

碳鋼在含六次甲基四胺酸洗液中之腐蝕特性研究

洪耀宗^{1,2,*}、魏豐義³、沈森燦³、李建明³、杜清芳³、施漢章²

The Corrosion Behaviors of Mild Steel with Hexamethylenetetramine Inhibitor in Pickling Process

Y. T. Horng^{1,2,*}, F. I. Wei³, S. C. Shen³, C. M. Lee³, C. F. Tu³, and H. C. Shih²

摘 要

酸洗腐蝕抑制劑可藉由在金屬表面形成吸附層以阻止氫離子之放電或金屬離子之溶解。碳鋼 (mild steel, MS) 在酸洗製程中常使用含氮之抑制劑作為腐蝕抑制劑。在本研究中藉由重量損失的測試，探討酸洗溫度、酸洗時間等參數的變化，對碳鋼材料在酸洗製程中添加六次甲基四胺 (hexamethylenetetramine, HMTA) 抑制劑時，其腐蝕抑制效率與其他腐蝕特性之影響。

由實驗結果顯示，腐蝕抑制效率隨時間之增加而增加，腐蝕抑制效率由室溫至 40°C 亦隨之增加。在較高溫度 (80°C) 時，腐蝕抑制效率較低溫為高且幾乎與酸洗時間無關。在鹽酸酸洗液中添加 HMTA 抑制劑對碳鋼表面吸附作用遵循 Temkin's 等溫吸附模式。除此之外由電化學測試之結果，顯示含 HMTA 抑制劑在進行酸洗時具有腐蝕抑制作用。除此之外本研究探討碳鋼表面粗糙度之變化並利用 SEM 觀察其表面形態的變化以探討腐蝕抑制劑對表面粗糙度之影響。

關鍵詞：碳鋼；腐蝕抑制劑；酸洗；SEM。

ABSTRACT

Pickling inhibitors can be used to form an adsorbed layer on the metal surface to hinder the discharge of H⁺ and dissolution of metal ions. Hexamethylenetetramine (HMTA) was selected as corrosion inhibitors for mild steel (MS) in pickling acid process. In this study, the addition of HMTA as the inhibitor, the pickling temperature and the pickling time were the parameters to investigate the effect on the inhibition efficiency (IE) and corrosion behavior for MS using weight loss measurement.

The results showed that the IE increases with the increase in pickling immersion time and the increase in temperature at the room temperature and at 40°C. At the higher temperatures, the

1 中華電信研究所

Telecommunication Laboratories, Chunghwa Telecom Co., Ltd.

2. 清華大學材料科學工程研究所

Department of Materials Science and Engineering, National Tsing Hua University

3. 中鋼公司

China Steel Co., Ltd.

* 連絡作者 (TEL:03-4244453)

IE values were higher and almost independent of the pickling time. The adsorption of hexamethylenetetramine on the MS surface in hydrochloric acid was found to obey Temkin's adsorption isotherm. The potentiodynamic polarization studies were carried out at room temperature and revealed that the inhibitor blocked the corrosion reactions. The roughness test and SEM investigation were also studied in this paper.

Key words: mild steel; hexamethylenetetramine; pickling acid; Temkin's adsorption isotherm; SEM.

