

腐蝕電化學分析

楊聰仁教授編撰

一、實驗目的

以電化學分析法測量金屬在不同環境下的腐蝕速率。

二、實驗原理

2-1 腐蝕形態

腐蝕可被定義為材料受到外在環境的化學侵蝕而導致退化的象。大多數材料的腐蝕包含了由電化學引起的化學侵蝕。我們可根據被腐蝕金屬的表面，簡便地將腐蝕型態分類，如圖一。有許多類型易被辨識，但各種腐蝕類型彼此間都有某種程度的關連。這些類型包括：

均勻或一般侵蝕腐蝕	應力腐蝕
化學或兩金屬腐蝕	沖蝕腐蝕
孔蝕腐蝕	渦穴損傷
間隙腐蝕	移擦腐蝕
粒間腐蝕	選擇性腐蝕

均勻或一般侵蝕腐蝕

均勻腐蝕是指當金屬處於腐蝕環境時，金屬整個表面會同時進行電化學反應。就重量而言，均勻腐蝕是金屬所面臨的最大腐蝕破壞，尤其是對鋼鐵來說。然而，它很容易藉由保護性鍍層、抑制劑及陰極保護等方法來控制。

化學或兩金屬腐蝕

由於不同金屬具有不同的電化學電位，因此當要將不同金屬放在一起時，必須格外小心，以免產生腐蝕現象。兩金屬化學腐蝕的另一個重要考慮因素是陽極與陰極的比率，也就是面積效應(area effect)。陰極面積大而陽極面積小是一種不利的面積比率，因為當某特定量的電流經過金屬對時，例如不同尺寸的銅極及鐵極，小電極的電流密度會遠大於大電極，因此小陽極將會加速腐蝕。所以大陰極面積對小陽極面積的情形應儘量避免。

孔蝕腐蝕

孔蝕是會在金屬上產生空孔的局部腐蝕類型。此類型的腐蝕若造成貫穿金屬的孔洞，則對工程結構會有相當的破壞效果。但若沒有貫穿現象，則小蝕孔有時對工程設備而言是可接受的。孔蝕通常是很難檢測的，這是因為小蝕孔常會被腐蝕生成物覆蓋所致。另外蝕孔的數目及深度變化也很大，因此對孔蝕所造成的破壞不太容易做評估。也因為如此，由於孔蝕的局部本質，它常會導致突然不可預測的破壞。蝕孔會在腐蝕速率增加的局部區域發生。金屬表面的夾雜物，其他結構不均勻物及成份不均勻處，都是蝕孔開始發生的地方。當離子和氧濃度差異形成濃淡電池時也可產生蝕孔。

間隙腐蝕是發生於間隙及有停滯溶液之遮蔽表面處的局部電化學腐蝕。若要產生間隙腐蝕，必須有一個間隙其寬度足夠讓液體進入，但卻也可使液體停滯不流出。因此，間隙腐蝕通常發生於開口處有百萬分之幾公尺或更小寬度的間隙。

粒間腐蝕

粒間腐蝕是發生在合金晶界及晶界附近的局部腐蝕現象。在正常情況下，若金屬均勻腐蝕時，晶界的反應只會稍快於基體的反應。但在某些情況下，晶界區域會變得很容易起反應而導致粒間腐蝕，如此會使合金的強度下，甚至導致晶界分裂。

應力腐蝕

金屬的應力腐蝕破裂(SCC)是指由拉伸應力及腐蝕環境結合效應所導致的破裂。在 SCC 期間，金屬表面通常只受到很輕微的侵蝕，但局部裂縫卻很快沿著金屬橫斷面傳播。產生 SCC 所需的應力可以是殘留應力或施加應力。裂縫會開始於金屬表面上的蝕孔或其他不連續處。在裂縫開始成長時，其尖端會開始向前，此時作用在金屬上的拉伸應力會在裂縫尖端處形成高應力，當裂縫尖端向前傳播時，在裂縫尖端處也會產生電化學腐蝕而使陽極金屬溶解。裂縫會沿著垂直於拉伸應力的方向成長，直到金屬破壞為止。若應力或腐蝕其中任一停止，則裂縫將停止成長。

