

氧化劑對 316 不銹鋼在 $H_2SO_4 + HF$ 混酸溶液中之腐蝕速率影響研究

郭子強¹、鄭勝元¹、關聖立²、蔡文達^{1*}

Effect of Oxidizing Agents on the Corrosion Rate of 316 SS in $H_2SO_4 + HF$ Solutions

Tzu-Chiang Kuo¹, Shen-Yuan Cheng¹, Sheng-Lih Kuan², Wen-Ta Tsai^{1*}

摘要

本研究主要探討氧化劑對 316 SS 在 $H_2SO_4 + HF$ 水溶液中之腐蝕行為的影響。利用浸漬腐蝕試驗及電化學試驗評估不同氧化劑對 316 SS 在 $H_2SO_4 + HF$ 酸溶液中腐蝕速率之影響。浸漬實驗結果指出，316 SS 在 1.53 M $H_2SO_4 + 0.25$ M HF 酸液中隨著氧化劑 (Fe^{3+} 、 H_2O_2) 的添加其重量損失有減緩的趨勢。但是，在 1.53 M $H_2SO_4 + 1.5$ M HF 酸液中，腐蝕速率則隨著氧化劑的添加而增大。另外由動電位極化曲線結果可知，316 SS 於 $H_2SO_4 + HF$ 酸液之鈍態電流密度隨著 HF 濃度增加而隨之變大；且腐蝕電位也因氧化劑之添加而有所提升。

關鍵詞：316 SS；極化現象；氧化劑。

ABSTRACT

Effect of oxidizing agents on the corrosion rate of 316 SS in $H_2SO_4 + HF$ solution was investigated. Immersion and electrochemical tests were conducted to evaluate the corrosion behavior of 316 SS in $H_2SO_4 + HF$ aqueous solution containing different oxidizing agents (Fe^{3+} 、 H_2O_2). Experimental results indicated that the corrosion rate was retarded with the presence of oxidizing agents in 1.53 M $H_2SO_4 + 0.25$ M HF aqueous solution. While increasing the concentration of HF to 1.5 M, the corrosion rate was accelerated by adding oxidizing agents. The potentiodynamic polarization curves showed that the passive current density increased with increasing concentration of HF, and the corrosion potential was raised by adding the oxidizing agents in $H_2SO_4 + HF$ solution.

Keywords: 316 SS; Polarization behavior; Oxidizing agent.

¹ 國立成功大學材料科學與工程學系
Department of Materials Science and Engineering, National Cheng Kung University

² 華新麗華股份有限公司特殊鋼事業部
Specialty Steel Business Group, Walsin Lihwa Corporation

* 連絡作者 (wttsai@mail.ncku.edu.tw)

1. 前言

酸洗 (pickling) 為一般不銹鋼經過熱加工後所常用的製程之一，其目的為去除不銹鋼在高溫處理過程中表面所生成之氧化層 (銹皮)，此銹皮不僅有礙美觀，對於後續加工也有不利的影響。在酸洗除銹的製程中，不銹鋼表面所生成之氧化物 (如： FeCr_2O_4 、 Cr_2O_3 ...) 中通常無法利用單獨的 H_2SO_4 或是 HCl 酸液加以有效去除，因此常利用硝酸加氫氟酸之混和酸液進行酸洗除銹^[1-2]。

然而，利用此硝酸加氫氟酸之混合酸液進行酸洗時，會有大量的 NO_x 等有害環境之氣體生成，因此近年來一些研究開始著重尋找及開發其他符合環保需求且能達到相同甚至更佳酸洗效果之混合酸溶液，來取代目前最常用的硝酸加氫氟酸之混合酸洗液。硫酸+氫氟酸之酸洗液即為最近較被廣泛討論的替代品之一^[3-4]，此混酸溶液最大的優點為可避免產生 NO_x 氣體，並減輕環保上的問題。另外，使用此混酸溶液為酸洗液時，由於硫酸為還化性酸，為了達到與使用硝酸加氫氟酸同樣的酸洗效果，通常利用添加氧化劑的方式 (如 H_2O_2 及 Fe^{3+} 等) 來提升酸液之氧化電位。

大部份的研究通常著重探討硫酸加氫氟酸之混合酸溶液對於不銹鋼酸洗除銹效果，而較少提及過度酸洗時其對基材之腐蝕程度的影響。因此，在本研究中乃針對氧化劑種類 (Fe^{3+} 及 H_2O_2) 對 316 SS 於含不同 HF 濃度之硫酸加氫氟酸混酸溶液中的腐蝕速率影響加以探討。

