

硫化氫腐蝕防護研究

洪耀宗*、王志華

The Study in the Prevention of H₂S-induced Corrosion

Y. T. Horng*, J. H. Wang

Received 24 June 2015; received in revised form 3 September 2015; accepted 18 September 2015

摘 要

電子設備在戶外及室內環境，皆有可能因為腐蝕性氣體的存在而受損。本研究針對遭受硫化氫污染的硫磺地熱區及一般都會區兩個現場案例，以不同的解決方案進行腐蝕防護及追蹤測試。主要的防護措施包括了濕度控制及氣相腐蝕抑制劑應用。各個解決方案在現場應用之前，皆先經過實驗室模擬研究以尋求最佳的防護效果。主要的實驗室模擬研究包括了流動式混合氣體試驗、機箱濕度控制及薄液層的電化學量測技術等項目。研究結果顯示，相對濕度低於 60% 可以有效減少硫化氫侵蝕，氣相腐蝕抑制劑則能夠提供最佳的防護。另外，利用交流阻抗技術量測薄液層中的電化學訊息，有助於氣相腐蝕抑制劑的選用。

關鍵詞：硫化氫；流動式混合氣體試驗；氣相腐蝕抑制劑；薄液層；電化學阻抗技術。

ABSTRACT

The electronic equipment would be damaged by the corrosive gas in outdoor and indoor environment. In this study, different prevention method was evaluated in two different field cases, respectively in sulfur geothermal region and metropolitan region polluted by the hydrogen sulfide (H₂S). These corrosion prevention methods include the control of humidity and the application of the vapor phase corrosion inhibitor (VPI). Before the field testing, laboratory research were conducted to achieve the best prevention effect for the field application. These major laboratory researches include a flowing mixed-gas test, the humidity-controlling of cabinet and the thin-electrolyte-layer electrochemical technique. The results indicated that the humidity lower than 60 % can significantly decrease the H₂S attack. Meanwhile, VPI will suggest more effective prevention from H₂S-induced corrosion than the humidity-controlling method. In addition, it will be helpful for choosing the VPI by the electrochemical impedance measurements in the thin-electrolyte-layer.

Keywords: Hydrogen sulfide; Flowing mixed gas test; Vapor phase corrosion inhibitor; Thin electrolyte layer; Electrochemical impedance spectrum.

1. 硫磺地熱區

1.1 背景資料

陽明山國家公園的大氣硫化氫濃度可高達 100 ppb 以上，而且經常雲霧繚繞，濕度極高。本公司置放於該地區之某些戶外機箱內的電信設備，在 15 個月內即發生故障。根據電子顯微鏡觀察，該機箱設備之受損電路板的鍍金接點及導線皆已出現嚴重的腐蝕現象，如圖 1 所示。由於該機箱無法完全封閉，不能阻止大氣腐蝕因子的滲透侵入，因此其硫化氫腐蝕的有效防護對策應是設法降低機箱內的濕度，或是使用氣相腐蝕抑制劑。氣相腐蝕抑制劑能夠在金屬表面以物理或化學吸附而形成一層緻密的吸附膜，藉以阻擋腐蝕介質或提高陽極/陰極反應的活化能以形成腐蝕反應的能量阻礙，特別適合於結構複雜之構件的非塗裝性防護，具有使用便利、潔淨、成本低及效果好的優點，是防治氣體腐蝕的重要方法之一。然而，由於未能完全確定氣相腐蝕抑制劑所產生的吸附膜是否也會影響機箱內的光電元件功能，不宜冒然使用之。故，本案例乃決定在機箱內設置除濕模組以改善機箱內的濕度及腐蝕狀況。

本案所採用之除濕模組係利用錒化鉍熱電晶片 (Thermoelectric Chip)^[1-2]，將濕氣冷凝為水而降低機箱內濕度。由於熱電晶片在相反兩面必然分別產生冷卻及放熱效應，因此該除濕模組的基本結構除了熱電晶片及冷凝排水裝置之外，還包括具散熱功能的鋁板與風扇，如圖 2 所示。

