

抑制劑對被覆鋼材在土壤之模擬環境中之腐蝕行為影響

周賢亮*、張行**、蔡文達*、李汝桐*

The Influence of Inhibitor on the Corrosion Behavior of Coated Steel in Simulated Soil Environments

Shyan-Liang Chou, H. Chang**, Wen-Ta Tsai*, and Ju-Tung Lee**

摘要

本研究旨在探討API 5L-B 鋼材在模擬土壤環境的水溶液(0.1 M NaCl + 0.1 M Na₂SO₄)中的腐蝕現象，腐蝕抑制劑的添加以及防蝕被覆層破損時對鋼材腐蝕的影響是主要研究重點。交流阻抗測試結果顯示，在pH 7的模擬環境中，添加0.01 M的 Na₂MoO₄可以增加鋼材的電荷轉移電阻。浸漬試驗結果顯示鋼材在模擬被覆破損情況下，被覆層的去層化會使腐蝕沿著被覆材 / 底材界面往內擴展。試片在經過預浸在含抑制劑之水溶液以後，在pH 7的模擬環境中，浸漬試驗結果顯示，被覆層去層化的現象獲得改善。

關鍵詞：抑制劑，被覆層破損，去層化

ABSTRACT

The purpose of this study is to investigate the corrosion behavior of API 5L-B steel in a simulated soil environment (0.1 M NaCl + 0.1 M Na₂SO₄). The effects of corrosion inhibitors (Na₂MoO₄ and Hexamine) and coating defects on the corrosion behavior of API 5L-B steel are also studied. The electrochemical impedance spectroscopy (EIS) revealed that the addition of 0.01 M Na₂MoO₄ leads to an increase of R_{ct} of the steel. The results from immersion tests of coated steels containing coating defects showed that delamination of coating caused corrosion to extend between coating/substrate interface. Furthermore, the extend of the undercoating corrosion become less severe for the specimens pre-immersed in inhibitor solutions before immersion test in simulated soil environments of pH 7.

Key words: inhibitors, coating defects, delamination

一、前言

地下管線材料深埋地下，外常有包覆材料加以保護。但包覆材料常有老化或剝離的現象發

*國立成功大學材料科學及工程學系

Department of Materials Science and Engineering, National Cheng Kung University, Tainan, Taiwan, R.O.C

**中國石油公司煉製研究所

Refining & Manufacturing Research Center, Chinese Petroleum Corporation

表 1 底材的化學成份(wt %)
Table 1 Chemical composition of substrate (wt %)

C	Mn	P	S	Si	Ni	Cr	Fe
0.16	0.74	0.016	0.007	0.15	0.027	0.022	Bal.

生；或者因為施工不良造成包覆材破損，使包覆材無法保護管線材料，暴露之金屬管路材料之腐蝕乃不可避免。一旦管材暴露出來，潮濕的土壤會促成腐蝕的發生而使管材穿孔或破裂⁽¹⁾。土壤中常見的溶解鹽類，如氯化鈉(NaCl)、硫酸鈉(Na₂SO₄)等鹽類，對管材的腐蝕亦有影響⁽²⁾。再者，地下管線材料常施以陰極保護措施加以保護，陰極防蝕措施常有斷線或失靈的情形發生。尤有進者，管線材料有可能因"迷失電流"的作用，而發生嚴重的腐蝕⁽³⁾。因此腐蝕形態及腐蝕速率有了解的必要。