沖蝕腐蝕

沖蝕腐蝕可被定義為由於腐蝕性流體與金屬表面相對運動而導致金屬腐蝕速率加速的現象。當腐蝕性流體的相對運動速率相當快時，機械磨擦效應將會相當嚴重。沖蝕腐蝕的特徵為金屬表面具有與腐蝕性流體流動方向相同的凹槽、蝕孔與圓孔等。

渦穴損傷

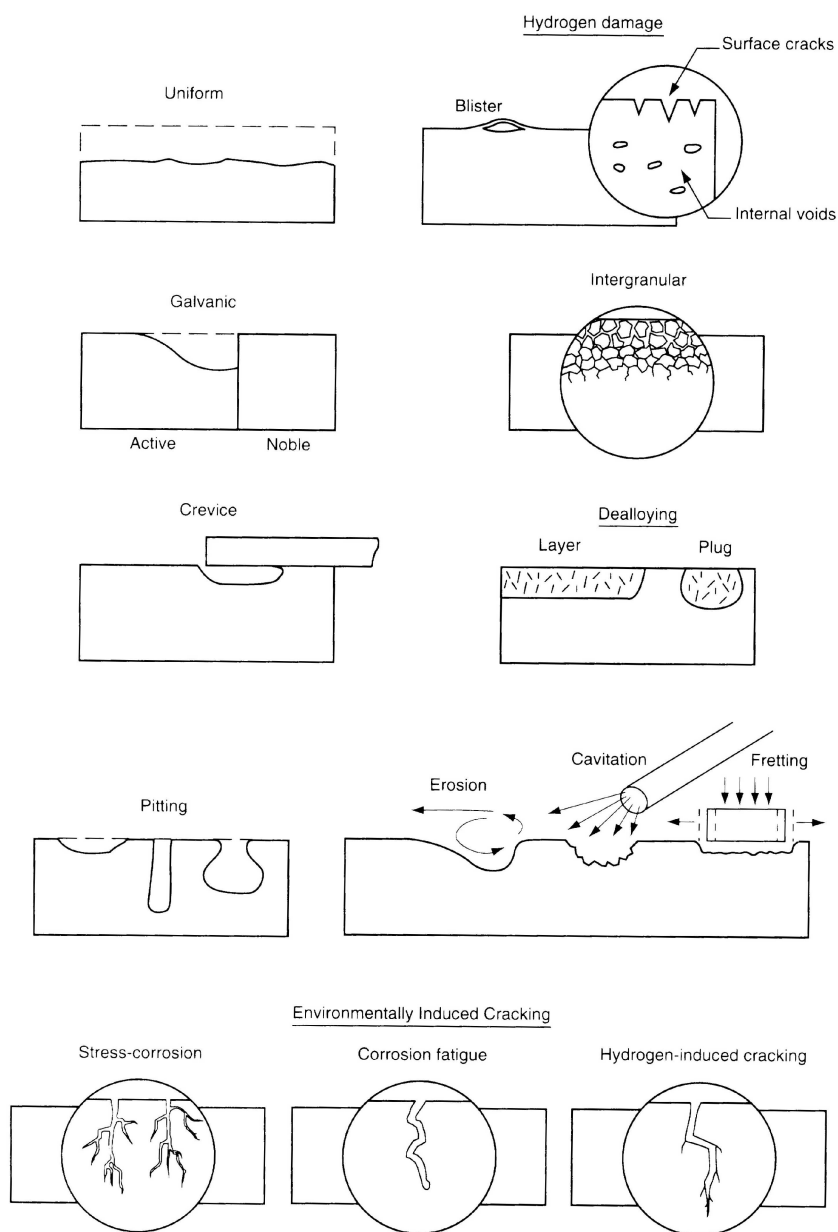
此類型的沖蝕腐蝕是由接近金屬表面之液體中的氣泡及充氣孔穴破滅所造成的。渦穴損傷通常發生在具有高速液體流動及壓力改變的金屬表面。

移擦腐蝕

移擦腐蝕發生在材料承受振動及滑動負荷的界面處，它會形成具有腐蝕生成物的凹槽或蝕孔。當金屬發生移擦腐蝕時，磨擦表面間的金屬碎片會被氧化且某些氧化膜會因磨擦動作而剝落，因此磨擦表面間會累積可當研磨劑用的氧化物顆粒。