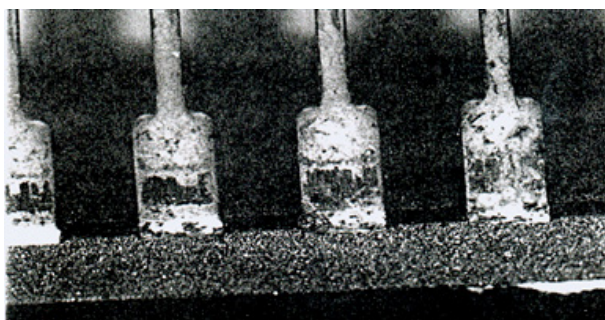


圖 1 受損電路板之鍍金接點電子顯微鏡觀察。
Figure 1 SEM micrograph of Au-plated connector on failed circuit board.

1.2 實驗方法

本實驗包括兩項，首先是決定該機箱設備之硫化氫腐蝕防護所需的濕度標準，然後再確認除濕模組能否達到該濕度標準。參照機箱設備之鍍金接點規格製作鍍金試片；該鍍金試片的鍍金層(Au, 1.0 μm)與銅基材之間有一擴散阻礙層(Ni, 1.3 μm)，面積尺寸為 15 mm \times 15 mm。另外，再依相同尺寸製作對大氣腐蝕及濕度效應較為敏感的碳鋼試片，作為輔助參考。將上述試片清洗烘乾後，置入流動式混合氣體試驗箱(WEISS, BF2875)，在固定的硫化氫氣氛下(4 ppm, 室溫)控制不同的相對濕度，持續進行 60 小時。實驗選用的濕度分別為 45%、60%、90%及 100%。

另一方面，將對照組機箱及內建除濕模組的除濕組機箱，同時置於溫濕櫃中，在固定的高濕度氣氛下(95%，室溫)，連續量測記錄對照組與除濕組機箱內部的相對濕度變化。

1.3 實驗結果與討論

圖 3 與圖 4 分別為鍍金試片與碳鋼試片在 4 ppm 硫化氫氣體中，於 4 種不同濕度狀態下的腐蝕結果。首先，根據試片的腐蝕外觀，碳鋼為均勻腐蝕，而

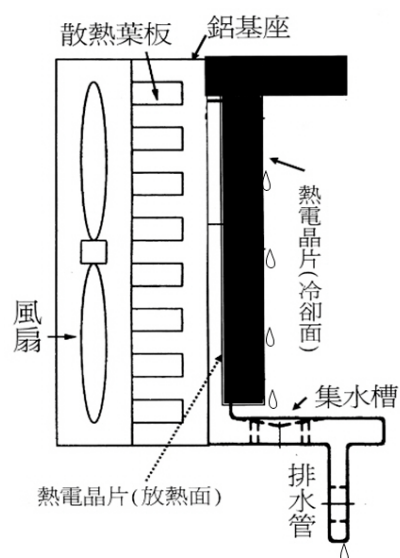


圖 2 除濕模組結構示意圖。
Figure 2 Schematic of the humidity-controlling module.

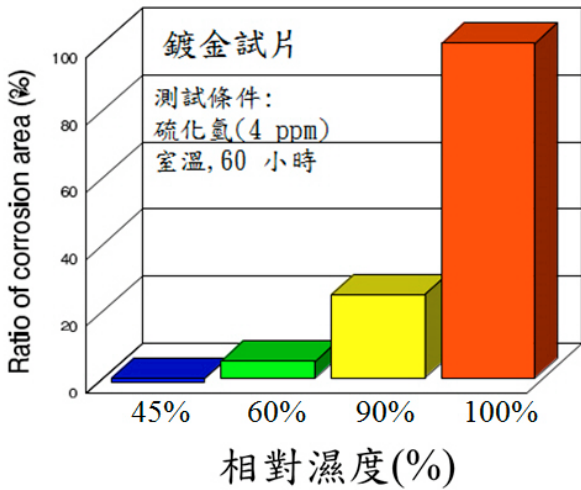


圖 3 濕度對於鍍金試片的硫化氫腐蝕影響。
Figure 3 Effect of humidity on Corrosion of the Au-plated specimen in H₂S.