一、前言

一般鋼品加工，鍋爐管線清洗，或是生產冷軋原料之熱軋鋼捲，因為其最後之加工階段常在高溫下進行，因此會在金屬表面上產生一層氧化膜，也就是形成銹皮。為了使此種冷軋鋼板能具有光亮之表面，因此在進行冷軋之前，通常都必需經過酸洗作業以除去該銹皮^[1-3]。除去鋼材表面銹皮之酸洗作業，目前大多採用鹽酸或硫酸之化學酸洗方式來進行，有時會併用其他物理方法，例如研磨法、滾筒機或珠粒噴擊法等做為輔助處理之方式。為了防止酸洗時因過度酸洗所造成鋼材材料的損失，以及避免表面粗糙度太大，或是金屬表面氫脆化 (hydrogen embrittlement) 等現象之產生^[4-6]，而影響上述鋼材機械特性等性質，因此常在酸洗過程中時加入酸洗抑制劑 (pickling inhibitor) 來抑制或防止上述現象之產生並得以節省成本。為了促使鋼板表面之銹皮與酸液及早反應，通常使用蒸氣將酸液升溫，加熱方式有直接加熱與間接加熱方式兩種。酸液濃度愈濃，溫度愈高去除銹皮之能力愈強，但在一般情況下，鹽酸皆以較薄之濃度使用，因此溫度的影響較大，在較稀濃度之鹽酸溶液中，其酸洗溫度一般在 80-95℃ 範圍中進行。近年來腐蝕抑制劑 (corrosion inhibitor，以下簡稱抑制劑) 之應用，已經成為金屬材料防蝕之重要技術之一。抑制劑是一種化學物質，可藉由添加少量單一或複合抑制劑於金屬材料所處之環境中而降低金屬材料之腐蝕速率。抑制劑通常可分為 (1) 鈍態劑 (passivators)，通常是無機氧化性物質，例如：鉻酸鹽 (chromates)^[7-9]，亞硝酸鹽 (nitrites)^[10-12]，鉬酸鹽 (molybdates) 等，其通常會使

金屬形成鈍態並將腐蝕電位向貴重方向 (noble direction) 移動數百毫伏特，(2) 有機抑制劑，包括：防銹油脂 (slushing compound) 和酸洗抑制劑。

酸洗抑制劑通常使電位移動約為數毫伏特或數十毫伏特。作為酸洗抑制劑之化合物，通常需要具有一個或數個有利之極性基，藉此極性基使分子本身能附著在金屬表面，這些分子包括有機氮、硫及氫氧根等^[13-14]。腐蝕抑制劑與金屬及溶液間之作用機制為：(1) 腐蝕抑制劑與金屬底材產生反應，促使金屬底材表面形成一層緻密之保護膜，因而阻止陰極或陽極之反應及擴散作用而達到防蝕之目的；(2) 在金屬表面上腐蝕抑制劑以分子之狀態在金屬表面上形成化學吸附，因而阻止腐蝕性離子對金屬之攻擊或與固態晶格金屬離子形成錯化合物 (complex)，降低其能量，形成較穩定之金屬離子化合物，而不進行腐蝕反應。因此，腐蝕抑制劑之效率受金屬與溶液間之界面吸附現象與電荷分佈之情況所影響。

氧化銹皮是金屬在高溫下由於空氣中氧的吸附和化學反應而在金屬或鋼材表面生成氧化物，然後藉由氧化物之成核 (nucleation)、成長而形成連續膜，通常藉由酸洗來進行氧化銹皮之去除。在此過程中常加入酸洗腐蝕抑制劑來防止鋼材性質之變化或抑制過度酸洗之發生。酸洗抑制劑的功用大多數是在金屬表面形成一吸附層，其厚度可能不會多於一單分子層，其最主要之作用是阻止氫離子之放電和金屬之溶解，有些陰極抑制劑 (cathodic inhibitor) 阻止陰極反應 (升高氫過電壓) 比陽極反應來得大，某些陽極抑制劑 (anodic inhibitor) 則情形相反；但吸附通常在所有表面上均會進行 (mixed

inhibitor)，而不是在特定之陽極或陰極位置，兩極反應均有被抑制的趨勢。因此當添加抑制劑於酸中，顯然鋼之腐蝕電位不會有大的改變 ($<0.1V$) 但是腐蝕速率卻能有顯著地改變，如圖 1 所示。