選擇性腐蝕

選擇性腐蝕是指固體合金內某一特定金屬被優先去除的腐蝕過程。此類型腐蝕最常見的例子是黃銅內之脫鋅作用。



圖一 腐蝕的形態

2-2 腐蝕速率之測試

在實驗室中一般用來評估材料的耐蝕性及腐蝕行為有下列幾種方式：

(1) 計劃性間歇測試法(Planned-interval tests)

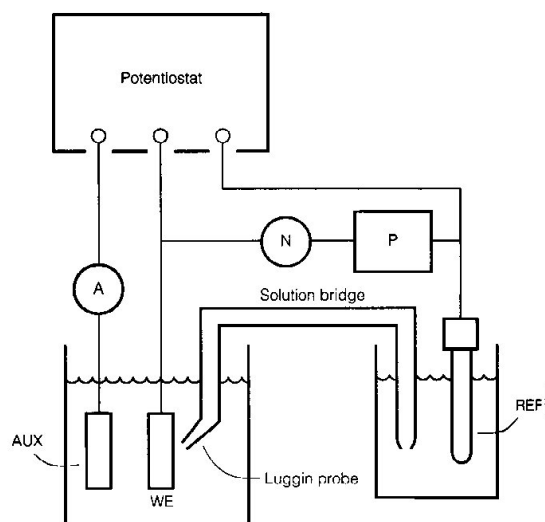
腐蝕反應是涵括環境反應與金屬反應兩者。計劃性間歇測試法(ASTM G31)可顯示兩件事：環境之侵蝕性(corrosivity, reactivity)是如何隨時間在改變，以及金屬腐蝕度(corrodibility)是如何隨時間在改變，溶液侵蝕性是由於腐蝕生成物濃度增高，溶液中所含原侵蝕性物種逐漸消耗短缺，或因微生物在溶液中生長或死亡等原因而隨時間在改變。金屬腐蝕度通常會因腐蝕生成物有趨勢在金屬表面上形成保護層而隨時間在減緩。但若腐蝕過程會大幅增高表面粗糙度，或保護層被破壞時，則腐蝕會隨時間增長而增高。

測試之結果以腐蝕速度表示時，有兩種方法可採行。其一為以單位時間、單位表面積因腐蝕而減少之重量來表示腐蝕度，其最常用之單位為每天每平方公寸金屬損耗之毫克數(mdd)，另一方式是以單位時間的侵蝕深度來表示侵蝕度，而其最常用之單位為每年所侵蝕之mils(mpy)。當然此二種方式可因選擇單位的不同而有不同的表示方法。腐蝕度(mdd)表示的是一定時間內重量的變化量而已，計算可說是甚簡單，只是所得數值即使是相同，侵蝕深度卻會因材料密度之差異而有所不同。另一方面：侵蝕度(mpy)是一定期間中之侵蝕深度，不管材料之種類如何，可於同一基準下做比較，所以在同一環境中，對各種材料之腐蝕速度做相對評價時會方便許多。

以侵蝕度或腐蝕度表示腐蝕速度在腐蝕形態為全面腐蝕時是很合適，然而對孔蝕、延晶腐蝕、應力腐蝕破裂等呈現局部腐蝕形態者而言，並非有效之表示法。此類腐蝕之程度或狀態不能用同樣之表示方式決定之，有些場合可能需要以語言或照片來表現它。例如孔蝕可用(A)單位面積之平均孔數(個/cm²)(B)平均孔面積(mm²)(C)最大或平均深度(mm)等表示。

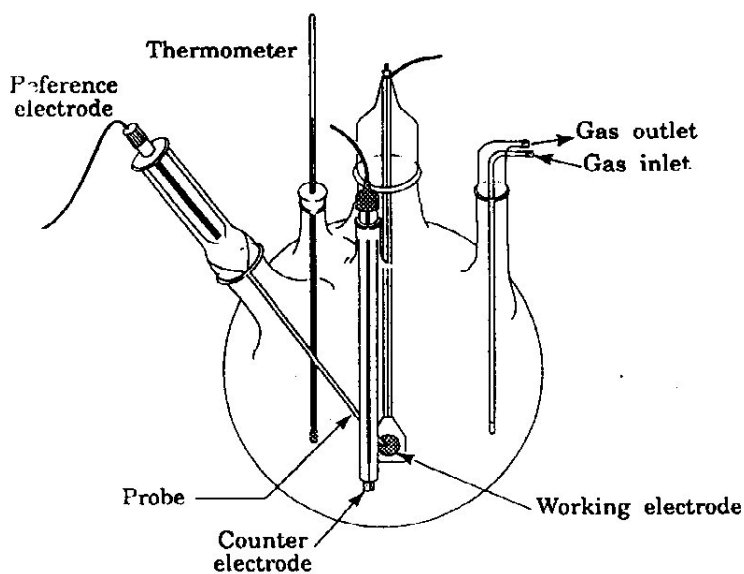
(2) 電化學測試法(electrochemical tests)

