.	0.5027cm ²
18M	-0.0016	1910	4hrs.	0.5027cm ²

圖 2-3. 不同濃度之硫酸溶液中 IF 鋼之腐蝕速率

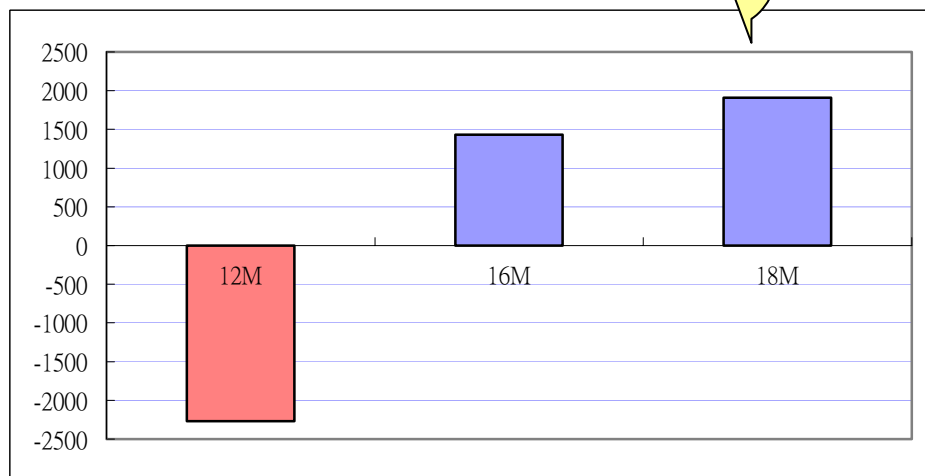
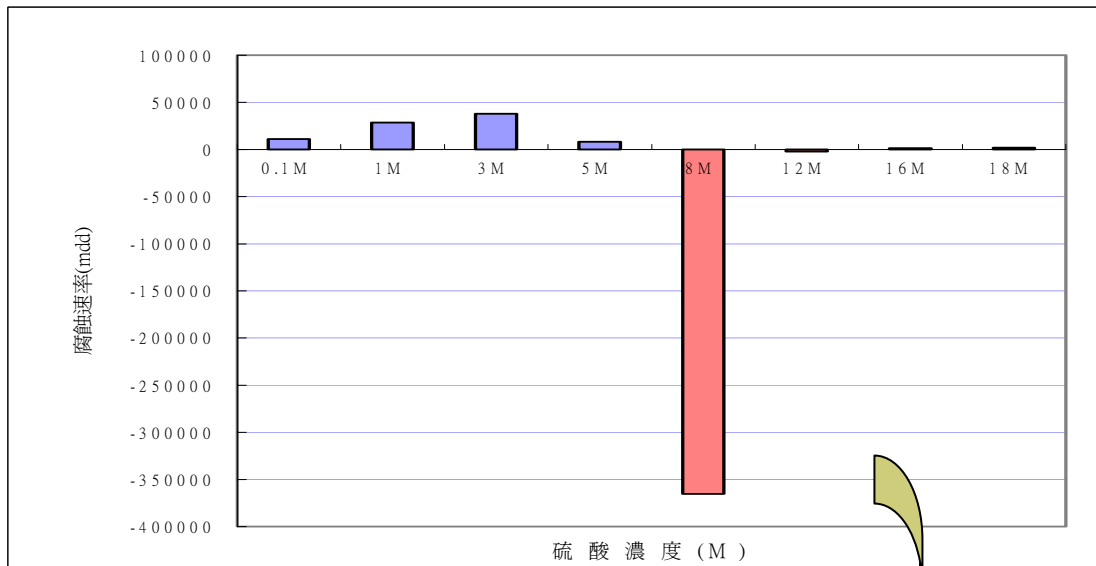
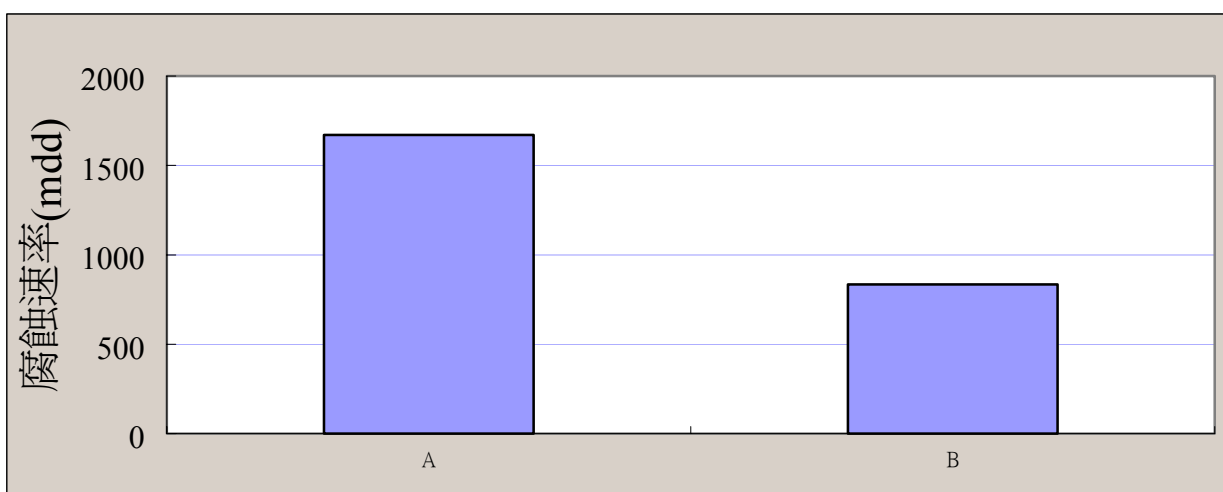


表 2-4. 經 $H_2SO_4/8M-24hrs.$ 處理與未經 $H_2SO_4/8M-24hrs.$ 處理在 $HCl/1M$ 及 $HNO_3/1M$ 中試片之腐蝕速率

溶液	重量變化(g)	腐蝕速率(mdd)	浸置時間	浸置面積
$HCl/1M$	-0.0014	1671	4hrs.	$0.5027cm^2$
經硫酸處理+ $HCl/1M$	-0.0007	835	4hrs.	$0.5027cm^2$
$HNO_3/1M$	-0.0088	10503	4hrs.	$0.5027cm^2$
經硫酸處理+ $HNO_3/1M$	-0.0052	6206	4hrs.	$0.5027cm^2$