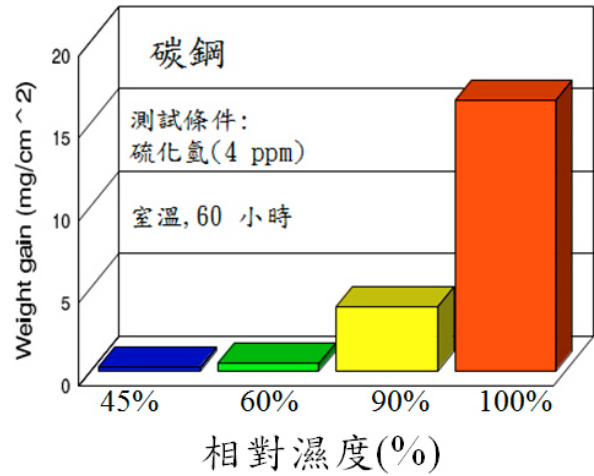


圖 4 濕度對於碳鋼試片的硫化氫腐蝕影響。
Figure 4 Effect of humidity on Corrosion of the carbon steel specimen in H₂S.

鍍金試片則為含銅氧化物的非均勻分佈，屬於局部腐蝕(Localized corrosion)型態。雖然鍍金層本身並不會受到硫化氫反應產生之硫酸液的侵蝕，但是硫酸液卻會穿過鍍金層及擴散阻礙層的孔洞而擴散至銅基材，腐蝕反應產生的銅離子再反方向經由鍍層的孔洞而擴散至鍍金層的表面，因此在鍍金試片上可觀察到銅之氧化物；正因為該腐蝕機制與鍍層的孔洞有關，故屬於局部腐蝕型態。雖然碳鋼與鍍金試片的腐蝕機制或腐蝕型態各異，但圖 3 與圖 4 的實驗結果顯示，鍍金試片之硫化氫腐蝕對於濕度的敏感度與碳鋼類似，兩者皆需要將相對濕度降低至 60% 以下，才能明顯降低腐蝕程度。亦即，本案例若在現場以除濕模組來控制濕度及抑制硫化氫腐蝕，至少需要將機箱內部的相對濕度降低至 60% 以下。另外，上述加速腐蝕的實驗結果亦顯示，即使在極低相對濕度(45%)狀況下，碳鋼與鍍金試片皆仍發生極輕微的腐蝕現象。換言之，僅藉由濕度控制，很難達到硫化氫腐蝕的完全防護。

以除濕模組降低機箱內部濕度的溫濕櫃測試結果如圖 5 所示。由實驗結果得知，即使在極高濕度狀態(相對濕度 95%)，除濕組機箱內的相對濕度仍然能夠降低至 60% 以下，預期將有助於現場設備的硫化氫腐蝕防護，因此決定將除濕模組安置於現場機箱以進行現場試用。

1.4 現場試用追蹤

由於機箱內部的元件及材料極為複雜，難以追蹤量化腐蝕防護效果。故，本案例在現場設置不同的對照組與除濕組機箱，分別置放上述實驗用的鍍金及碳鋼試片，以其腐蝕狀況的比較，作為檢視防護效果的依據。此外，也同時記錄試驗現場兩組不同機箱內部的相對濕度。機箱內部濕度持續追蹤 120 天的現場量測結果如圖 6 所示。對照組機箱的最高

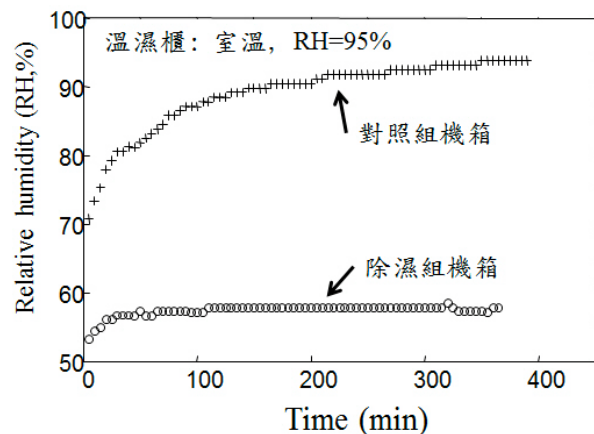


圖 5 溫濕櫃中之機箱內部相對濕度變化。
Figure 5 Relative humidity vs. time for cabinet in environmental chamber.