恆電位法(potentiostatic)或動電位(potentiodynamic)極化法是目目前最常被使用的電化學分析技術。圖二為它的工作原理示意圖，其中包括恆電位儀(potentiostat)、工作電極(working electrode, WE)、參考電極(reference electrode, REF)、輔助電極(counter electrode, AUX)。



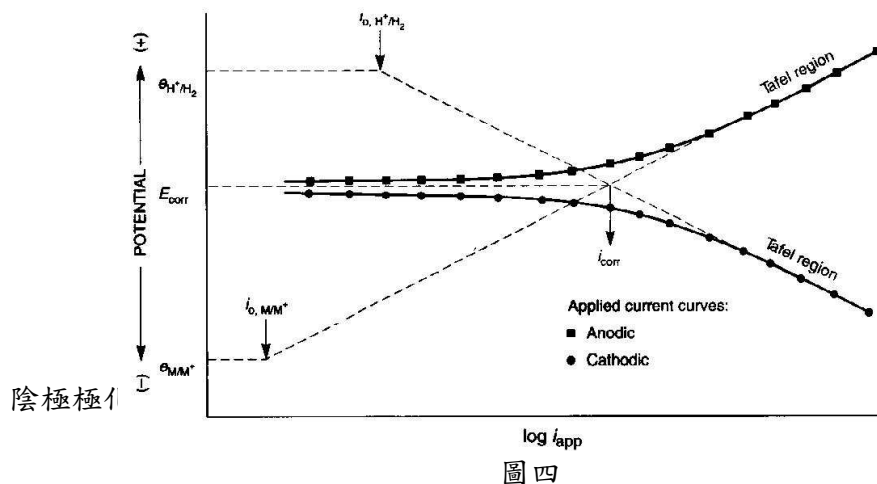
圖二

工作電極為欲測量的試片，參考電極的功用是量測試片在目前環境下的電位，種類有飽和甘汞電極(calomel electrode)、銀/氯化銀電極(Silver-Silver Chloride)、銅/硫酸銅(Copper-Copper Sulfate)、標準氫電極(Standard hydrogen electrode)等，而輔助電極功用為與試片形成迴路供電流通，通常是鈍態的材料，如白金或石墨。整個實驗的過程中，輸出的電流、電壓大小，由恆電位儀(potentiostat)來控制，整個實驗裝置如圖三。



圖三

由恆電位法或動電位極化法紀錄實驗過程中，電位值或電流值之變化情形，可得一典型的極化曲線，如圖四，圖中曲線可分為陰極極化曲線(cathodic polarization)與陽極極化曲線(Anodic polarization)，陰極極化曲線代表整個實驗過程中，氫氣的還原： $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$ ，而陽極極化曲線為金屬的氧化(試片) $\text{M} \rightarrow \text{M}^{n+} + n\text{e}^-$ 【參考附錄 I】。