二、實驗方法

(1) 鋼材成份分析

將鋼材切割為 $2.0 \times 2.0 \text{ cm}^2$ 之方形試片，利用金屬元素分析儀 (Spectrolab.M5, Analysis of Iron and Steel as well as Nonferrous Metals and their alloys, 亦稱輝光放電分光儀, GDS), 進行碳鋼成分分析，測試環境: 22°C , $65\%RH$ 。其結果如表一所示。

(2) 酸洗除銹及酸洗抑制效率測定

本實驗使用六次甲基四胺 (hexamethylenetetramine) 為酸洗抑制劑，其化學結構如下：



測定酸洗速率時，取此不同濃度之抑制劑然後加入 100ml 之 $12\%HCl$ (試藥特級, Cica-reagent $35\% HCl$, Kanto Chemical Co., Inc. 加以稀釋) 當作酸洗之標準試劑。

本實驗藉由重量損失法 (weight loss measurement), 測定在不同酸洗溫度時、添加不同濃度之酸洗抑制劑、變化不同酸洗時間等參數，測定碳鋼金屬材料之酸洗除銹速率 (pickling rate or descaling rate), 基本上以單位時間、單位面積之鋼片重量損失，計算金屬鋼材之酸洗除銹速率。酸洗抑制效率 (pickling inhibitor efficiency, PIE%) 之計算，是以添加酸洗抑制劑之有無作為定量測試之基礎，然後與未添加酸洗抑制劑之酸洗速率相比較而求得鋼片在酸洗環境之條件下之酸洗抑制效率。其中定義酸洗抑制效率：

酸洗抑制效率 (PIE%) = $\{ [\text{無抑制劑時酸洗速率} (CR_0) - \text{添加抑制劑時之酸洗速率} (CR)] \div \text{無抑制劑時之酸洗速率} (CR_0) \} \times 100\% \dots \dots \dots \textcircled{1}$

①式中另定義：表面覆蓋率 (θ) (surface coverage) = $(CR_0 - CR) / CR_0$ 。

(3) 直流極化及腐蝕速率測試

本測試利用恆電位儀 (Potentiostat, EG&G, M273A)。參考電極為飽和甘汞電極 (SCE)。掃描速率為 1mV/s ，鋼材試片面積約為 1.76 cm^2 。除了測試其自然腐蝕電位 (E_{corr}) 與腐蝕電流 (I_{corr}) 外，並測試添加不同濃度之腐蝕抑制劑時對兩者之影響。

(4) 酸洗後試片表面觀察

碳鋼試片經過不同溫度並進行酸洗後，取酸洗後之碳鋼材試片，利用掃描式電子顯微鏡 [A Camscan SEM with BE (backscattering electron) detector and EDS (Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy) 觀察其表面變化。

(5) 碳鋼試片表面粗糙度測試

酸洗後之碳鋼試片，利用國家奈米元件實驗室 (National Nano Device Labs.) 之表面高度探測儀 (step-height profiler, 該儀器一般簡稱為 α -step, 型號為 Sloan Dektak 3030), 該類儀器之縱向 (高度) 解析度為幾十埃以下，但是橫向解析度卻在幾百微米以上。利用此儀器檢測碳鋼試片，在不同溫度及有無添加抑制劑時，酸洗後表面粗糙度之變化並檢視是否有孔蝕情形。

三、結果與討論

(1) 重量損失測試

表二~表四為碳鋼在鹽酸溶液中酸洗時之重量損失。由表二中發現在室溫下 (25°C) 添加抑制劑在短時間內反而會增加重量損失，其原因可能是由

於氧化物的快速溶解之故。而在長時間（30 分鐘）或添加較高濃度之抑制劑後才慢慢顯示出抑制效果。由表中可知，抑制劑濃度之增加可減少碳鋼酸洗時之重量損失值，且在較高溫度（80°C）時具有較佳之腐蝕抑制效率，如表四與圖 2 所示。由圖 2 中可以發現此種抑制劑在較低溫時（<40°C）之腐蝕抑制效率低且並沒有明顯的差異，在較高溫度（≥80°C）時之腐蝕抑制效率則明顯提高。