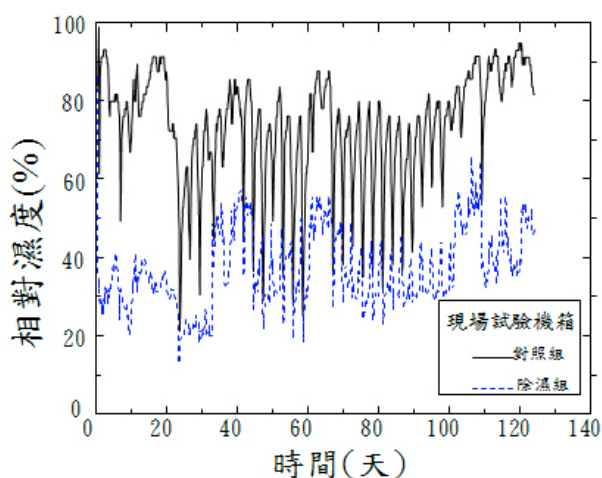


圖 6 現場試驗 120 天之機箱內的相對濕度量測。
Figure 6 Humidity measurements inside the cabinets of field test for 120 days.

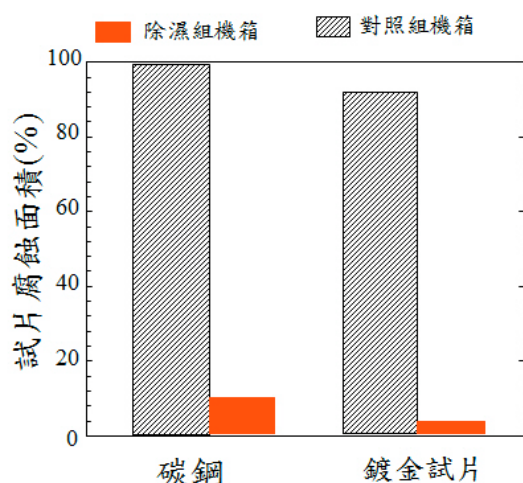


圖 7 現場試驗 120 天之機箱內的試片腐蝕狀況。
Figure 7 Corrosion of specimens inside the cabinets of field test for 120 days.

濕度曾經達到 94%，平均相對濕度為 73.4%；除濕組機箱的最高濕度則為 67%，平均相對濕度僅為 37.3%，兩者有極大的差異。事實上，現場試驗可影響機箱內濕度的因素遠比實驗狀態複雜，除了大氣環境中的溫濕度變化之外，還涉及機箱設備的工作狀況。上述現場試驗結果顯示，除濕模組在複雜的現場環境中，仍然發揮了與實驗狀況相似的極大除濕效能。

圖 7 為現場試驗 120 天後的試片腐蝕比較情形。在對照組機箱內，碳鋼及鍍金試片的腐蝕面積各為 100% 及 92%；在除濕組機箱內，則分別大幅降低至 8% 及 2%。此一現場試驗結果正如加速腐蝕的實驗結果所預測一樣，藉由濕度控制方法，很難達到硫化氫腐蝕的完全防護。雖然在低濕度的除濕組機箱內仍不免會發生輕微的腐蝕跡象，但由於腐蝕程度已大幅降低，咸信現場設備的故障率應可獲得很大的改善。

2. 一般都會區

2.1 背景資料

上述硫磺地熱區固然是眾所周知的硫害地區，值得注意的是，此種足以導致嚴重腐蝕的硫化物來源，並不侷限於戶外的特殊大氣環境，甚至在一般地區的室內環境也有可能產生。本文即以一則發

生於一般都會區之大樓地下室的電信設備腐蝕案例為研究對象，分析其腐蝕原因並且採取可行的防蝕措施之後，再經過連續二年的現場追蹤，觀察所採用之腐蝕防護措施的成效。

該案例的現場環境為大樓底層的電信室，室內環境有明顯的刺鼻氣味，其電信設備所含之金屬電纜、電子接點或電路板，皆有明顯遭受腐蝕的跡象。圖 8 為現場取樣之腐蝕銅纜及分析結果；該銅纜的表面呈現全面性腐蝕狀態，場發射電子束微探儀 (Field Emission Electron Probe Microanalyzer, FE-EPMA) 之表面分析結果顯示，銅纜腐蝕生成物的硫含量高達 17.8 wt%。後續之儀器偵測則顯示環境中含有硫化氫氣體，最高濃度達 77 ppb。因此，可判