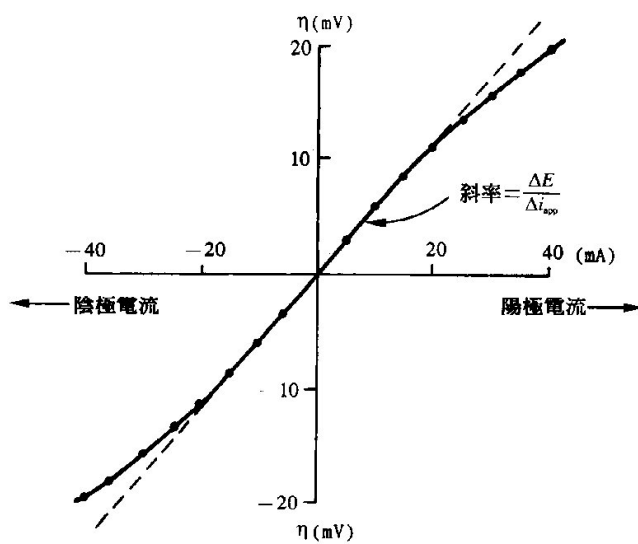
即為金屬開始發生腐蝕的電位；腐蝕電流的求得有兩種方法：塔弗外插法(Tafel extrapolation)和線性極化法(Linear polarization) 又稱為極化電阻法(polarization resistance)，塔弗外插法在腐蝕電位 $\pm 50\text{mV}$ 區域附近，可得一線性區域，稱為塔弗直線區(Tafel region)，陰極與陽極極化曲線的塔弗直線區切線(β_a 、 β_c)外插交於橫軸，即為腐蝕電流(I_{corr})，可代表腐蝕速率。

然而，大部分的情況並不是如此單純，在腐蝕電位 $\pm 50\text{mV}$ 的極化曲線區域，可能不是線性關係，所以可以使用第二種方法—線性極化法，在低電流時，電壓與電流的對數有塔弗公式的線性關係，而在電流更低時，大約在腐蝕電位 $\pm 10\text{mV}$ 的範圍內，外加電壓與電流密度也會呈線性關係，如圖五，可由下列公式來表示，由此可求得腐蝕電流(I_{corr})。

$$R_p = \frac{\Delta E}{\Delta I} = \frac{\beta_a \cdot \beta_c}{2.3 I_{\text{corr}} (\beta_a + \beta_c)} \quad R_p: \text{極化電阻}$$

β_a : 陽極曲線塔弗斜率

β_c : 陰極曲線塔弗斜率



圖五

三、實驗設備及材料

恆電位儀、五口瓶、參考電極、碳棒、單蕊銅導線、氮氣、AB 型混合 膠、三用電表、化學藥品(NaCl、NH₄OH)、碳鋼片、不鏽鋼片、銅片

四、實驗方法

1. 研磨：將試片研磨至砂紙 #1200 以上。
2. 工作電極的製備：在試片正面刻劃上 1 cm x 1 cm 的區域，試片背面與單蕊銅導線接合，然後在整個試片及銅線表面塗上 AB 膠，只裸露出 1 cm x 1 cm 刻劃的區域，接著使用三用電表測試銅導線與試片之間是否導電。
3. 將參考電極、碳棒、工作電極依序放入五口瓶中，並調整其相對位置，裝入腐蝕液，通氮氣除氧 30 分鐘。
4. 在開始動電位極化測試法之前，先測量試片的開路電位(*o_{cp}*)，並紀錄之，然後設定掃描範圍，掃描速率為 1 mV/s。
5. 將實驗數據繪製成電壓與電流的對數關係圖，求出腐蝕電位(*E_{corr}*)、腐蝕電流(*I_{corr}*)。

五、實驗結果

- 1 紀錄實驗操作程序與相關技巧。
- 2 準確紀錄實驗數據。
- 3 觀察並探討實驗過程中所發生的現象。

六、問題與討論

- 1.何謂腐蝕？腐蝕的型態大致上有哪些？
- 2.下列為碳鋼在 0.5N H₂SO₄ 中的陰極極化數據，請畫出極化曲線圖並決定其極化電阻(Rp)。

Current density(μ m/cm ²)	40	100	160	240	300
Cathodic overvoltage(mv)	1.0	2.5	4.1	6.3	9.0

- 3.比較塔弗外插法與線性極化法的優缺點。
- 4.在腐蝕工程上，用來測量腐蝕速率的方法有哪些？

七、參考文獻

- 1.“電化學”，熊楚強、王月著，文京圖書有限公司
- 2.“腐蝕控制”，鮮祺振著，徐氏基金會
- 3.“腐蝕及其防制”，柯賢文，全華科技圖書有限公司
- 4.“防蝕技術”，劉富雄，全華科技圖書有限公司
5. Denny A.Jones, “Principles And Prevention of Corrosion” 2nd ed. (Prentice-Hall, Inc.1996)