利用 Arrhenius 公式^[15]計算活化能 (activation energy, Ea)：

$$\ln(CR_2 / CR_1) = -E_a \times \Delta T / (R \times T_1 \times T_2) \dots \dots \dots \textcircled{2}$$

② 式中 CR₂ 及 CR₁ 分別為溫度 T₂，T₁ 時之腐蝕速率， $\Delta T = T_2 - T_1$ 。

高溫時（80°C）之表面吸附自由能 (free energy of adsorption, ΔG_{ads})，可利用下列公式^[16]：

$$\Delta G_{ads} = -RT \ln(55.5K) \dots \dots \dots \textcircled{3}$$

③ 式中： $K = \theta / C(1 - \theta)$ ，C 為抑制劑濃度，K 為平衡常數。結果如表五所示。由表中知添加抑制劑時可以發生抑制效果， ΔG_{ads} 為負值顯示抑制劑作用在碳鋼鋼材表面應為自發性吸附作用。

(2) 吸附模式之推論

要了解有機腐蝕抑制劑之抑制機制，通常探討其在金屬材料表面之吸附行為^[17]，在 80°C 進行碳鋼酸洗反應並添加腐蝕抑制劑，藉由重量損失與腐蝕速率計算出碳鋼表面之覆蓋率 (θ)，經由不同濃度 (LogC) 對表面之覆蓋率作圖呈現線性關係，如圖 3 所示，由圖中可知 hexamethylenetetramine 抑制劑使用在碳鋼作為酸洗抑制劑時，其表面吸附作用屬於 Temkin's 吸附模式。由此模式可以推論抑制劑在碳鋼表面之作用，應是單層吸附機制^[18]。

(3) 直流極化及腐蝕速率測試

陰極與陽極極化測試，在 12% 鹽酸溶液中、室溫下進行，其結果如圖 4。其電化學特性值，如表六、表七所示。碳鋼在鹽酸溶液中酸洗時添加抑制劑，其電位值改變約在 100mV 左右，其腐蝕電流密

度亦隨之降低，添加 1%(10000 ppm) 抑制劑可以發現其腐蝕電流密度明顯下降，抑制劑濃度達 2.5% (25000 ppm)，腐蝕電流密度降低達 1 個級數 (one order) 以上，極化阻抗值亦隨之降低。

(4) SEM 與粗糙度 (roughness)

圖 5~圖 6 分別為在不同溫度，酸洗 10 分鐘後之表面變化。添加抑制劑之試片表面酸洗後較為平滑，高溫酸洗後之試片較低溫酸洗試片表面平滑，表面並未發現有孔蝕現象，由表面粗糙度之測試值亦有相同結果，如表八所示。

四、結論

1. 碳鋼在鹽酸中未添加腐蝕抑制劑，進行酸洗時其腐蝕速率，隨酸洗時間之增加與酸洗溫度之升高而增加。
2. 碳鋼在鹽酸中添加六次甲基四胺腐蝕抑制劑酸洗時其腐蝕抑制效率，隨酸洗時間之增加而增加。
3. 碳鋼在含六次甲基四胺鹽酸中藉由吸附機制產生腐蝕抑制作用，此種含氮腐蝕抑制劑之吸附作用，在實際酸洗溫度時遵循 Temkin's 等溫吸附模式。
4. 高溫酸洗蝕添加腐蝕抑制劑，鋼材表面粗糙度較小且鋼材表面無孔蝕現象發生。

五、參考文獻

1. 陳森德，杜清芳，"有機化合物對不鏽鋼在鹽酸，硫酸之酸洗抑制效率探討"，中鋼技術資料，(1990)。
2. 張志哲，陳火坤，中鋼技術與訓練 22 卷 2 期 (1997)。
3. 張耀南，防蝕工程第十卷第四期，(1986) 234。
4. J.C. Lin and H.C. Shih, Corros. Sci., 27(8) (1987) 839.