2. 實驗方法

2.1 實驗材料

本研究所使用材料為華新麗華公司所提供之直徑 6.5 mm 之 316 SS 棒材，其成份如表一所示。進行實驗之前，先將 316 SS 棒材切成高 5 mm 之圓柱狀試片，並以 SiC 砂紙將表面研磨至 #2000。

2.2 重量損失試驗

本試驗主要利用靜態浸漬腐蝕方法，量測 316 SS 於含氫氟酸及不同氧化劑濃度之硫酸加氫氟酸水溶液中之重量損失情形。硫酸之濃度固定在 1.53 M，氫氟酸之濃度則分別選定為 0.25、0.75 及 1.5 M。另外，分別選定並調配 0.58 M H_2O_2 及 0.54 M Fe^{3+} 兩種氧化劑加入本混酸溶液。本實驗所使用添加 Fe^{3+} 的藥品為 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 。

將經研磨後之 316 SS 試片浸漬於上述經調配後之混酸酸液中，實驗期間將酸液溫度固定在 50°C，並每天將試片取出以去離子水震盪清洗、烘乾並記錄其重量損失，試驗總時間共 7 天。

2.3 電化學試驗

利用動電位極化 (potentiodynamic polarization)、OCP (open circuit potential) 及線性極化 (linear polarization) 等電化學試驗瞭解 316 SS 於上述混酸酸液中之電化學性質，進而評估其腐蝕情形。電化學測試之試片則是將直徑 6.5 mm 之棒材切割成厚度約 5 mm 之圓盤，再以樹脂鑲埋之，其試片裸露之表面積為 0.332 cm^2 。每次試驗前則利用砂紙將試片表面研磨至 #2000。

使用 EG & G Model 263A 掃描式恆電位儀，並採用二或三極式的實驗裝置進行上述電化學試驗。工作電極為上述經鑲埋、研磨之 316 SS、參考電極採用飽和甘汞電極 (SCE)，輔助電極則採用碳棒。動電位極化測試的電位掃描範圍為 -0.6 V / +1.0 V，掃描速率為 1 mV/s。另外，亦量測 316 SS 於上述混酸酸液中之開路電位隨時間變化曲線。

另以線性極化法量測極化電阻 R_p (polarization resistance)，進而評估材料腐蝕的難易程度。測試中的電位選取範圍為 316 SS 在混酸溶液中之 E_{corr} 值附近 ± 20 mV，掃描速率為 0.5 mV/s，記錄其電流密度隨電位變化的關係。 R_p 值的量測方面是由電流/電位 (I/E) 之線性極化曲線在 E_{corr} 值 (即過電位 $\eta = 0$) 附近 (± 10 mV) 之線性區斜率所計算而得 (如圖 1 所示)。

3. 結果與討論

3.1 重量損失結果

圖 2 為 316 SS 於含不同氧化劑 (H_2O_2 及 Fe^{3+}) 之 $1.53 \text{ M H}_2\text{SO}_4 + 0.25 \text{ M HF}$ 混酸中的重量損失變化曲線。由圖可知，316 SS 於此硫酸加氫氟酸的混合水溶液中之重量損失隨浸漬天數的增加而呈線性的增加 (如曲線 A)，此直線之斜率則為 316 SS 於此酸中之均勻腐蝕速率。當在此混酸中分別添加 H_2O_2 (曲線 B) 及 Fe^{3+} (曲線 C) 兩種氧化劑時，可發現 316 SS 之重量損失與時間仍呈現線性關係，但重量損失及腐蝕速率則減低，且 Fe^{3+} 的影響比 H_2O_2 更明顯。

將 HF 之濃度提高至 1.5 M 時，氧化劑對於 316 SS 於 $1.53 \text{ M H}_2\text{SO}_4 + 1.5 \text{ M HF}$ 混酸中的重量損失變化影響如圖 3 所示。由圖可知，316 SS 於氫氟酸濃度較高的混合酸水溶液中，重量損失仍隨時間增長而呈線性增加的關係 (如曲線 A)，但重量損失卻比在 0.25 M HF 之混合酸液中有顯著的增加。然而當在此混酸中添加了 H_2O_2 (曲線 B) 及 Fe^{3+} (曲線 C) 兩種氧化劑時，可發現 316 SS 之腐蝕速率比在未添加氧化劑的水溶液中者為高。此結果與圖 2 相反，亦即添加 H_2O_2 或 Fe^{3+} 氧化劑，會促進 316 SS 之溶解；且 H_2O_2 的影響程度比 Fe^{3+} 反而更高。