鉬酸鹽應用在腐蝕抑制上已有多年的歷史，但直到最近才受到重視，優點有二，其一為鉬酸鹽被視為一毒性較低而不會污染環境的抑制劑，因此漸漸取代鉻酸鹽和亞硝酸鹽等抑制劑；其次包含鉬酸鹽的複合抑制劑使用方法已被開發出來，因而可降低鉬酸鹽之使用濃度，而達到經濟有效的抑制效果。鉬酸鹽能產生的抑制效果的原因：一、鉬酸根離子在溶液中，可能吸附於鋼鐵表面之氧化物上，因而形成一層侵蝕性離子無法穿透的鈍化保護層；二、鉬酸鹽抑制劑屬於陽極反應鈍化型抑制劑，可助長鋼鐵表面之鈍化反應⁽⁴⁾。胺類是屬於陽離子型(Cationic)抑制劑，藉著金屬表面電性的不同，吸附在金屬表面上，產生數個分子厚的薄膜，達到抑制的效果。若溶液中含有一定量的鹵素離子存在，則會增加有機胺的抑制效率⁽⁵⁾。

為了探討在模擬包覆缺陷下底材的腐蝕現象，本研究選用 API 5L-B 常用地下管線材料，在模擬土壤之電解質環境中，利用電化學方法，了解裸露底材在模擬環境下的電化學行為，並評

估無機抑制劑鉬酸鈉(Na₂MoO₄)以及有機抑制劑六次甲基四胺(Hexamine)的抑制效果。

二、實驗方法

2.1 材料及模擬環境

實驗所選用的底材為 API 5L-B，其成份如表 1 所示。包覆所選用的材料為 PE 包覆防蝕帶，外層為熱融冷縮聚乙烯(PE)，內層為瀝青橡膠合成製成之黏著層防蝕帶。由於土壤中含有大量的 Cl⁻及 SO₄²⁻，因此實驗所選用的模擬環境為含 0.1 M NaCl + 0.1 M Na₂SO₄的溶液，其 pH 值分別為 2,7 及 12。

2.2 方法

1. 裸露底材極化曲線測試

電化學動電位極化曲線測定所選用之裝置參照 ASTM G5-82⁽⁶⁾ 規範所定。動電位極化曲線測定所採用之設備為 EG&G PAR M273 系統。將 API 5L-B 底材切下，用樹脂鑲埋，露出 1cm × 1cm 的面積，外加以銅導線，將裸露之面積用砂紙研磨至 #600 後，以酒精清洗後待用。測定的方法如下：將所配製的水溶液置於測試槽內，通氮氣除氧半小時，再將試片置入測試槽內量測極化曲線。測試範圍為 -1.2 ~ 0.8V(SCE)，掃描速率為 1mV/sec。測定的溶液為(1)模擬環境(0.1 M NaCl + 0.1 M Na₂SO₄)，(2)模擬環境 + 0.01 M Na₂MoO₄，(3)模擬環境 + 0.01 M Hexamine。

2. 裸露底材電化學交流阻抗頻譜測試

電化學交流阻抗測試所選用之裝置也參照

ASTM G5-82 規範所定。測定所採用之設備為 EG&G PAR M273 系統外加 Solartron 1255 頻率響應分析儀。測定的方法如下：將所配製的水溶液置於測試槽內，通氮氣除氧，在未外加電位的條件下，進行交流阻抗頻譜測試。測試頻率的範圍為 $10^5 \sim 10^{-3}$ Hz，振幅為 ± 5 mV。測定的溶液為 (1) 模擬環境，(2) 模擬環境 + 0.01 M Na_2MoO_4 ，(3) 模擬環境 + 0.01 M Hexamine。

3. 包覆鋼材浸漬試驗

將 API 5L-B 切割成適當大小，將包覆材包覆整個試片，以利刀切下 1mm x 10 mm 的包覆材，使此部份的鋼材露出來，做為模擬包覆缺陷。為瞭解在模擬包覆缺陷下，鋼材溶解反應的腐蝕型態，並加速實驗進行，於測定的溶液中，外加陽極電位 -500mV(SCE)，進行 1 天的測試，測試中並不通氮氣除氧。測定的溶液為 (1) 模擬環境，(2) 模擬環境 + 0.01 M Na_2MoO_4 ，(3) 模擬環境 + 0.01 M Hexamine。再者，取部份已切割研磨後的鋼材，先將試片預浸在 (1) 0.1 M Na_2MoO_4 ，(2) 0.1 M Hexamine 溶液 6 小時後，再用 PE 包覆材包覆整個試片。以利刀切下 1mm x 10 mm 的包覆材，使此部份的鋼材露出來，做為模擬包覆缺陷。同樣地，取這些包覆完成的試片在 pH 7 的模擬環境中，外加 -500mV(SCE) 的電位，進行 1 天的測試。