5. H. C. Shih, R. J. Tzou, Y. N. Chen, and Y.S. Lee, Corrosion, 46(11) (1990) 913.
6. H. C. Shih and R. J. Tzou, J. Electrochem. Soc., 138(4) (1991) 958.
7. Z. Smialowska and G. Wieczorek, 3rd Eur. Symp. Corros. Inhibitors, Ann. Univ. Ferrara, Sez. V, N.S., Suppl., 5 (1971) 453.
8. G. Trabanelli, in: "Corrosion Mechanisms" (edited by F. Mansfeld), Marcel Dekker, New York, (1987) 119.
9. I. H. Omar, G. Trabanelli, and F. Zucchi, 10th International Congress on Metallic Corrosion, Vol. 3 (1987) 2723 .
10. ASTM G5-94, "Making Potentiostatic and Potentiodynamic Anodic Polarization Measurements", Annual Book of ASTM Standards, 48 (Reapproved 1994).
11. G. Schmitt, Brit. Corros. J. 19 (1984) 165.
12. ASTM G3-89, "Conventions Applicable to Electrochemical Measurements in Corrosion Testing", Annual Book of ASTM Standards 30 (Reapproved 1994).
13. I. H. Omar, G. Trabanelli, and F. Zucchi, 10th International Congress on Metallic Corrosion, 3 (1987) 2723.
14. B. M. Badran, A. A. Abdel Fattah, and A. A. Abdul Azim, Corros. Sci. 2 (1982) 513.
15. R. T. Vashi, and V. A. Champanert, Indian J. Chem. Technol. 4(1997) 180.
16. J. Rodosevic, M. Kliskic, L. J. Aljinovic, and S. Vako, Proceeding of the 8th Eur. Sym. Corros. Inhib., Italy, (1995) 817.
17. N. Al-Andis, E. Khamis, A. Al-Mayuoff, and H. Aboul-Enein, Corros. Prev. Control 42 (1995) 13.
18. A. E. Stoyanova, E. I. Sokalova, and S. N. Raicheva, Corros. Sci. 39 (1997) 1595.

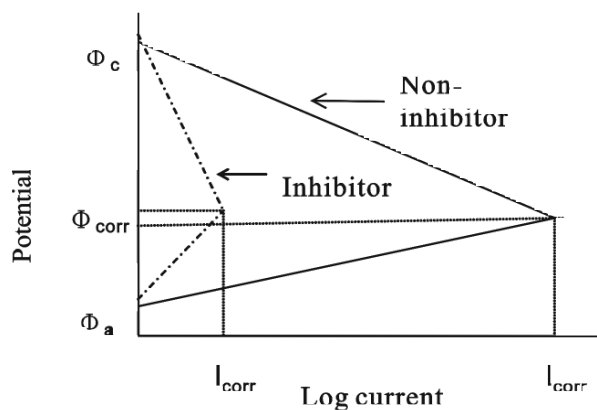


圖1. 碳鋼在在含抑制劑或無抑制劑洗滌酸中之極化圖。

Fig.1 The polarization curve of MS in acid solution with and without inhibitors.

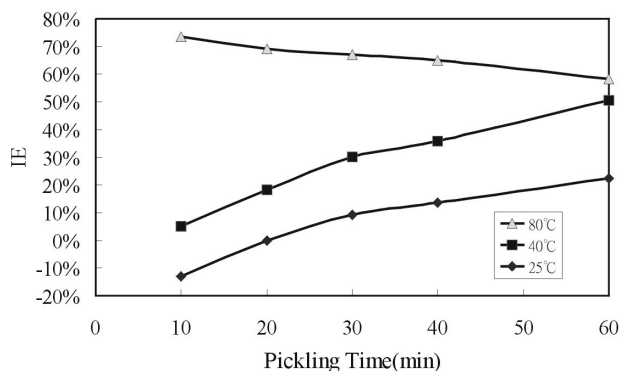


圖2. 碳鋼在鹽酸中之腐蝕抑制效率圖。

Fig.2 The inhibition efficiency of MS in 12% HCl in the presence of hexamethyl-lenetatramine.