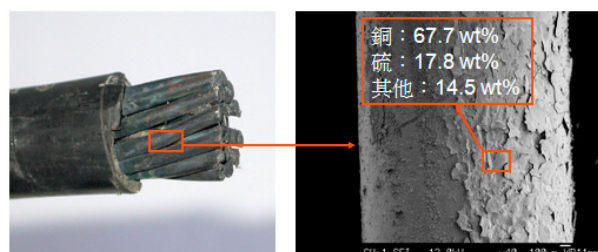


圖 8 腐蝕銅纜的場發射電子束微探儀表面分析結果。

Figure 8 FE-EPMA analysis of corrode copper cable; SEM images. (40×)

定設備器材的腐蝕原因主要由於硫化氫氣體所導致。何以現場環境居然存有出乎意外的高濃度硫化氫？經過進一步的現場環境調查，研判該硫化氫氣體是由大樓污水處理槽所含之硫酸還原菌(Sulfate Reducing Bacteria, SRB)所產生，經洩露而進入電信室。SRB 廣泛存在於厭氧狀態下的污泥或污水中，能將其中的硫酸根離子還原成爲硫化氫。

該現場環境無法杜絕硫化氫的入侵，而且已經具備空調系統，因此本案乃決定使用氣相腐蝕抑制劑作爲主要的防護對策。在氣相腐蝕抑制劑導入現場試用之前，需要先進行兩項相關的研究實驗。首先，要能夠事先篩選防蝕性較佳之氣相腐蝕抑制劑。前述案例 1 所用之流動式混合氣體試驗設備雖然也適用於本案例，但該設備使用硫化氫氣體，難以維護保養，不符合迅速便捷的要求。故，本研究擬改用電化學技術，作爲評估篩選氣相腐蝕抑制劑的實驗方法。其次，尚需確認氣相腐蝕抑制劑所產生的吸附性保護膜，是否會影響現場設備的正常功能。

然而，如何以電化學方法評鑑氣相腐蝕抑制劑，是一值得探討的議題。由於氣體腐蝕是一種在金屬表面形成的薄層電解液中進行的電化學反應，因此，在薄層電解液中對氣相腐蝕抑制劑進行電化學測量，其量測結果較能夠接近實際情況。Leng^[3]同時使用特殊的薄液層法及習用的全浸法，研究含有苯甲酸胺之氣相腐蝕抑制劑在大氣條件下對於鐵的防蝕機制；其研究結果顯示，金屬表面的電解液厚度對電化學反應過程有很大的影響；只有當電解液很薄時才可以觀察到氣相腐蝕抑制劑所產生的金屬鈍化現象，因此，薄液層法比傳統的全浸法更適合於氣相腐蝕抑制劑的電化學量測。針對其它種類的氣相腐蝕抑制劑及金屬材料，相關文獻亦指出^[4-6]，在薄液層中進行電化學性能測量，其測量結果與實際情況較爲接近。因此，本研究乃利用交流阻抗技術量測薄液層中的電化學訊息，以評鑑氣相腐蝕抑制劑對於硫化氫腐蝕的防護性。

2.2 實驗方法

薄液層電化學阻抗量測所使用之二極式電池如圖 9 所示；其中所含之工作電極(銅片)與輔助電極(鉑線)分置於中央與周圍，兩者先封埋於壓克力樹脂中的頂端，再以砂紙打磨出電極工作所需之曝露面積，

分別爲 80 mm² 與 150 mm²。電極的導線係由二極式電池的底部引出並連接至電化學儀器。所用之二極式電池區分爲對照組及防蝕組；對照組之工作電極的曝露面先經過#400 砂紙研磨、清洗及烘乾；防蝕組之工作電極經過上述清洗程序後，另外再施以氣相腐蝕抑制劑之預膜處理，以產生吸附膜。所選用之兩種市售氣相腐蝕抑制劑分別以 VPI-A、VPI-B 代表之；經過氣相腐蝕抑制劑處理的防蝕組則分別以 VPI-A/Cu 及 VPI-B/Cu 代表之。