三、結果與討論

在 pH 7 的環境下，添加抑制劑後的極化曲線測試結果示於圖 1。圖中顯示在溶液中添加 0.01 M Na_2MoO_4 後，使陽極極化曲線的電流密度下降。在中性的環境中，0.01 M Hexamine 的加入可使陽極極化曲線的電流密度稍為降低，但效果並不顯著。由在鉬離子總數為 10^{-2} M 的水溶液中，鐵的 E-pH 關係圖中⁽⁷⁾知，鐵離子可能形成

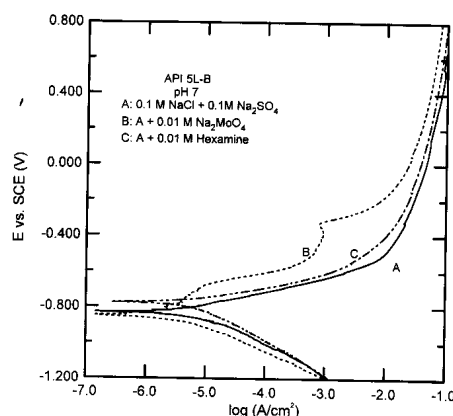


圖 1 在 pH7 的擬環境下，0.01 M Na_2MoO_4 或 0.01 M Hexamine 添加後所得的極化曲線圖

Fig.1 Influence of the addition of 0.01 M Na_2MoO_4 or 0.01 M Hexamine on the polarization curves of substrate in the simulated environment at pH7.

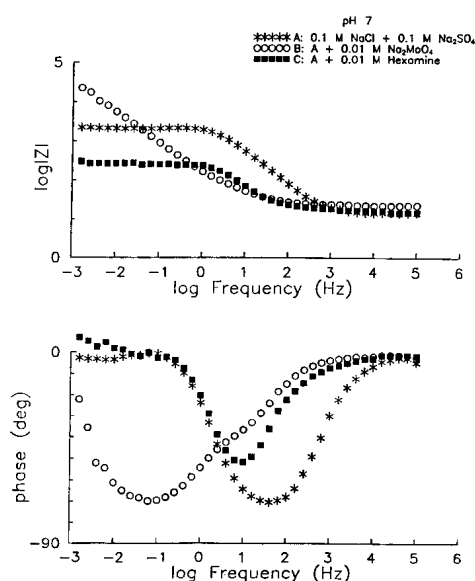


圖 2 在 pH7 的模擬環境下，0.01 M Na_2MoO_4 或 0.01 M Hexamine 添加後所得電化學交流阻抗測試後的結果

Fig.2 Influence of the addition of 0.01 M Na_2MoO_4 or 0.01 M Hexamine on the EIS results of substrate in the simulated environment at pH7.

FeMoO_4 ，而 FeMoO_4 的存在可能使鐵的溶解速率減緩，因而使陽極極化曲線的電流密度降低，所以在中性的環境中，0.01 M Na_2MoO_4 的添加能使陽極極化電流密度降低。

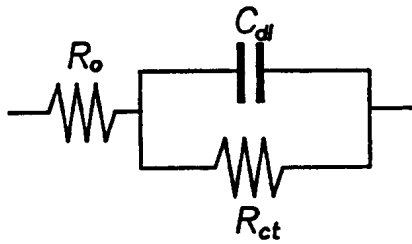


圖 3 簡單電化電池的等效電路圖

Fig.3 Equivalent circuit of substrate in the simulated environment at pH7.