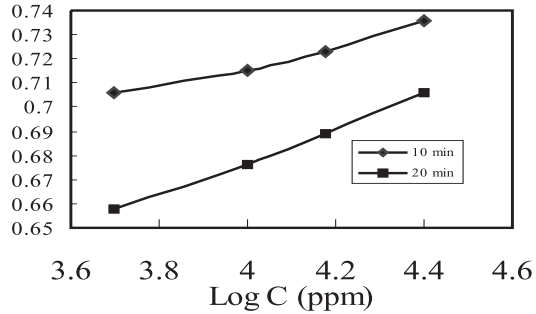
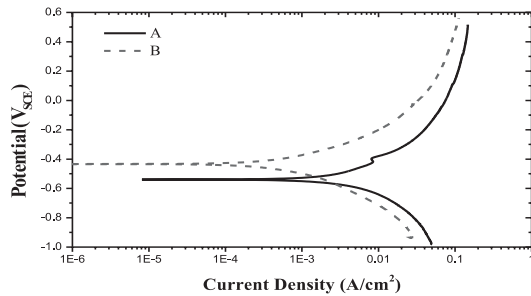
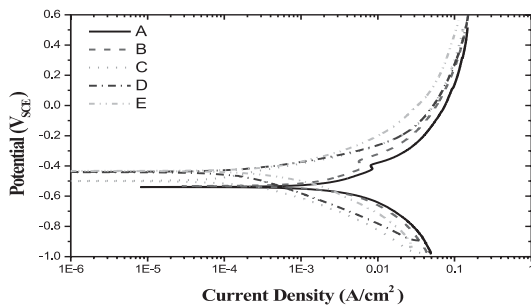


圖3. 碳鋼在12%鹽酸溶液中添加hexamethylenetetramine抑制劑時之Temkin's吸附模式圖。

Fig.3 Temkin's adsorption isotherm plot for the adsorption of various concentrations of hexylmethylenetetramine for MS in 12% HCl solution.



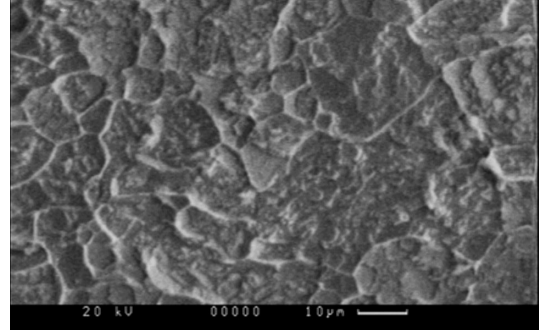
4(a)



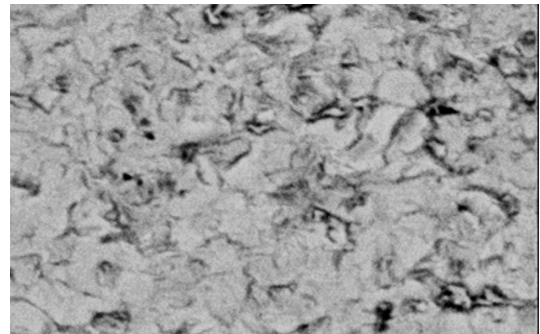
4(b)

圖4. 碳鋼在12%鹽酸中之極化曲線(a)有無抑制劑；(b)不同濃度抑制劑

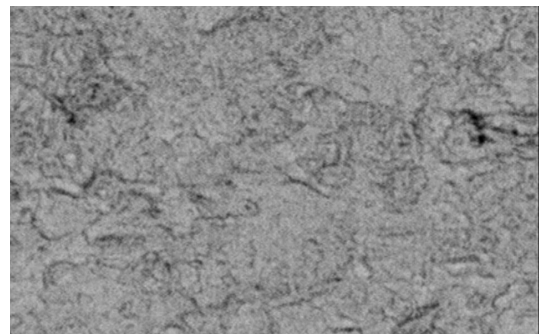
Fig.4 Potentiodynamic polarization curve for MS in 12% HCl in the presence and absence of inhibitor.(Fig 4(a) :with/without inhibitor; Fig 4(b): A: no-inhibitor ,B:5000ppm,C:10000 ppm, D:15000 ppm, E:25000 ppm).