本研究用以模擬硫化氫腐蝕反應的腐蝕液爲硫酸液(0.01 M H₂SO₄)，用以產生薄液層的實驗方法乃參考相關文獻^[5-6]，在上述二極式電池的表面覆蓋一層浸有腐蝕液的拭鏡紙(Lens paper)。由於該拭鏡紙具有透氣和潤濕功能，因而能夠在電極表面形成一均勻分佈而厚度約爲 40 μm 的薄液層。然後，將產生薄液層的二極式電池安置於密閉容器內即可進行電化學阻抗量測。密閉容器需要盛有純水以維持 100%相對濕度及薄液層的穩定性。電化學阻抗量測在室溫和開路電位(Open circuit potential)下進行，測試頻率範圍爲 0.01 ~ 1.00×10⁵ Hz，外加電壓爲 5 mV。本實驗使用之電化學儀器爲 Jiehan 5000 電化學測試系統。

2.3 實驗結果與討論

圖 10 爲防蝕組 VPI-A/Cu 在硫酸薄液層中 2 小時及 24 小時後，利用電化學阻抗技術所量測到的 Nquist plot。基本上，VPI-A/Cu 顯示出兩個扁平半圓及擴散尾(Diffusion tail)，但是高頻區的半圓並不

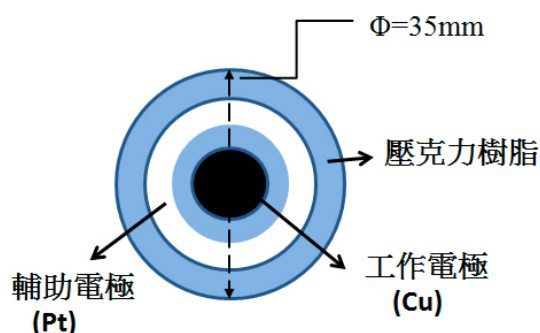


圖 9 電化學阻抗量測用之二極式電池截面圖。
Figure 9 Schematic diagram of two-electrode cell for electrochemical impedance measurements.

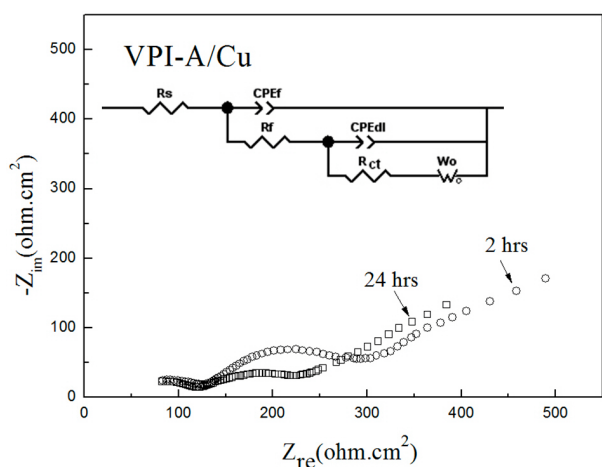


圖 10 VPI-A/Cu 在薄液層中的 Nquist plot 經時變化。(o) 2 小時，(□) 24 小時

Figure 10 Time dependence of Nquist plot of VPI-A/Cu in thin-electrolyte-layer. (o) 2 hours, (□) 24 hours.

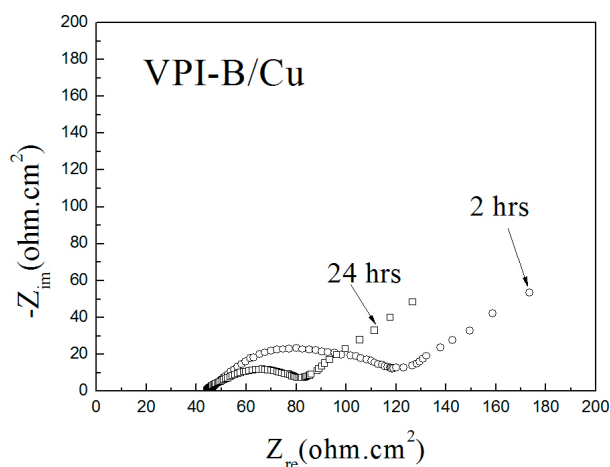


圖 11 VPI-B/Cu 在薄液層中的 Nquist plot 經時變化。(o) 2 小時，(□) 24 小時

Figure 11 Time dependence of Nquist plot of VPI-B/Cu in thin-electrolyte-layer. (o) 2 hours, (□) 24 hours.