表 2 經電化學交流阻抗頻譜測試後的數據估算所得的極化阻抗值

Table 2 Electrochemical parameters estimated from EIS data.

pH 值 環境	pH2	pH7	pH12
模擬環境	67.2	2090.7	142K
模擬環境 + 0.01M Na ₂ MoO ₄	17.0	27177	129K
模擬環境 + 0.01M Hexamine	28.9	326.3	148K

單位：ohm cm²

在 pH 7 的環境下，將 0.01 M Na₂MoO₄ 或 0.01 M Hexamine 加入模擬環境後，於開路電位條件下，經交流阻抗頻譜測試的結果示於圖 2。將低頻部份所得的阻抗值，減去高頻部份所得的阻抗值，就可得整個系統的極化阻抗 R_p 。由圖中可看到當模擬環境含有 0.01Hexamine 時，其阻抗值較未添加的情形下所得的阻抗值為低；而含有 0.01 M Na₂MoO₄ 之水溶液，則其阻抗值較未添加的情形下所得的阻抗值為高。由極化曲線測試及交流阻抗測試後的結果得知，在 pH 7 的環境下，不論 0.01 M Na₂MoO₄ 或 0.01 M Hexamine 的存在與否，在測試的電位條件下，金屬溶解是主要觀測到的現象，因此金屬表面的電化學反應，可以圖 3 之等效電路來比擬

說明，其中 R_o 為溶液電阻， R_{ct} 為電荷轉移電阻， C_{dl} 為電雙層電容。在中性環境中，胺類的原子團可能接受溶液中的氫離子或其它質子而質子化，因此無法與金屬表面形成有效的鍵結；即胺類原子團在金屬表面上的吸附效果受到影響，無法在金屬表面上達到有效的覆蓋比例，所以 0.01 M Hexamine 加入模擬水溶液後，使電荷轉移電阻降低。再者， MoO_4^{2-} 在中性環境是穩定的，鉬酸根離子與鐵離子可能在金屬表面形成 $FeMoO_4$ ，使實驗所得的電荷轉移電阻提高。

經電化學交流阻抗頻譜測試後，將低頻部份所得的阻抗值，減去高頻部份所得的阻抗值，就可得整個系統的極化阻抗 R_p ，其結果示於表 2。在未添加抑制劑的環境中，溶液的 pH 值為 2 時，其極化阻抗值最低為 67.2 ohm cm²，溶液的 pH 值為 7 時，其極化阻抗值次之為 2090.7 ohm cm²，溶液的 pH 值為 12 時，其極化阻抗值最高為 142 kohm cm²。在 pH2 的環境時，由於處於酸性溶液中，表面易與環境作用，使鐵的溶解速率較快，造成阻抗值較低。在鹼性環境下，鐵能形成鈍化膜，使鐵的溶解速率變慢，造成阻抗值較高。另一方面，在 pH 2 環境中，添加 0.01 M Na₂MoO₄ 後，極化阻抗值為 17.0 ohm cm²，在模擬環境中加入 0.01 M Hexamine 後，極化阻抗值為 28.9 ohm cm²，兩者加入環境後，皆使極化阻抗值較未添加的情形下為低。酸性環境中，金屬溶解速率較快，若抑制劑加入的量不足的話，無法有效抑制反應進行，反而加速金屬溶解，造成阻抗值下降的情形產生。在 pH 12 的環境中，將 0.01 M Na₂MoO₄ 或 0.01 M Hexamine 加入模擬環境後，得到的阻抗值分別為 129k 及 148k ohm cm²，而在未加入抑制劑的環境中所得的阻抗值也相當高。阻抗值如此的大，主要是由於在鹼性環境中，鐵的表面能形成鈍化膜，0.01 M