5(a):25°C



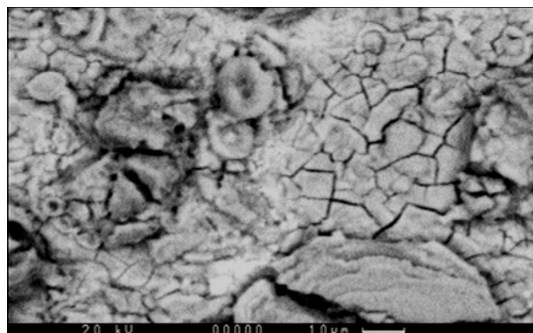
5(b):40°C



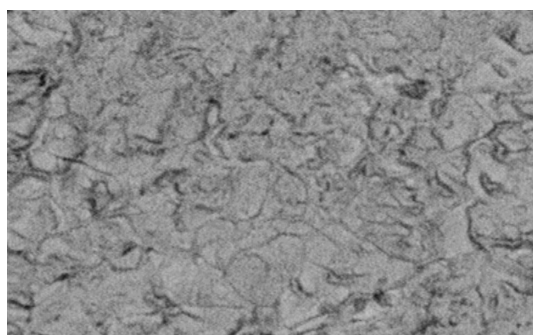
5(c):80°C

圖5. 碳鋼在12%鹽酸中(未添加腐蝕抑制劑)酸洗10分鐘後之表面變化。

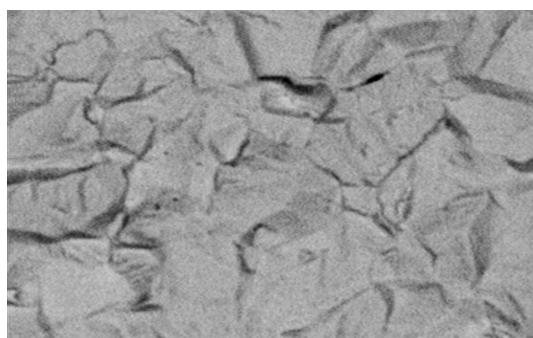
Fig.5 Surface of mild steel after immersion in 12% HCl (without inhibitor) solution for 10 min.



6(a):25°C



6(b):40°C



6(c):80°C

圖6. 碳鋼在 12% 鹽酸中（添加腐蝕抑制劑）酸洗 10 分鐘後之表面變化.

Fig.6 Surface of mild steel after immersion in 12% HCl solution with inhibitor for 10 min .

表1. 碳鋼化學成份組成.

Table 1. Chemical compositions of mild steel.

化學成份	C	Si	Mn	P	S
wt (%)	0.08	0.003	0.346	0.001	0.001
化學成份	Fe	Ni	Cr	Al	Cu
wt (%)	99.39	0.032	0.103	0.027	0.001

表2. 室溫 (25°C) 時碳鋼在 12% 鹽酸溶液中酸洗時之重量損失 (mg).

Table 2. Weight loss for MS in 12% HCl solution in the absence and presence of inhibitor with different concentrations from weight loss vs. pickling time at 25°C.

抑制劑濃度(ppm)	酸洗時間 (min)				
	10	20	30	40	60
Blank	38.50	43.30	52.56	56.30	62.80
5000	47.22	49.25	55.26	56.40	60.13
10000	45.96	47.37	52.83	53.92	57.36
15000	44.81	46.21	49.35	51.62	55.29
25000	43.60	43.30	47.76	48.10	48.77

表3. 40°C 時碳鋼在 12% 鹽酸溶液中酸洗時之重量損失 (mg).