圖 2-4(a) 未經 $H_2SO_4/8M-24hrs.$ 處理(A)與經 $H_2SO_4/8M-24hrs.$ 處理(B)在 $HCl/1M$ 中試片之腐蝕速率



蝕速率

圖 2-4(b) 未經 $H_2SO_4/8M-24hrs.$ 處理與經 $H_2SO_4/8M-24hrs.$ 處理在 $HNO_3/1M$ 中試片之腐蝕速率

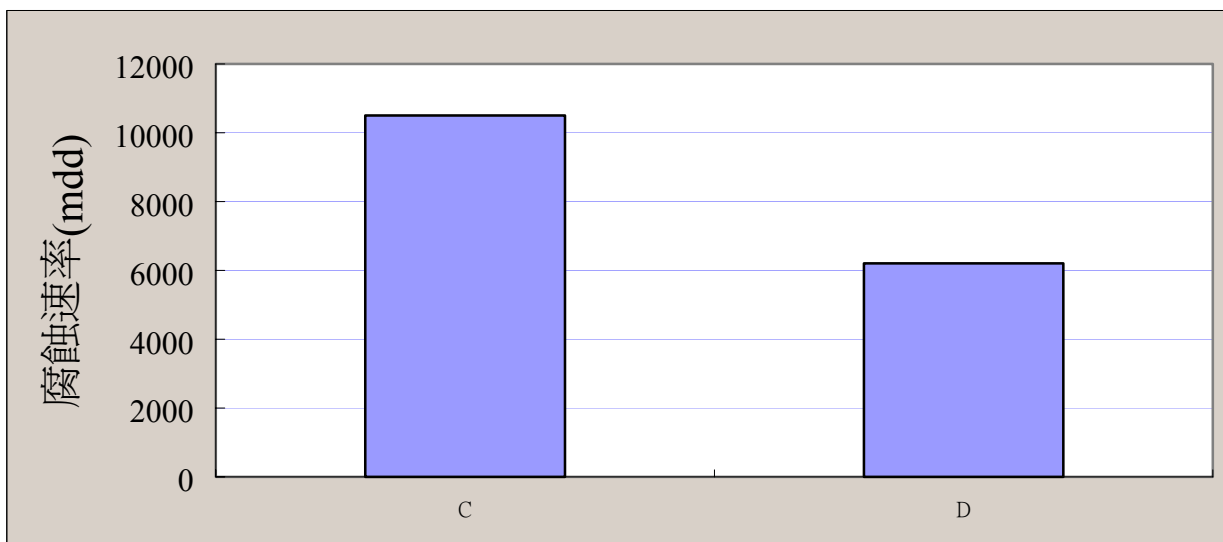


表 2-5. 經 H₂SO₄/8M-24hrs. 處理與未經 H₂SO₄/8M-24hrs. 處理在 3.5wt.% 鹽水中試片之腐蝕速率

	重量變化(g)	腐蝕速率(mdd)	浸置時間	浸置面積
實驗組	-0.0094	25	50hrs.	18cm ²
對照組	-0.0106	28	50hrs.	16.2cm ²