完整。半圓呈現扁平化的原因係由於試片與溶液接觸面之粗糙或不均勻所致^[7-9]。另外，擴散尾的出現，則表示在薄液層中的擴散反應極為明顯。

由於氣相腐蝕抑制劑會在試片表面產生一層吸附膜，因此圖 10 的實驗結果應可用圖中所示之等效電路加以闡述。該等效電路之 R_s 為薄液層電解質溶液之阻抗， R_f 及 R_{ct} 分別為 VPI-A 之吸附膜阻抗及銅電極的腐蝕阻抗， W_o 為擴散反應造成的 Warburg 阻抗， CPE_f 及 CPE_{dl} 則分別為 VPI-A 吸附膜之電容與銅電極表面之雙電層電容。以圖 10 為例， R_f 及 R_{ct} 分別對應至圖中高頻區之左半圓及低頻區之右半圓的直徑大小。當 VPI-A/Cu 在硫酸薄液層中的時間由 2 小時延長至 24 小時，可觀察到 VPI-A 吸附膜阻抗 (R_f) 變化不大，而銅電極的腐蝕阻抗 (R_{ct}) 則已降低，顯示其腐蝕速率增大。

防蝕組 VPI-B/Cu 在硫酸薄液層中 2 小時及 24 小時後的實驗結果，如圖 11 所示。與圖 10 比較，VPI-B/Cu 也出現明顯的擴散尾，但是兩個半圓卻已開始合併乃至無法有效區分。但無論如何，隨著實驗時間的增加，VPI-B/Cu 阻抗值 ($R_f + R_{ct}$) 呈現明顯下降。由於 VPI-A/Cu 的高頻區半圓並不完整，而且 VPI-B/Cu 的兩個半圓不易區分，因此本文不再進一步探討以等效電路來模擬上述實驗的結果。

圖 12 為不使用 VPI 的對照組、VPI-A/Cu 及 VPI-B/Cu 在硫酸薄液層 24 小時後的 Nquist plot 比較。其中，VPI-B/Cu 的阻抗大小 ($R_f + R_{ct}$) 與對照組的腐蝕阻抗 (R_{ct}) 相近，表示 VPI-B 因為吸附膜消失而失去腐蝕防護功能。同時，VPI-A/Cu 仍然呈現較高的 R_f 及 R_{ct} ，顯示 VPI-A 的吸附膜具有比較優異穩定的

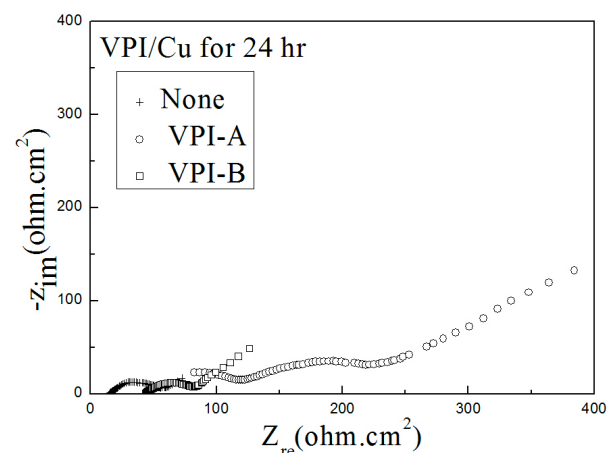


圖 12 氣相腐蝕抑制劑對於銅在薄液層 24 小時後的腐蝕防護。

Figure 12 Corrosion prevention of Cu in thin-electrolyte-layer for 24 hours by VPI.