Table 3. Weight loss for MS in 12% HCl solution in the absence and presence of inhibitor with different concentrations from weight loss vs. pickling time at 40°C.

抑制劑濃度(ppm)	酸洗時間 (min)				
	10	20	30	40	60
Blank	41.73	60.21	77.43	89.90	118.9
5000	41.74	50.38	60.92	64.17	69.20
10000	41.21	49.11	57.92	61.30	65.97
15000	40.87	47.72	56.81	59.13	63.24
25000	39.66	43.60	54.17	57.30	58.93

表4. 80°C 時碳鋼在 12% 鹽酸中酸洗時之重量損失 (mg).

Table 4. Weight loss for MS in 12% HCl in the absence and presence of inhibitor with different concentrations from weight loss vs. pickling time at 80°C.

抑制劑濃度 (ppm)	酸洗時間 (min)				
	10	20	30	40	60
Blank	204.5	380.6	537.3	645.2	1012.8
5000	60.21	120.2	189.7	259.3	458.2
10000	58.89	123.4	183.6	253.1	448.4
15000	56.92	118.3	180.2	244.5	435.2
25000	54.07	111.7	177.3	240.7	421.8

表5. 碳鋼在 12% 鹽酸中酸洗時之活化能 (E_a) 與吸附能 (ΔG_{ads})

Table 5. E_a and ΔG_{ads} for MS in 12% HCl in the absence and presence of various concentration of inhibitor at 80°C

抑制劑濃度	E_a (kcal/mol)	ΔG_{ads} (kcal/mol)
Blank	-8.73	---
5000	-2.01	-2.72
10000	-1.96	-2.25
15000	-1.82	-2.01
25000	-1.70	-1.69

表6. 碳鋼在 12% 鹽酸中酸洗時 (10min) 之其他腐蝕特性值.

Table 6. Corrosion parameters of MS in 12%HCl in the absence and presence of inhibitor from weight loss (10 min) at different temperatures.

溫度	25°C			40°C			80°C			
	濃度	PIE%	CR	θ	PIE%	CR	θ	PIE%	CR	θ
Blank	---	---	21.5	---	---	23.3	---	---	113.9	---
5000	---	-22.7	26.3	---	0.00	23.3	0.00	70.65	33.55	0.706
10000	---	-19.5	25.6	---	1.25	23.0	0.013	71.2	32.82	0.712
15000	---	-16.5	24.9	---	2.06	22.8	0.021	72.36	31.72	0.723
25000	---	-13.0	24.3	---	4.95	22.1	0.05	73.6	30.12	0.736

註：PIE：酸洗抑制效率；CR：腐蝕速率； θ ：表面覆蓋率。

表7. 碳鋼在 12% HCl 液中之電化學腐蝕特性值.

Table 7. Electrochemical polarization parameters for the corrosion of MS in 12% HCl solution.

抑制劑濃度 (ppm)	腐蝕電位 (mV) (VS.SCE)	腐蝕電流密度 (mA/cm ²) (VS.SCE)	極化阻抗 (R_p , ohms)
Blank	-539.5	1.850	11.74
5000	-532.9	1.356	16.01
10000	-499.0	0.532	74.43
15000	-442.5	0.158	137.5
25000	-434.5	0.117	182.9

表8. 碳鋼在 12% 鹽酸溶液中酸洗 (10 min) 後之表面粗糙度.

Table 8. Roughness for MS in 12% HCl after in the absence and presence of inhibitor (10 min) at different temperatures.

抑制劑	粗糙度 (μm)		
	25°C	40°C	80°C
12% HCl	1.825	2.400	2.475
12% HCl + EH2A	1.925	1.600	1.775