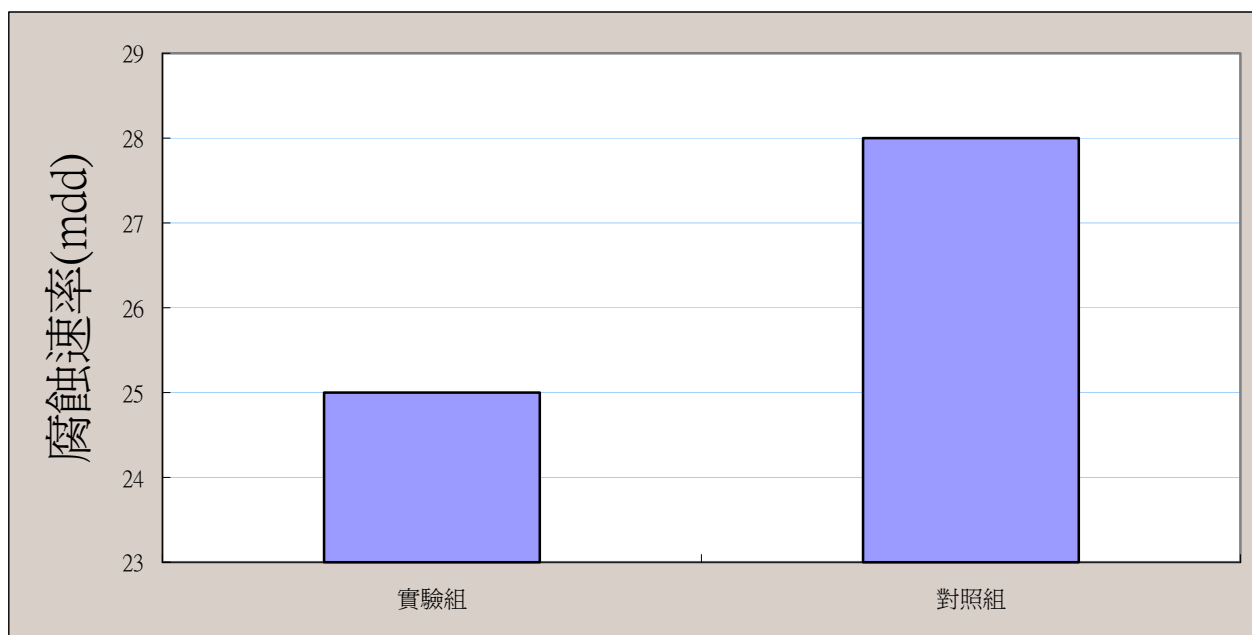


圖 2-5. 經 H₂SO₄/8M 處理與未經 H₂SO₄/8M-24hrs. 處理在 NaCl/3.5wt.% 下試片之腐蝕速率

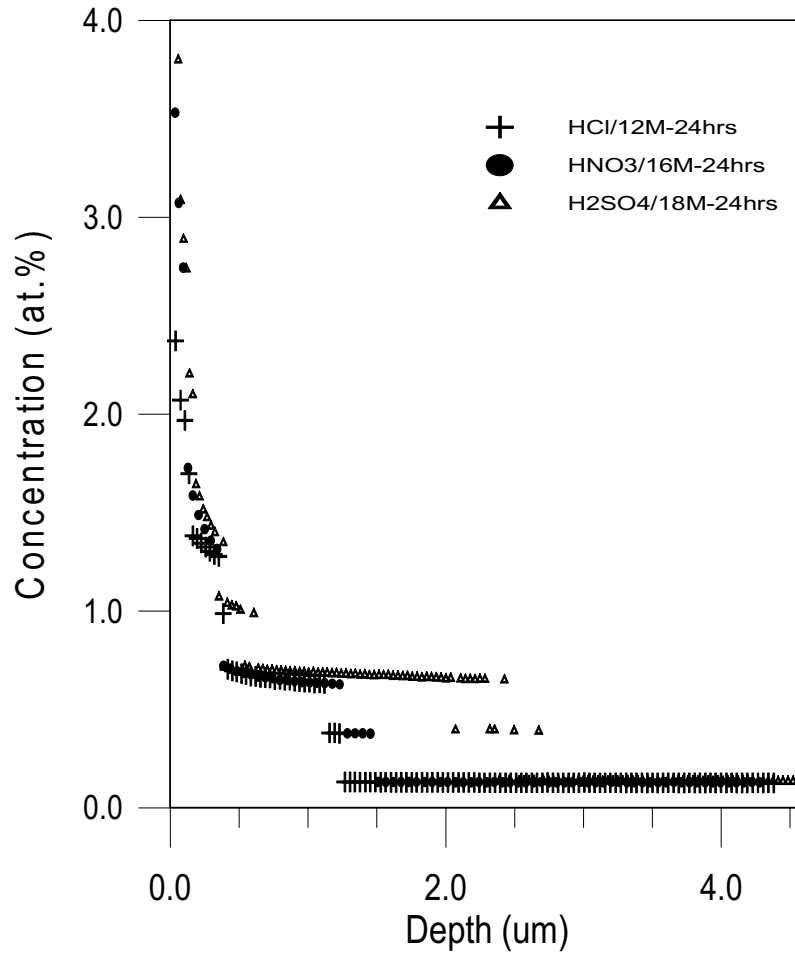


圖 1. 不同酸液處理後試片近表面之氫濃度分佈

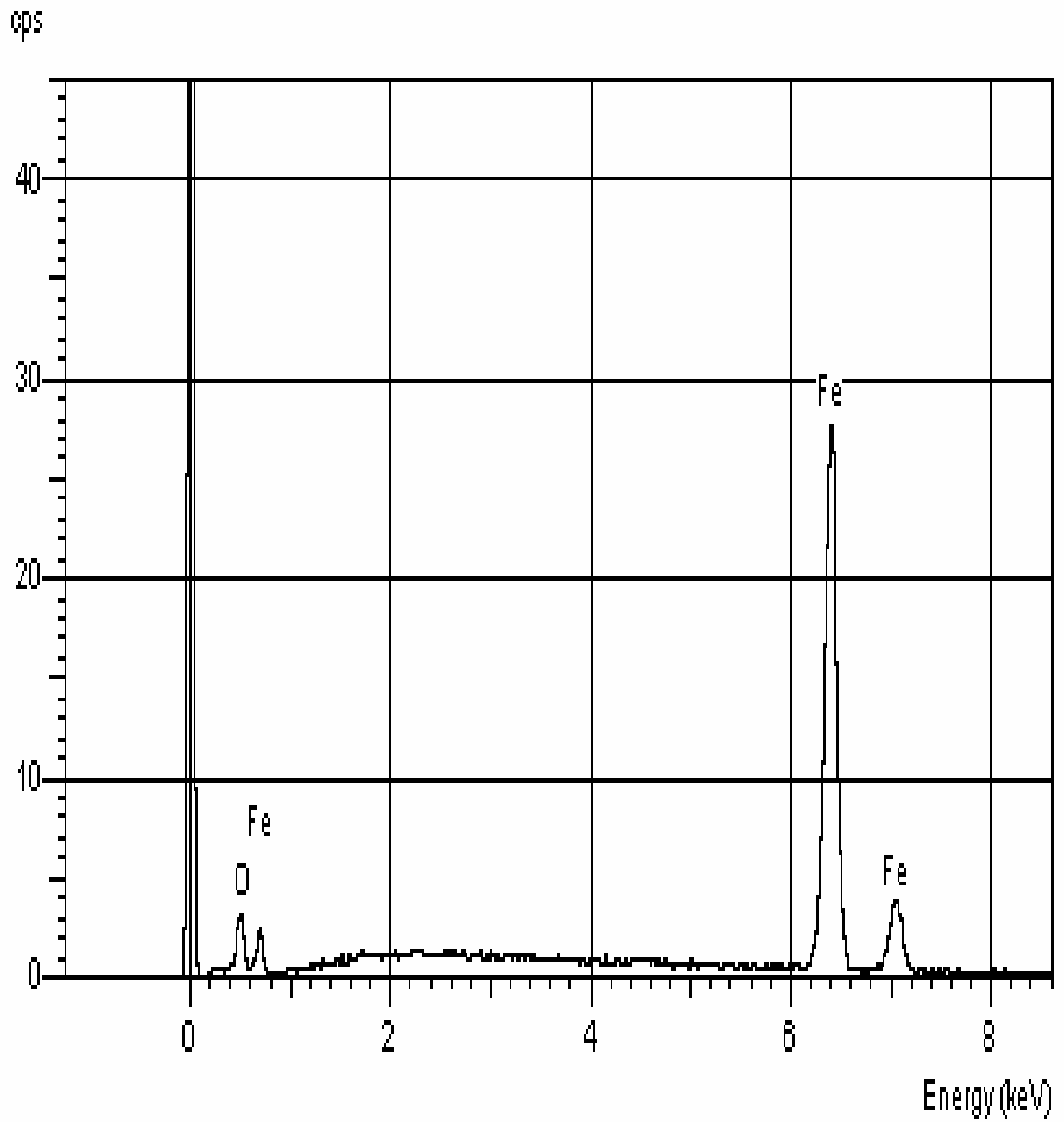


圖 2. 以 EDS 定性分析 $H_2SO_4/8M-24hrs.$ 處理後表面腐蝕產物之組成