的硫化氫腐蝕防護效果。

根據上述實驗結果，使用交流阻抗技術量測薄液層中的電化學訊息，確實能夠便捷有效的篩選氣相腐蝕抑制劑。本案根據實驗結果而決定採用氣相腐蝕抑制劑 VPI-A 以進行現場試用。在此之前，將現場設備中所含之銅導體端子板及電路板，以 VPI-A 預膜處理之後，送入設備機架並進行電氣特性量測。量測結果顯示，VPI-A 並不會使該電信設備產生雜訊或障礙，因而並無相關之使用顧慮。

2.4 現場試用追蹤

現場試驗放置了對照組與防護組試片，用以觀察追蹤氣相腐蝕抑制劑(VPI-A)對於硫化氫腐蝕的防護效果。該試片材料為純銅，面積尺寸為 20 mm × 30 mm。此外，現場電信設備的金屬接點及電路板，同樣以 VPI-A 作預膜處理。由於氣相腐蝕抑制劑會逐漸揮發而影響銅試片的重量變化，因此現場追蹤不作試片的失重測量，而是每個月進行一次肉眼觀察腐蝕狀態，持續兩年。根據現場實際量測結果，試驗期間的現場環境所含硫化氫濃度為 3 ~ 50 ppb，相對濕度為 50 ~ 70%，溫度為 12 ~ 27 °C。

持續兩年的現場試用追蹤結果如圖 13 所示。對照組銅片經過 6 個月，已出現肉眼可見的腐蝕跡象，24 個月後業已嚴重腐蝕。另一方面，經過 VPI-A 預膜處理的防護組銅片，直到 24 個月後才開始腐蝕。可知，在該現場環境中，VPI-A 能夠完全防止硫化氫腐蝕，並提供約兩年的防護期。

3. 結論

1. 濕度控制是防護硫化氫腐蝕的有效方法。雖然鍍金試片與碳鋼的硫化氫腐蝕機制不同，但兩者對於濕度的敏感度相似，皆需要將相對濕度降低至 60% 以下，才能明顯降低硫化氫腐蝕，但不易達到完全防護的效果。
2. 氣相腐蝕抑制劑產生的吸附膜在硫化氫環境中能夠提供完全的腐蝕防護，其防蝕效能優於濕度控制，但具有特定的防護期。
3. 以交流阻抗技術搭配薄液層之電化學量測，能夠了解氣相腐蝕抑制劑的吸附行為及防蝕能力，有助於硫化氫腐蝕防護。

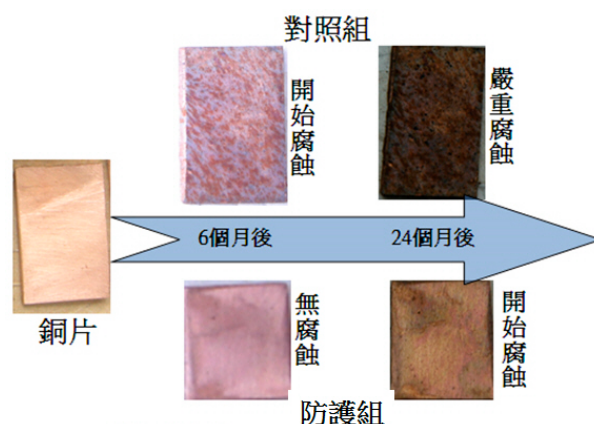


圖 13 現場試驗銅片之外觀。

Figure 13 Visual appearance of Cu specimen during field testing.

參考文獻

1. Paul. H. Egli, "Thermoelectricity", John Wiley & Sons Inc., New York & London (1958).
2. 蔡增喜，「熱電冷卻材料」，材料與社會，第 63 期，1992 年 3 月。
3. A. Leng and M. Stratmanns, Corrosion Sci., 34 (1993) 1657.
4. Z. X. An, Q. Y. Pan, D. Q. Zhang, et al. J. ShangHai Univ., 10 (2004) 5.
5. 徐乃欣、張承典、丁翠紅，中國腐蝕與防蝕學報，10 (1990) 268.
6. 張承典、徐乃欣、丁翠紅、王志杰，中國腐蝕與防蝕學報，11 (1991) 263.
7. U. Rammelt and G. Reinhard, Corros. Sci., 27 (1987) 373.
8. F. Theiler, Corros. Sci., 14 (1974) 405.
9. L. Nyikos and T. Pajkossy, Electrochim. Acta., 35 (1990) 1567.

收到日期：2015 年 6 月 24 日

修訂日期：2015 年 9 月 3 日

接受日期：2015 年 9 月 18 日