將上述之重量損失變化的曲線分別計算其斜率，即得到各條件之腐蝕速率，並加以歸納成表 2。由表可知，隨著混合酸水溶液中的氫氟酸濃度增加，316 SS 於酸中的腐蝕速率會明顯隨之增加。然而，在含較低濃度 HF (0.25 M) 之硫酸氫氟酸中，隨著氧化劑的添加，腐蝕會被抑制，因此重量損失有減緩的趨勢；反之，在較高濃度 HF (1.5 M) 之混酸水溶液中，隨著氧化劑的添加，腐蝕反而會被加速。

3.2 電化學試驗結果

圖 4 為 316 SS 在含不同 HF 濃度之硫酸加氫氟酸的混合水溶液中的陽極極化曲線。由圖可知，隨著 HF 濃度之提高，陽極極化曲線之鈍態區會隨之縮小，鈍態電流密度也會隨之增大，表示隨著 HF 濃度的提高，316 SS 表面生成之鈍態膜性質越差。

圖 5 及 6 分別為 316 SS 在含不同 HF 濃度的 $1.53 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ 水溶液中，添加 Fe^{3+} 及 H_2O_2 之動電位極化曲線。由圖可知，氧化劑的添加，會提升腐蝕電位。其中，在兩種不同 HF 濃度之混酸水溶液中，添加雙氧水使得鈍態電流密度提升，而添加 Fe^{3+} 可使鈍態電流密度降低。此外，添加 Fe^{3+} 也可使 316 SS 之過鈍態電位 (transpassive potential) 提高，顯示 Fe^{3+} 有助於 316 SS 之鈍化。

圖 7 為 316 SS 在添加不同氧化劑 (Fe^{3+} 、 H_2O_2) 之 $1.53 \text{ M H}_2\text{SO}_4 + 0.25 \text{ M HF}$ 混酸水溶液中電位隨時間變化的情形。如圖所示，在含 Fe^{3+} 或雙氧水之混酸水溶液中，開路電位值 (OCP) 會大幅度的提升 (提升約 500 mV)。其中以添加 $0.58 \text{ M H}_2\text{O}_2$ 提升幅度較添加 0.54 M Fe^{3+} 為大。在 $1.53 \text{ M H}_2\text{SO}_4 + 1.5 \text{ M HF}$ 混酸水溶液中添加氧化劑也具有相同的情形。

圖 8 及 9 為 316 SS 在不同溶液系統中利用線性極化取在 $E_{\text{corr}} (\eta = 0) \pm 5 \text{ mV}$ 範圍之線性區，計算其斜率而得到之 $R_p (\Delta E / \Delta I)$ 值。 R_p 值可用來評估材料的耐腐蝕能力或腐蝕速率之大小^[5-6]，若 R_p 值越大則表示材料抗腐蝕能力越佳，即腐蝕速率較小。由圖可知，在 $1.53 \text{ M H}_2\text{SO}_4 + 0.25 \text{ M HF}$ 之水溶液中，添加 Fe^{3+} 、雙氧水會使的 R_p 值增大。然而在 $1.53 \text{ M H}_2\text{SO}_4 + 1.5 \text{ M HF}$ 之水溶液中， Fe^{3+} 及雙氧水的添加則會使的 R_p 值減小。

將在上述不同水溶液系統中所量測出 R_p 值，歸納於表三。由表可之，在硫酸加氫氟酸的混酸水溶液中，HF 濃度增大時， R_p 值會相對減小。在較低濃度 HF (0.25 M) 之混酸水溶液中，氧化劑的添加會使的 R_p 值增大；不過，當 HF 濃度增大到 1.5 M 時，氧化劑的添加則反而會使的 R_p 值下降。

3.3 綜合討論

316 SS 在硫酸加氫氟酸之混酸水溶液中，HF 濃度會影響其表面鈍態膜之穩定性。由文獻可知^[7-8]，HF 的存在，其解離出之 F^- 離子會與 316 SS 表面溶出之金屬離子生成安定錯合物 (如氟化鐵錯離子、氟化鉻錯離子、...)，使得 316 SS 表面溶解出之自由金屬離子濃度大幅降低，因而阻礙鈍態膜的