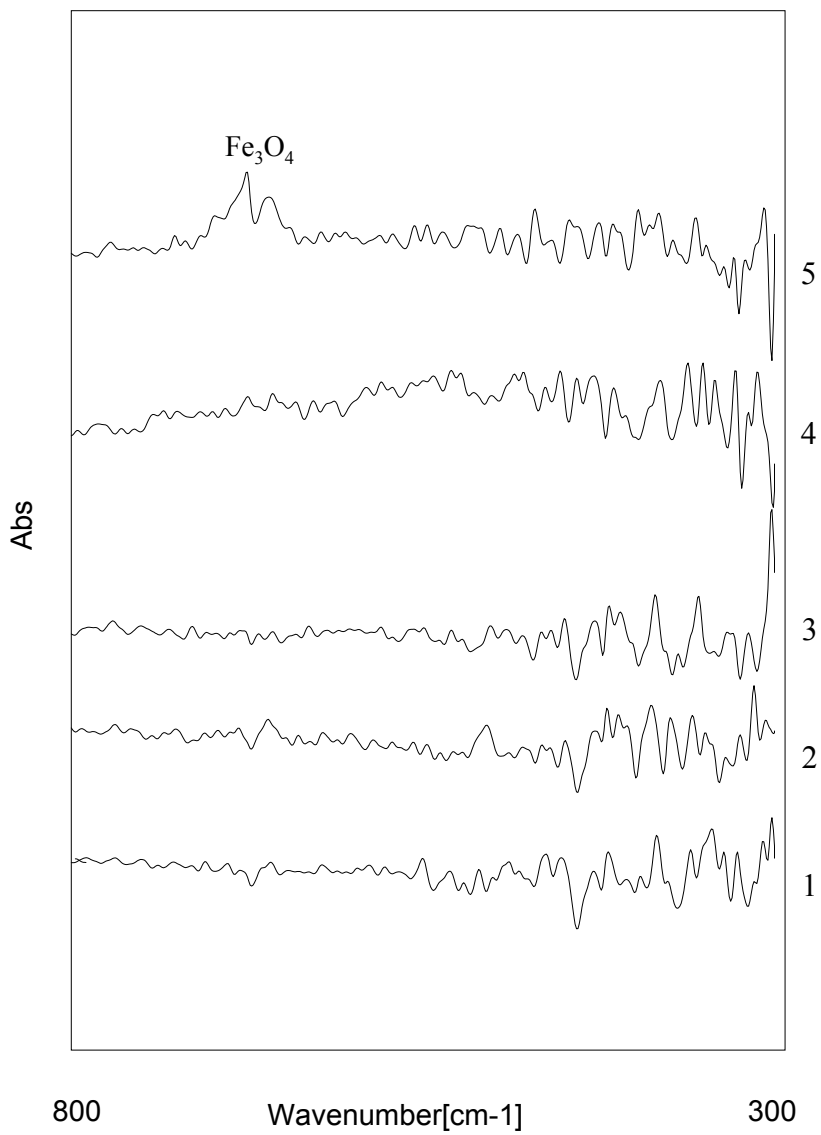


圖3. (1)原材、(2) H₂SO₄/18M-24hrs、(3) HNO₃/16M-24hrs
(4) HCl/12M-24hrs 及(5) H₂SO₄/8M-24hrs

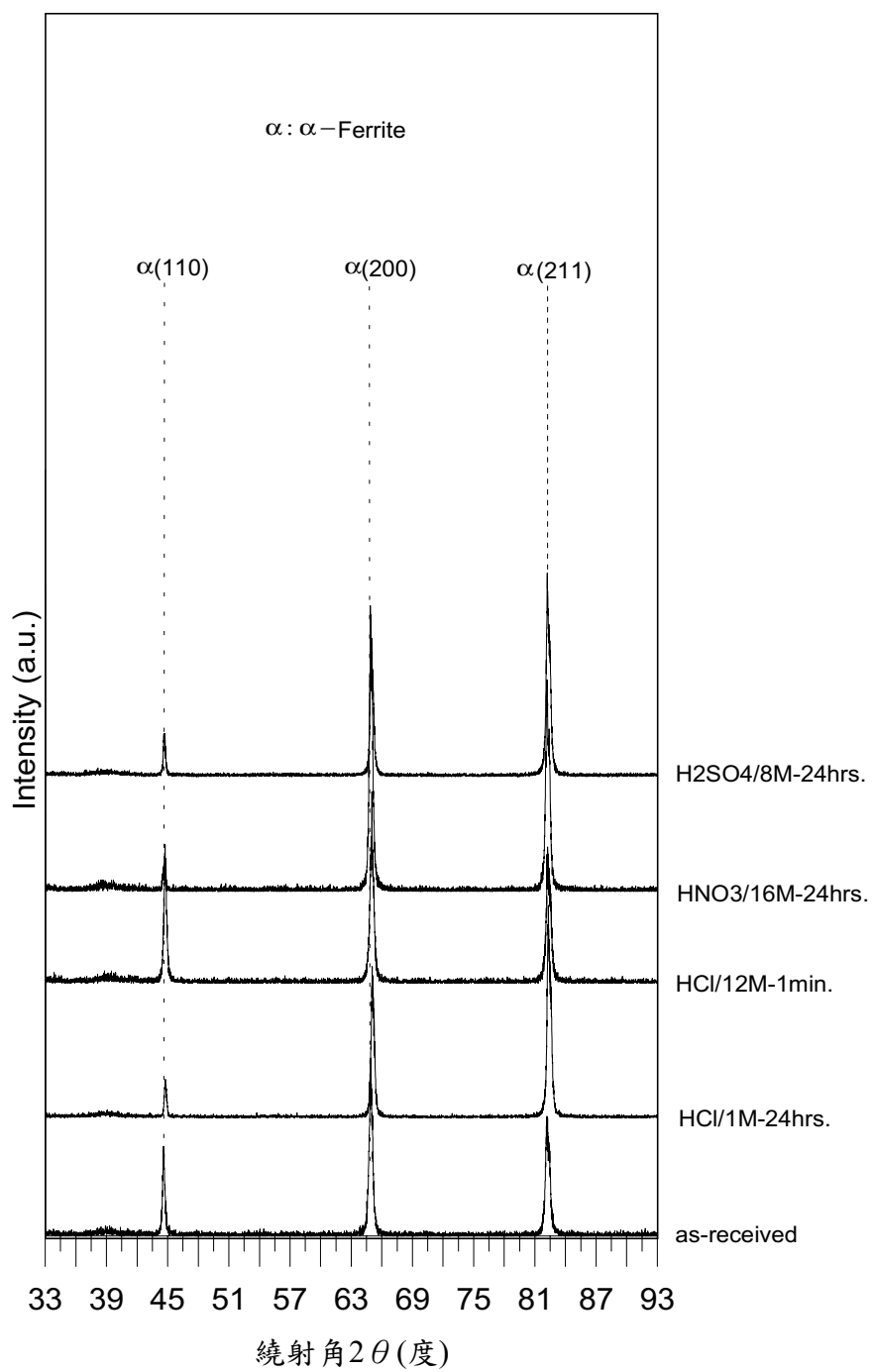
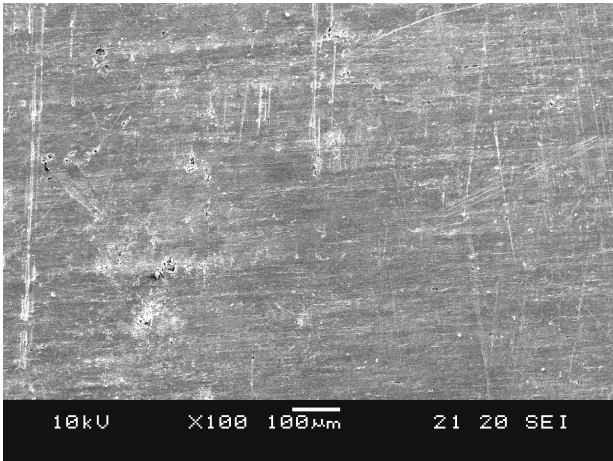
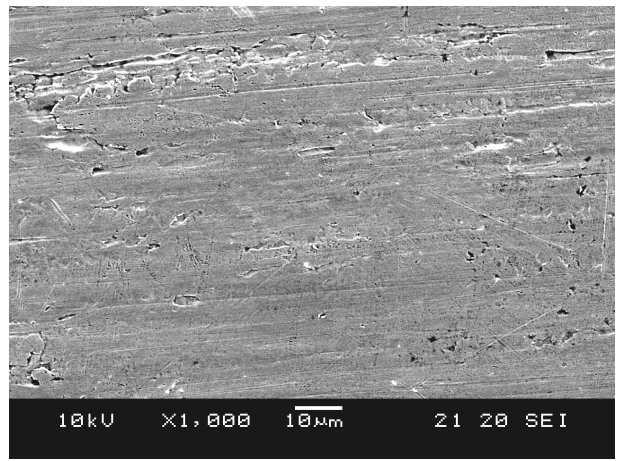