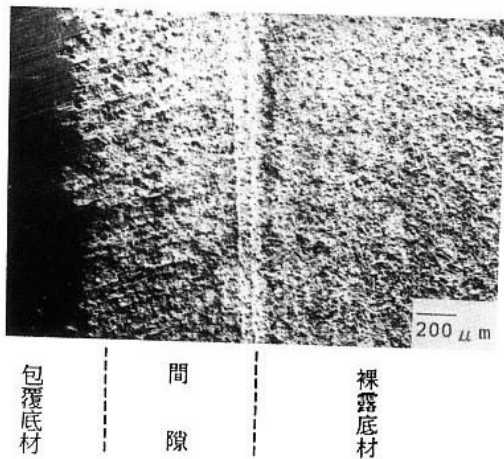


圖 4 在 pH12 的 0.1MNaCl+0.1 MNa₂SO₄ 模擬環境中添加 0.01MHexamine，於 -500mV(SCE) 電位下，測試 1 天的試片

Fig.4 Micrograph of coated specimen after immersion test, under an applied potential of -500 mV(SCE), in the simulated environment at pH12 with the addition of 0.01M Hexamine

Na₂MoO₄ 或 0.01 M Hexamine 加入與否，對於在模擬環境中所得的極化阻抗值並無太大的影響。

圖 4 是在 pH 12 模擬環境中，添加 0.01 M Hexamine，在外加 -500mV(SCE) 的條件下，將包覆材測試 1 天後的金相觀察照片。由於試片是先將包覆材包覆在鋼材上，再用利刀在包覆材造成模擬包覆缺陷，因此在圖中可以看到利刀所造成的刮痕。而在圖中標示間隙的區域，在浸漬測試前是在包覆層底下，未與溶液直接接觸。經過 1 天的測試後，裸露底材及間隙的區域都發生腐蝕，腐蝕區域較原先模擬包覆缺陷面積為大，即腐蝕沿著包覆材 / 底材界面向內延伸。上述腐蝕的程度可以利用圖 5 來說明。如圖 5 所示，原先的缺陷寬度為 d ，浸漬試驗後的腐蝕區域寬度為 L ；將 L 減去 d 後所得之值為向內腐蝕延伸的距離 t ，將數個試片的 t 值加以平均，其結果示於表 3。由表 3 的結果顯示，腐蝕向內延伸的距離隨著 pH 值的增加而增加。由於 OH⁻ 會破壞有機塗層與底材的結合力，而使底材與有機層剝

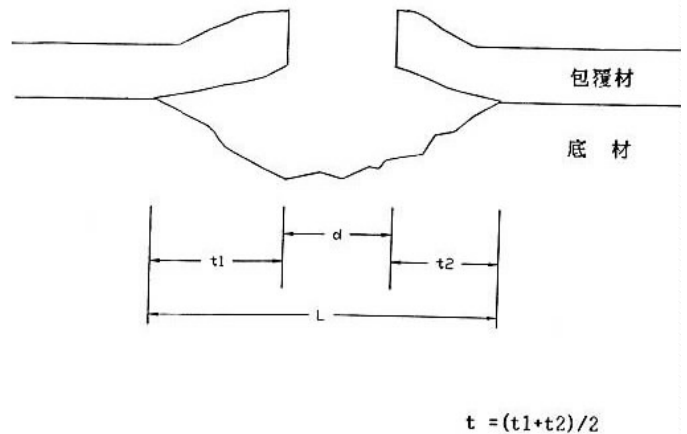


圖 5 經浸漬測試後腐蝕向內延伸距離量測的示意圖

Fig.5 Schematic diagram of corrosion extension distance measurement

表 3 包覆材經外加電位測試後，腐蝕向內延伸的距離

Table3 Corrosion extending distances of coated steels after immersion tests under an applied potential

pH 值 環境	pH2	pH7	pH12
模擬環境	0.40	0.67	1.39
模擬環境 + 0.01M Na ₂ MoO ₄	0.66	*	*
模擬環境 + 0.01M Hexamine	0.41	0.86	1.21