附錄 I

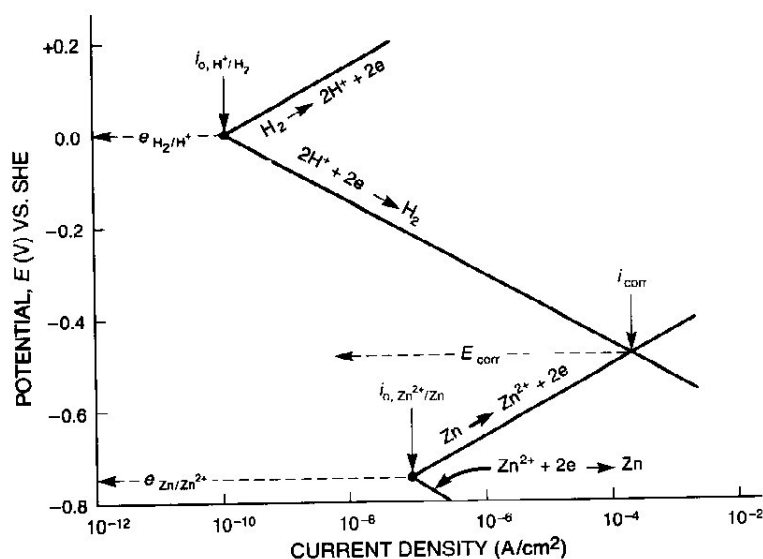
早期對腐蝕現象的解釋均是依據局部電池的觀念，假設金屬表面有無數的陽極和陰極，以腐蝕環境為電解液，金屬本身為電子的通路，完成電流的流動，極化現象則為其阻抗。由於這些

陽極和陰極存在於同一金屬上，在巨觀上必然會有同一電位。因此最近對腐蝕現象多以混合電位的觀念來解釋，但兩者並不衝突。混合電位的觀念是建立在金屬雖有無數的局部小電池，兩極之間雖有電位差，但因電化學反應的極化現象，造成過電壓的效應而處在同一電位，亦即混合電位(mixed potential)。實際上金屬是優良導體，對外只能存在一共同的電位。混合電位的原理是根據下列兩個電化學反應的假設而成立：

- 1.任何電化學反應均可細分為兩個或兩個以上的部份氧化和還原反應。
- 2.在一個電化學反應中，電荷不曾累積在極板上。

第一條表示一個電極可以有多种氧化或還原反應同時進行。第二條則是因為電化學反應的電極不是用來當電容充電，雖然電極表面有雙層電容(double layer capacitance)，但這不屬於電化學反應的法拉第程序，此處不予討論。既然電荷不曾在電極上累積，則陽極上全部的氧化反應必等於陰極上全部的還原反應，亦即陽極電流等於陰極電流。很多腐蝕現象均可借由混合電位原理解釋。

腐蝕進行中的金屬，其腐蝕電位(E_{corr})和腐蝕電流(i_{corr})可以借由混合電位原理求得。以鋅在鹽酸中的腐蝕現象為例說明，鋅的氧化和氫離子的還原(氫氣冒泡)均發生在金屬鋅表面。金屬鋅為一良好導電體，故兩極必有同一電位，即混合電位(mixed potential)或腐蝕電位(corrosion potential)。根據混合電位原理，陽極電流必和陰極電流相等，而陽極電流就是腐蝕電流，假設鋅的腐蝕反應不是很快，則氧化電流或還原電流均不大，此時兩極的反應均可由活性極化支配，電位與電流呈線性關係，適用塔弗公式。陽極和陰極極化曲線的交點電位相等，兩者電流亦相等，因此金屬的腐蝕電位和腐蝕電流(corrosion current)可以很容易的借由圖解獲得。圖五說明鋅在鹽酸中腐蝕的電極動力(電位)曲線，氧化和還原反應曲線均為直線，因為假設只有活性極化發生。由混合電位原理得知陽極電流等於陰極電流，故兩線的交點即為腐蝕電位和腐蝕電流的座標。腐蝕電位(E_{corr})即陰極和陽極的共同電位，亦即混合電位。鋅和氫的平衡電位及其交換電流密度均可由已知的表列查得，如果能求得塔弗斜率(可由氧化還原曲線實驗測知)，則腐蝕電位和腐蝕電流即可以由繪圖求知。可見平衡電位、交換電流和塔弗斜率乃為決定腐蝕電位和腐蝕電流的重要因素。



圖五 9