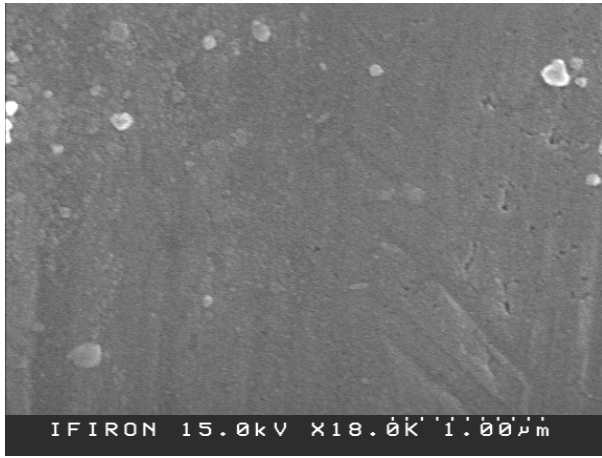
圖4. 不同酸液處理後試片表面之XRD定性分析



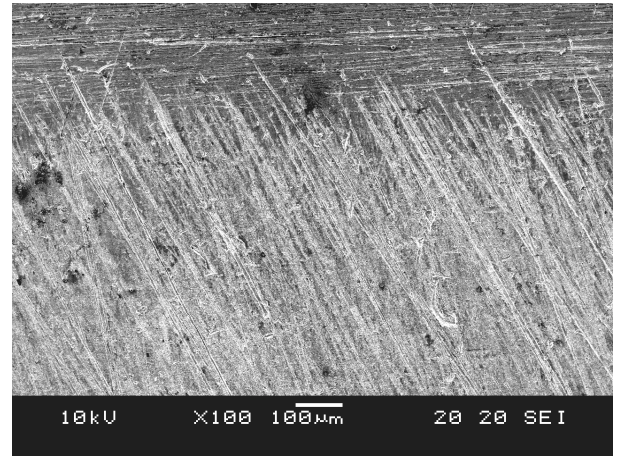
(1a)



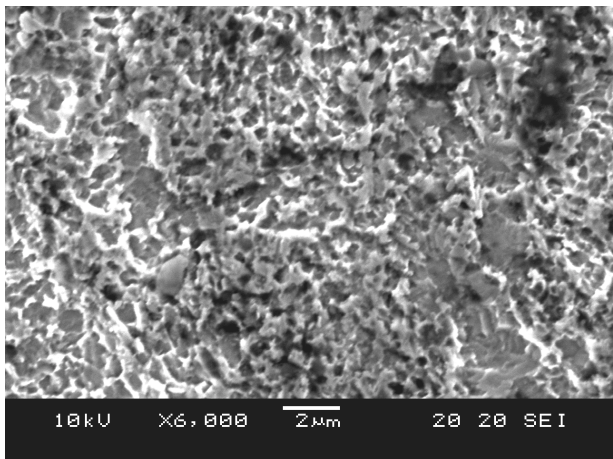
(1b)



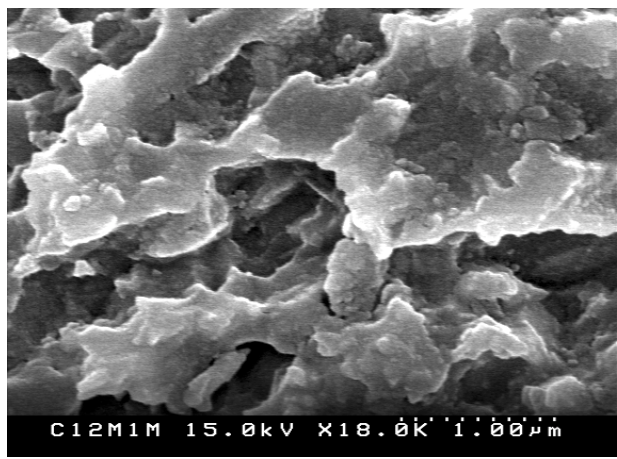
(1c)