單位：mm

*：no underfilm corrosion was observed

離，形成所謂“去層化”的現象產生⁽⁸⁻¹⁰⁾。所以在鹼性環境下，溶液中 OH⁻ 離子濃度比在酸性及中性環境中為高，使去層化現象更為嚴重，造成腐蝕向內延伸的距離變大。

圖 6 是在模擬環境下，外加 -500 及 -800mV(SCE) 的電位下，將包覆材測試 1 天後的

金相觀察照片。如同上述，在 -500mV 的外加電位下，經過浸漬試驗後，腐蝕區域較原先包覆缺陷面積為大。由於一般工業界對地下管材常外加 $-850\text{mV}(\text{Cu}/\text{CuSO}_4)$ 作為陰極保護電位，所以在此選擇 $-800\text{mV}(\text{SCE})$ 進行外加陰極保護電位。在外加電位 -800mV 的條件下，經過1天的測試後，並無觀察到有非常明顯的向內腐蝕延伸的現象產生。雖然此時試片處於陰極保護狀態下，但從圖中可以看到試片在模擬包覆缺陷的地方仍有腐蝕的情形產生，尤其是在 $\text{pH } 2$ 的環境中，較多的鐵銹在模擬包覆缺陷區域內生成。雖然外加一低於腐蝕電位(E_{corr})的電位，但是此電位還未低於鐵的氧化還原電位(E^0)，因此陽極反應未受到完全的抑制，陽極反應仍可能繼續發生。而在 $\text{pH } 2$ 環境下，試片處於酸性環境中，陽極反應速率快，所以有較多的鐵銹在包覆缺陷內生成。

圖7是在 $\text{pH } 7$ 的模擬環境溶液中，添加 $0.01\text{M Na}_2\text{MoO}_4$ ，在外加電位為 $-500\text{mV}(\text{SCE})$ 時，測試1天後的試片金相觀察照片。由圖中可以看出在模擬包覆缺陷底材裸露的地方沒有明顯腐蝕的情形。但在模擬包覆缺陷的邊緣，可以觀察到孔洞，而腐蝕並沒有明顯沿著包覆材及底材界面向內擴大的現象，與圖4明顯不同。 MoO_4^{2-} 在中性的溶液中是穩定的， MoO_4^{2-} 的存在能使鋼鐵表面上的氧化物薄膜具安定性，降低 Cl^- 穿透薄膜的速率⁽¹¹⁾，所以在模擬包覆缺陷底材裸露的地方沒有明顯腐蝕情形產生。在測試前先用刀片將包覆材切下模擬包覆面積，造成包覆缺陷邊緣的包覆材結合力減弱。雖然在測試時並沒有造成在包覆缺陷邊緣有類似“間隙腐蝕”的情形發生，即腐蝕沒有明顯沿著包覆材／底材界面擴大向內延伸，但模擬包覆缺陷邊緣的包覆材結合力減弱，有所謂的“間隙”存在，可能是孔洞生成的原因。

另有部份鋼材進行預浸處理，方式為先將試片

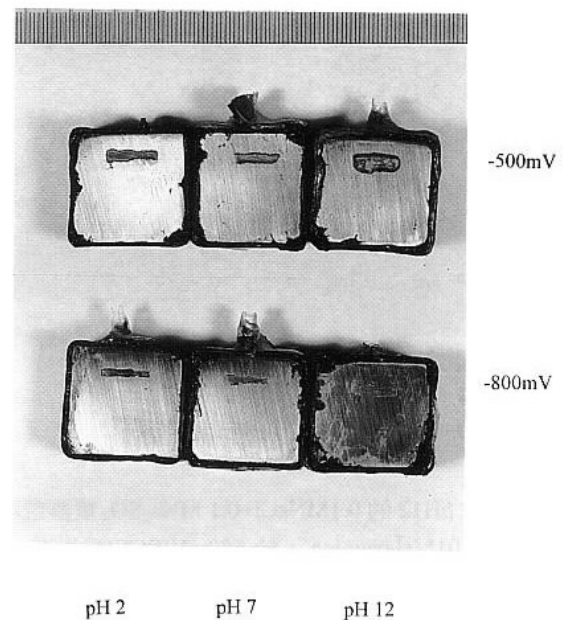


圖6 在 $0.1\text{M NaCl}+0.1\text{M Na}_2\text{SO}_4$ 模擬環境中添加 0.01M Hexamine ，於 $-500\text{mV}(\text{SCE})$ 及 $800\text{mV}(\text{SCE})$ 電位下，測試1天的試片