生成。所以由浸漬重量損失實驗、動電位極化曲線、及 R_p 值量測歸納結果可知，隨著 HF 濃度之增大，其混酸溶液中所含解離之 F⁻ 離子的量也相對越多，使得 F⁻ 離子因與 316 SS 表面所溶解出之自由金屬離子結合的機會越多，故其重量損失會較大，且表面之鈍態膜性質也會較差。

在硫酸加氫氟酸之混酸水溶液中，氧化劑的添加可以促使 316 SS 在混酸水溶液之電位提高，而有利於表面鈍態膜之生成。在較低濃度 HF (0.25 M) 之混酸水溶液中，一方面由於氧化劑的添加使的 316 SS 表面溶解出的金屬離子含量變多，另一方面由於 HF 濃度低，與 F⁻ 離子結合生成錯合物所需之金屬離子的數量相對較少；換言之，溶液中自由態的金屬離子濃度仍高，所以仍能有效生成鈍化膜，使得腐蝕速率降低，此與浸漬重量損失實驗結果及 R_p 值變化相符合。然而，在較高濃度 HF (1.5 M) 混酸水溶液中，由於 F⁻ 離子含量相對較高，使得 316 SS 表面的自由態金屬離子濃度減少，穩定的鈍化膜不易形成，導致腐蝕速率增大。此結果由浸漬重量損失實驗結果、及 R_p 值變化可得知。

Fe³⁺ 及 H₂O₂ 兩種氧化劑的添加，在混酸溶液中的作用有所不同。Fe³⁺ 的添加，除了提升電位外，還會消耗混酸溶液中 F⁻ 離子的含量，這使的 316 SS 表面溶解出欲生成鈍態膜之自由金屬離子受到較少的消耗。故添加 Fe³⁺ 之動電位極化曲線，其鈍態電流密度會較添加 H₂O₂ 之極化曲線來的小。所以在低 HF 濃度 (0.25 M) 之混酸水溶液中，Fe³⁺ 較 H₂O₂ 有效減緩腐蝕速率；而較高 HF 濃度 (1.5 M)，Fe³⁺ 增大腐蝕速率程度比 H₂O₂ 來的低。

4. 結論

1. 在 H₂SO₄ + HF 混合酸水溶液中，當 HF 濃度增大時，316 SS 在溶液中之鈍態電流密度也隨之增大，其 R_p 值則隨之減小，而浸漬重量損失結果方面顯示腐蝕速率隨之增大。
2. 在較低濃度 HF (0.25 M) 之 1.53 M H₂SO₄ 水溶液中，氧化劑的添加除了提升腐蝕電位外，同時使

得 R_p 值變大，減緩了 316 SS 之腐蝕速率。當 HF 濃度增大到 1.5 M 時，添加氧化劑的結果，則會使得 R_p 值減小，增大了 316 SS 之腐蝕速率。

3. 就添加之氧化劑而言，添加雙氧水會使得鈍態電流密度提升，而添加 Fe³⁺ 時則反而降低鈍態電流密度。此外，添加 Fe³⁺ 也可使 316 SS 之過鈍態電位提高，顯示 Fe³⁺ 有助於 316 SS 之鈍化。

參考文獻

1. L. A. Fernando and D. R. Zaremski, Metallurgical Transactions A, 19A (1988) pp. 1083~1089.
2. B. S. Covino, Jr., J. V. Scalera, T. J. Driscoll, and J. P. Carter, Metallurgical Transactions A, 17A (1986) pp. 137~149.
3. Cesare Pedrazzini, Milano, Paolo Giordani, Crema, US Patent 5843240 (1998).
4. Marco Bianchi, Milan, US Patent 5354383 (1994).
5. D. A. Jones, in: Principles and Prevention of Corrosion, 2nd, Prentice-Hall printed, USA (1996).
6. J. R. Scully, Corrosion, 56 (2000) pp. 199~218.
7. C. C. Seastrom, Corrosion - NACE, 20 (1964) pp. 179~183.
8. B. Lochel and H. H. Strehblow, Electrochimica Acta, 28 (1983) pp. 565~571.

收到日期：2003年7月10日

接受日期：2003年10月22日

表1. 316 SS 之組成成份

Table 1 Chemical composition of 316 SS

alloy	Cr	Ni	Si	Mn	C	P	Mo	V	Fe
316 SS	16.7	10.1	0.6	1.7	0.06	0.03	2.1	0.1	Bal.