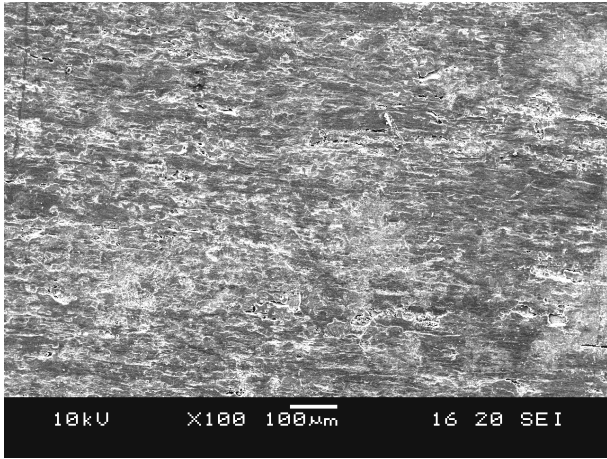
(2a)



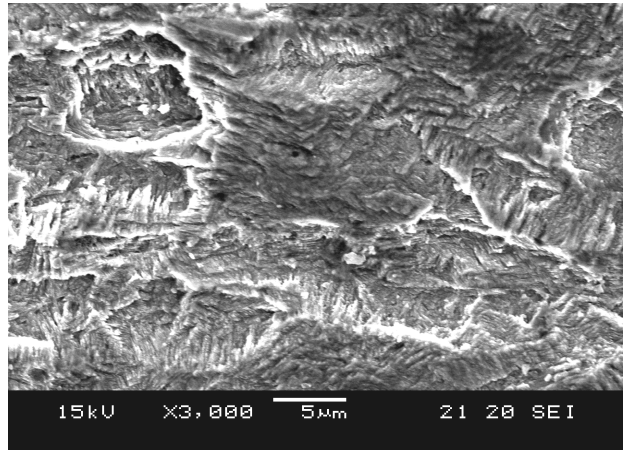
(2b)



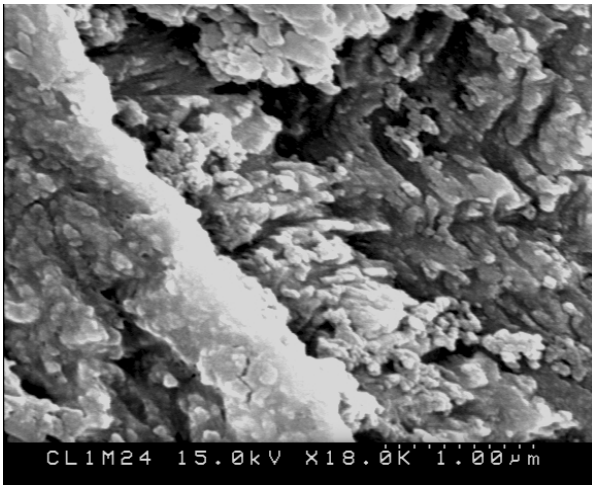
(2c)



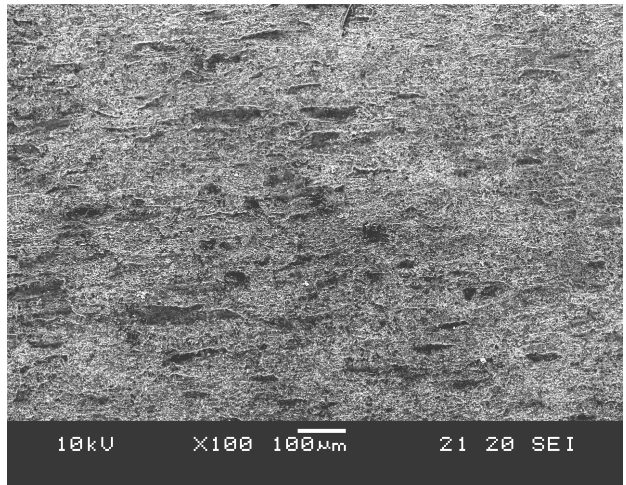
(3a)



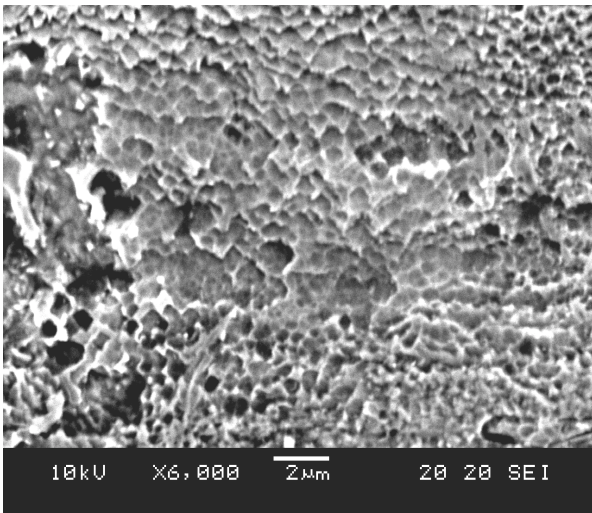
(3b)



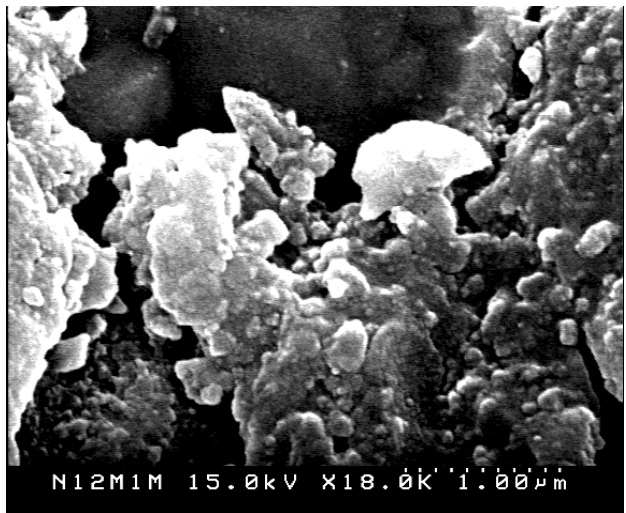
(3c)