Fig.6 Photograph of coated specimen after immersion test in the simulated environment under an applied potential of $-500\text{mV}(\text{SCE})$ and $-800\text{mV}(\text{SCE})$

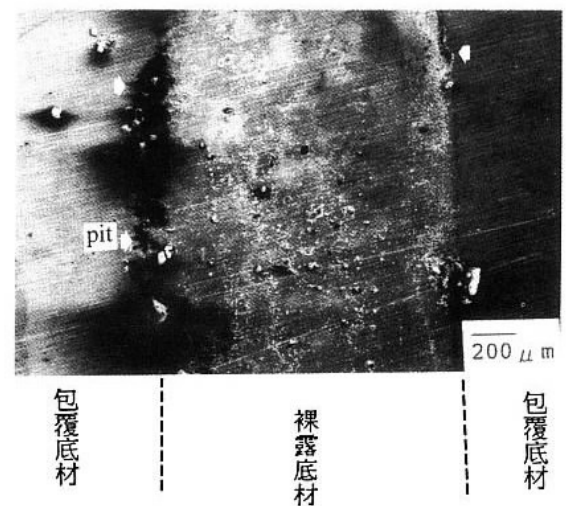


圖7 在 $\text{pH } 7$ 的 $0.1\text{M NaCl} + 0.1\text{M Na}_2\text{SO}_4$ 模擬環境中添加 $0.01\text{M Na}_2\text{MoO}_4$ ，在 $-500\text{mV}(\text{SCE})$ 電位下，測試1天的試片

Fig.7 Micrograph of coated specimen after immersion test, under an applied potential of $-500\text{mV}(\text{SCE})$, in the simulated environment at $\text{pH } 7$ with the addition of $0.01\text{M Na}_2\text{MoO}_4$

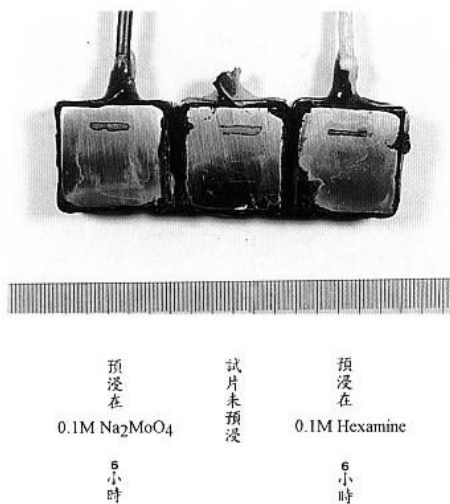


圖 8 在 pH7 的 0.1M NaCl + 0.1M Na₂SO₄ 模擬環境下，底材先經預浸後，在 -500mV(SCE) 電位下，測試 1 天的試片

Fig.8 Photograph of coated specimens which pre-immersed in 0.1 M Na₂MoO₄ or 0.1 M Hexamine, after immersion test in the simulated environment at pH7

表 4 包覆材經外加電位測試後，腐蝕向內延伸的距離（底材先經預浸處理）

Table 4 Corrosion extending distances of coated steels after immersion tests under applied potential (for the pre-immersed specimens) condition.