表2. 316 SS 於含不同氧化劑與氫氟酸濃度之硫酸加氫氟酸中的腐蝕速率

Table 2 Corrosion rate for 316 SS immersed in H₂SO₄ + HF acid containing different oxidizing agents.

Acid solution	Oxidizing agent		
	None	0.54 M Fe ³⁺	0.58 M H ₂ O ₂
1.53 M H ₂ SO ₄ + 0.25 M HF	5.12	0.14	1.03
1.53 M H ₂ SO ₄ + 1.5 M HF	14.60	35.14	45.15

unit: (mg/cm²×day)

表3. 316 SS 於含不同氧化劑與氫氟酸之硫酸氫氟酸中的極化電阻值, R_p (kΩ-cm²)

Table 3 Polarization resistance (R_p, kΩ-cm²) for 316 SS immersed in H₂SO₄ + HF acid containing different oxidizing agents.

Acid solution	Oxidizing agent		
	None	0.54 M Fe ³⁺	0.58 M H ₂ O ₂
1.53 M H ₂ SO ₄ + 0.25 M HF	0.571	16.423	5.923
1.53 M H ₂ SO ₄ + 1.5 M HF	0.222	0.175	0.178

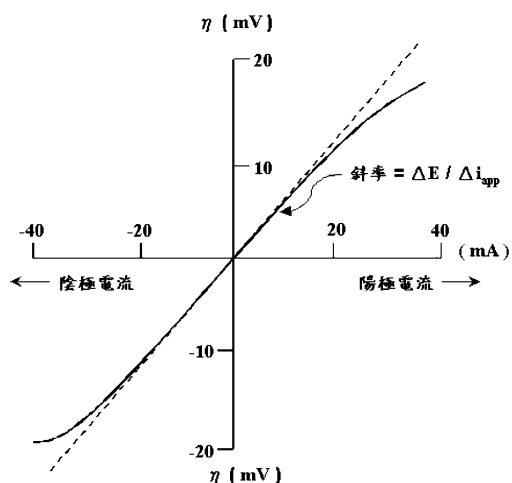


圖1. 線性極化曲線之 R_p 量測示意圖。

Fig.1 Schematic diagram showing the R_p value determined from the linear polarization curve.

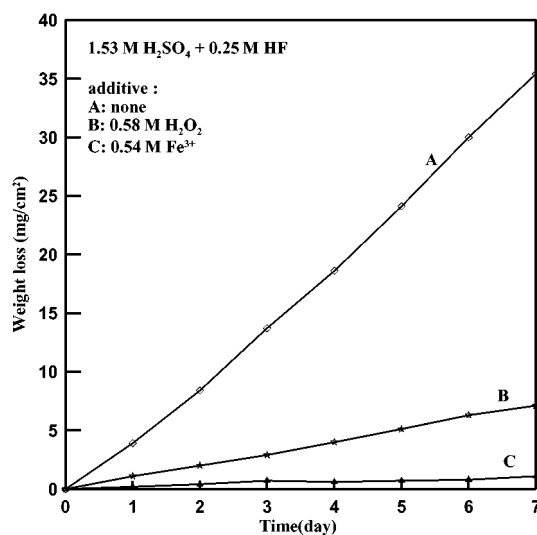


圖2. 316 SS 於 50°C、含不同氧化劑 (H₂O₂及 Fe³⁺) 之 1.53 M H₂SO₄ + 0.25 M HF 混酸溶液中之重量損失結果。

Fig.2 Weight loss results for 316 SS immersed in 1.53 M H₂SO₄+0.25 M HF solutions containing different oxidizing agents (such as H₂O₂ and Fe³⁺) at 50°C.