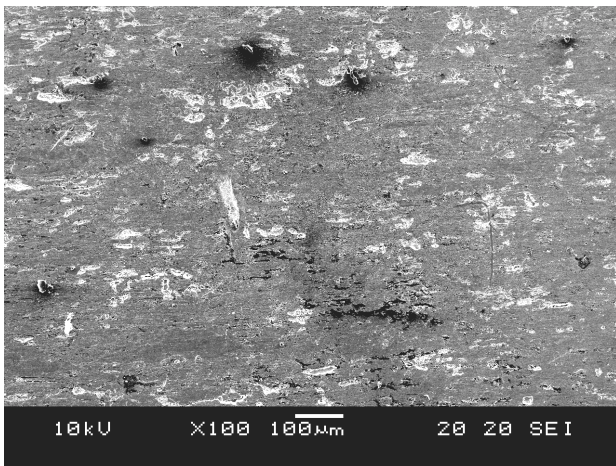
(4a)



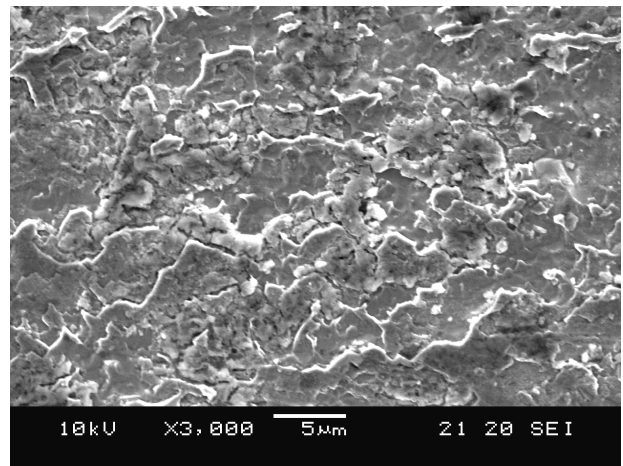
(4b)



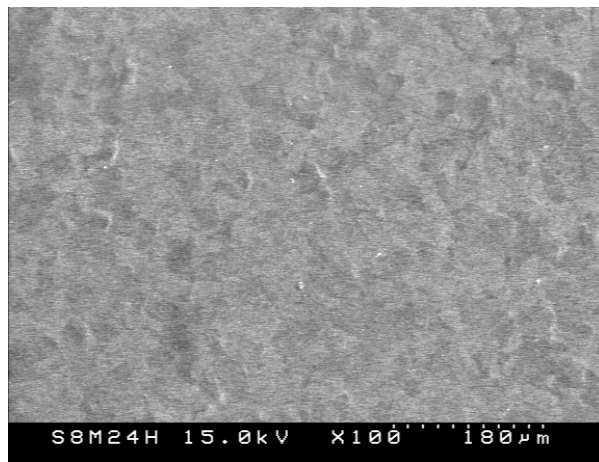
(4c)



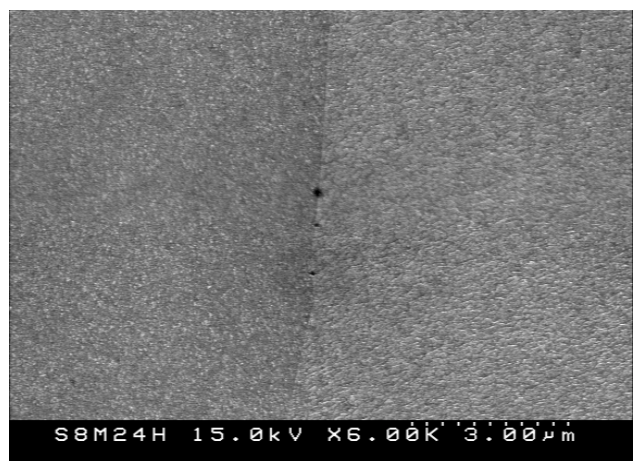
(5a)



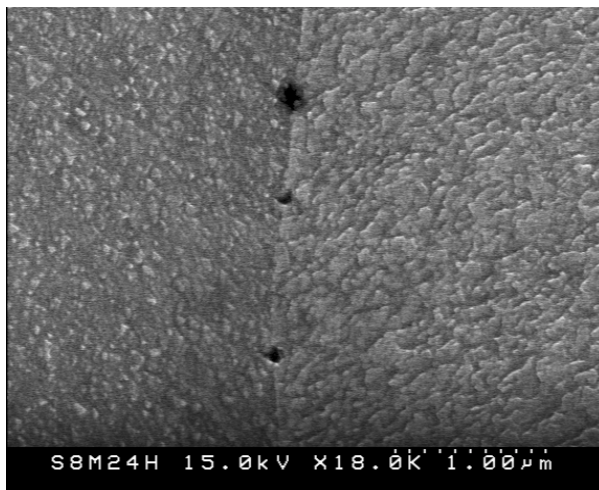
(5b)



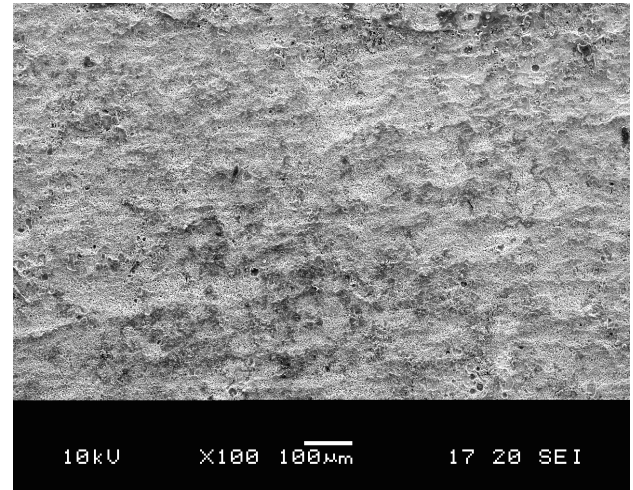
(6a)



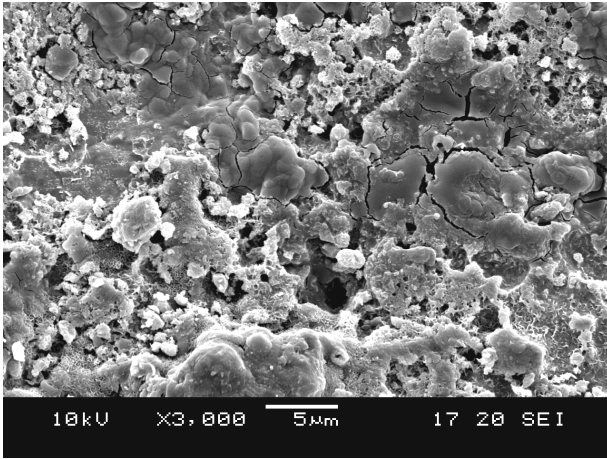
(6b)