試片處理條件	環境 pH 7 模擬環境
試片未預浸	0.67
預浸溶液 0.1 M Na ₂ MoO ₄	0.17
預浸溶液 0.1 M Hexamine	0.03

單位: mm

預浸在 (1)0.1 M Na₂MoO₄ 及 (2)0.1 M Hexamine 的溶液 6 小時。圖 8 是試片先經預浸處理後，再於 pH 7 的模擬環境下，外加 -500 mV(SCE) 的電位，測試包覆材 1 天後的金相觀察照片，與未經預浸處理測試 1 天後的試片之比較圖。同樣地，如圖 5 所示，量測腐蝕向內延伸的距離，結果示於表 4。經過預浸處理後，測試後的腐蝕向內延伸的距離，比未經預浸處理測試後的腐蝕向內延伸的距離明顯地減

小了。試片預浸在 0.1M Hexamine 後，經測試後的腐蝕向內延伸的距離，比試片先預浸在 0.1 M Na₂MoO₄ 經測試後的腐蝕向內延伸的距離為小。經過預浸處理後，Hexamine 及 Na₂MoO₄ 都能產生吸附效果，在鋼鐵表面上形成吸附層。在中性環境中，溶氧狀態下，鋼鐵表面可以生成鈍化膜。此時胺類吸附機構可能藉著氫鍵與鈍化膜鍵結或胺類本身的氮與鈍化膜的鐵離子鍵結⁽¹²⁾。因此經過預浸後，先在鋼材表面上形成鍵結較強的吸附層，使 Cl⁻ 穿透能力降低，所以經測試後腐蝕向內延伸的距離較小。

四、結論

1. 電化學交流阻抗測試結果顯示，在 pH 7 的模擬環境溶液(0.1 M NaCl + 0.1 M Na₂SO₄)中 添加 0.01 M Na₂MoO₄，能提高電荷轉移電阻值。
2. 包覆鋼材浸漬測試結果顯示，在模擬環境中，0.01 M Hexamine 的添加與否，向內延伸的腐蝕區域均隨著 pH 值的增加而擴大。
3. 包覆鋼材浸漬測試結果顯示，在 pH 7 及 12 的模擬土壤環境中添加 0.01 M Na₂MoO₄，在包覆缺陷邊緣處可觀察到孔洞，但在包覆材與底材界面處則沒有觀察到腐蝕現象。
4. 包覆鋼材浸漬測試結果顯示，試片經過預浸處理 6 小時以後，與未預浸的試片比較，腐蝕向內延伸的距離有減少的現象。先預浸在 0.1 M Hexamine 的試片，腐蝕延伸的距離，比預浸在 0.1 M Na₂MoO₄ 的延伸距離為小。顯示預浸在 0.1M Hexamine 的試片有較佳的吸附效果。

誌謝

本研究承蒙中國石油公司煉製研究所之支持，在此謹表謝意。

參考文獻

1. Z. A. Foroulis, *Werkstoffe und Korrosion*, vol. 33, p. 121(1982).
2. N. D. Tomashov and Y. N. Mikhailovsky, *Corrosion*, vol. 15, p 77t(1959).
3. P. Pignatelli, Jr., *Materials Performance*, February, p. 30(1985).
4. M. K. Vukasovich and J. P. G. Farr, *Materials Performance*, May, p. 9(1986).
5. N. Hackerman and E. S. Snavely, *NACE Basic Corrosion Course*, Chapter 9(1973).
6. 1983 Annual Book of ASTM Standards, vol. 03.02, p. 122.
7. T. Kodama and J. R. Ambrose, *Corrosion*, vol. 33, no. 5, p.155(1977).
8. H. Leidheiser, Jr. and M. W. Kendig, *Corrosion*, vol. 32, no. 2, p.69(1976).
9. R. A. Dickie and A. G. Smith, *Chemtech*, January, p. 31(1980).
10. F. Mansfeld, *Corrosion*, vol. 36, no. 5, p. 301(1981).
11. M. Sakashita and N. Sato, *Corrosion Science*, vol. 17, p. 473(1977).
12. M. J. Incorvia and S. Contarini, *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 136, no. 9, p. 2493(1989).