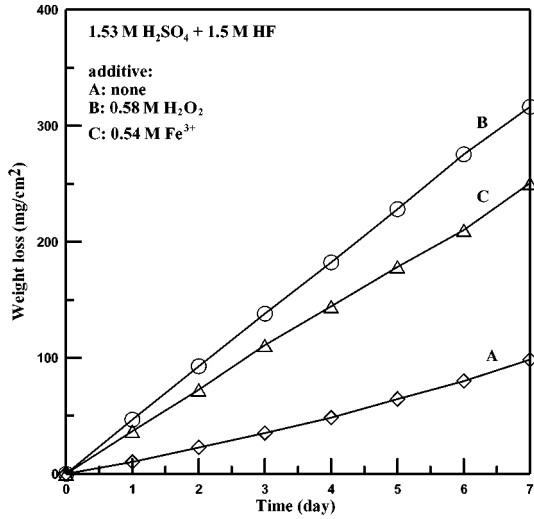


圖3. 316 SS 於 50°C、含不同氧化劑 (H₂O₂ 及 Fe³⁺) 之 1.53 M H₂SO₄ + 1.5 M HF 混酸溶液中之重量損失結果。

Fig.3 Weight loss results for 316 SS immersed in 1.53 M H₂SO₄ + 1.5 M HF solutions containing different oxidizing agents (such as H₂O₂ and Fe³⁺) at 50°C.

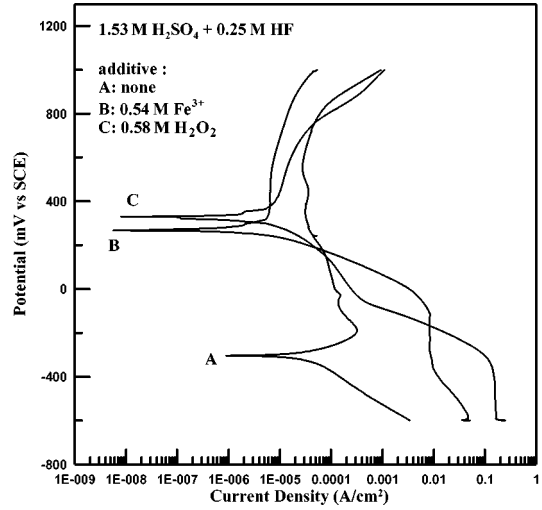


圖5. 316 SS 於含不同氧化劑 (H₂O₂ 及 Fe³⁺) 之 1.53 M H₂SO₄ + 0.25 M HF 混酸溶液中之動電位極化曲線。

Fig.5 Potentiodynamic polarization curves for 316 SS in 1.53 M H₂SO₄ + 0.25 M HF acid solution.

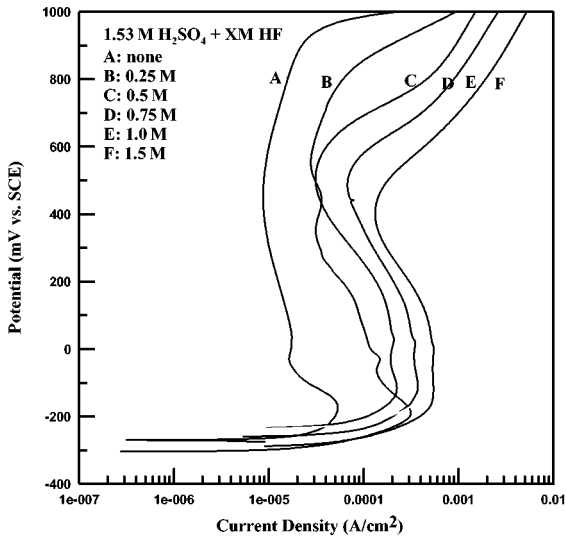


圖4. 316 SS 於含不同 HF 濃度之硫酸氫氟酸溶液中之陽極極化曲線。

Fig.4 Effect of HF concentration on the anodic polarization curves for 316 SS in 1.53 M H₂SO₄ + XM HF solutions.

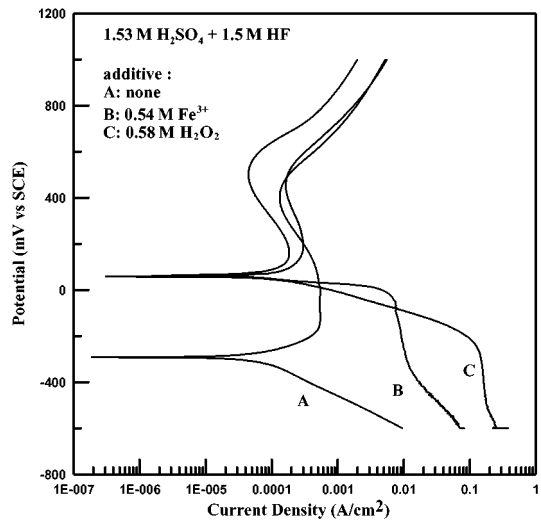


圖6. 316 SS 於含不同氧化劑 (H₂O₂ 及 Fe³⁺) 之 1.53 M H₂SO₄ + 1.5 M HF 混酸溶液中之動電位極化曲線。

Fig.6 Potentiodynamic polarization curves for 316 SS in 1.53 M H₂SO₄ + 1.5 M HF acid solution.