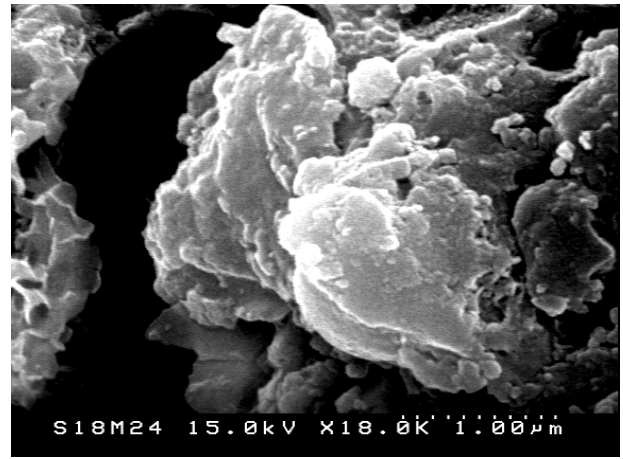
(6c)



(7a)



(7b)



(7c)

圖 5. 以 SEM 觀察 IF 鋼經過不同酸液處理後之表面蝕形貌：(1a)、(1b)及(1c)—
原材；(2a)、(2b)及(2c)—HCl/12M-1.min；(3a)、(3b)、(3c)及(3d) —
HCl/1M-24hrs.；(4a)、(4b)及(4c)HNO₃/12M-1min.；(5a)及(5b) —
HNO₃/16M-24hrs.；(6a)、(6b)及(6c)—H₂SO₄/8M-24hrs.；(7a)、(7b)及
(7c)—H₂SO₄/18M-24hrs.

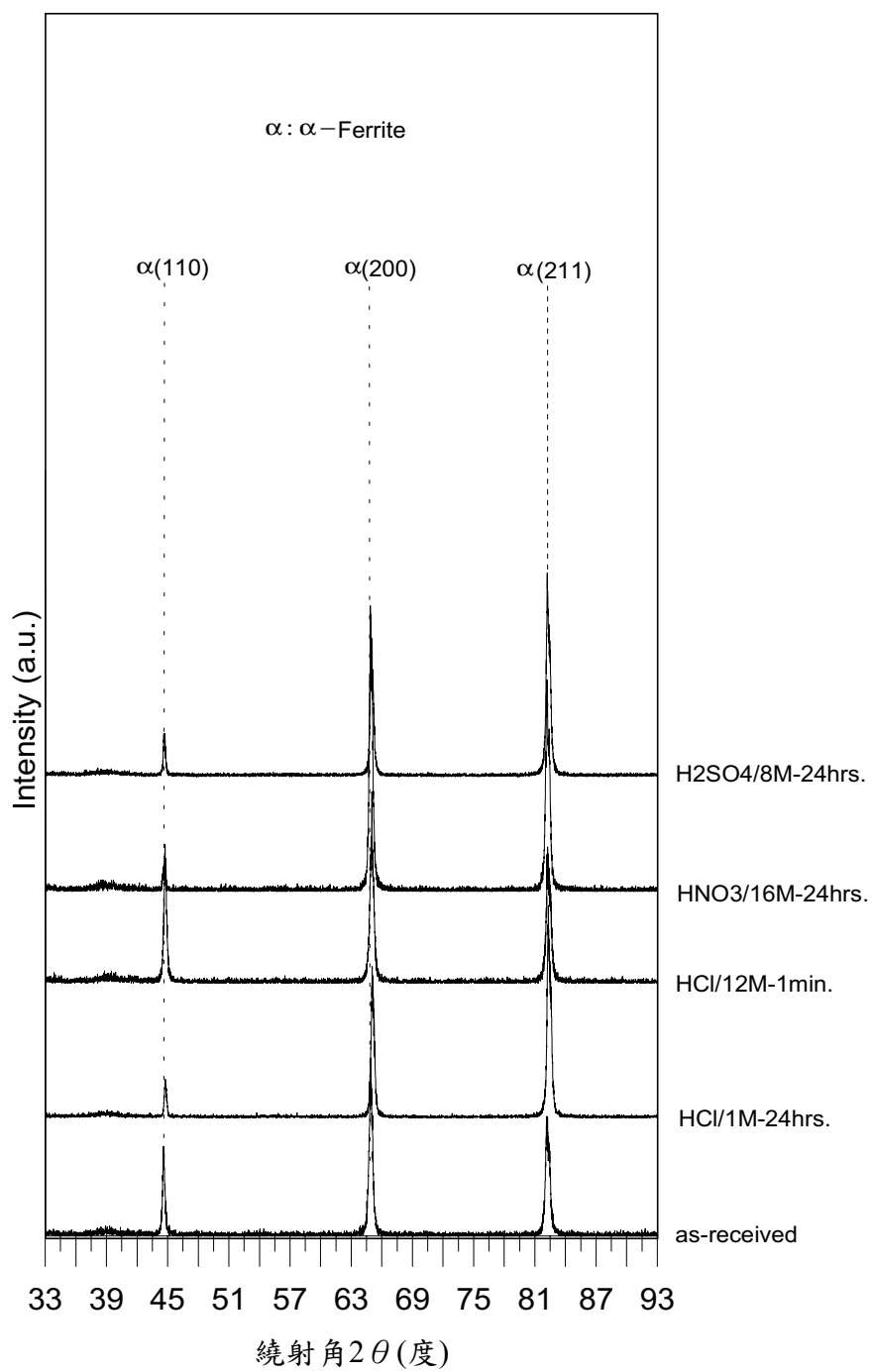


圖6. 不同酸液處理後試片表面之XRD定性分析

評 語

- (1) 本作品探討 IF 鋼 (interstitials free steel) 在酸液中的腐蝕行爲，比較不同酸液及濃度對鋼材腐蝕速率的影響，並進一步觀察鋼材腐蝕表面的特徵。
- (2) 作品的完整性良好，其影像品質尤佳。