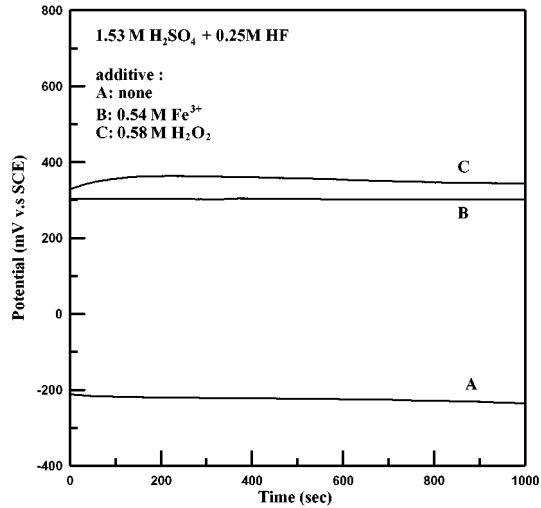


圖7. 316 SS 於含不同氧化劑 (H_2O_2 及 Fe^{3+}) 之 $1.53 \text{ M H}_2\text{SO}_4 + 0.25 \text{ M HF}$ 混酸溶液中之開路電位值。

Fig.7 Effect of oxidizing agents on OCP values for 316 SS in $1.53 \text{ M H}_2\text{SO}_4 + 0.25 \text{ M HF}$ acid solution.

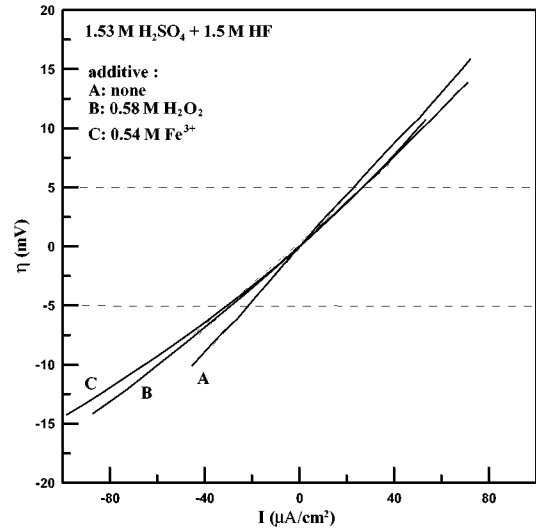


圖9. 316 SS於含不同氧化劑之 $1.53 \text{ M H}_2\text{SO}_4 + 1.5 \text{ M HF}$ 酸中的線性極化曲線。

Fig.9 Effect of oxidizing agent on the linear polarization curves for 316 SS in $1.53 \text{ M H}_2\text{SO}_4 + 0.25 \text{ M HF}$ acid solutions.

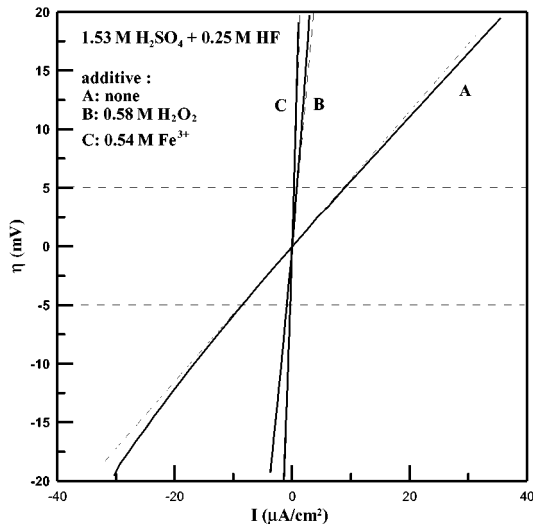


圖8. 316 SS於含不同氧化劑之 $1.53 \text{ M H}_2\text{SO}_4 + 0.25 \text{ M HF}$ 酸中的線性極化曲線。

Fig.8 Linear polarization curves for 316 SS in $1.53 \text{ M H}_2\text{SO}_4 + 0.25 \text{ M HF}$ acid solution.

