

漆膜金屬系統之膜下腐蝕型式

林忠成·涂肇嘉

漆膜／金屬系統之腐蝕通常首先在膜下進行，然後在膜脫落後才發生一般性腐蝕，膜下腐蝕大致可分成六型(A)起泡(B)早期生銹(C)快速生銹(D)陽極剝離(E)絲狀腐蝕(F)陰極剝離，以下依序介紹。

(A) 起泡(Blistering)

起泡為漆膜失去保護作用之信號，在起泡位置漆膜失去密著，水及腐蝕產物在此累積。不同環境下造成起泡之因有下列五種機構：

(a)因腫脹使體積膨脹而起泡

所有有機漆膜皆可吸水，一般使用於防蝕之漆膜浸在水中之吸水率大約為0.1~3%，當吸水後，漆膜腫脹產生局部凸起，水即聚集在此。

(b)因氣體夾入膜中或膜內生成氣體而起泡

此可由塗漆時帶入空氣，或溶劑揮發產生空孔(voids)，此空孔並不限於漆膜／金屬界面處，但其存在相當於預先提供腐蝕部位。

(c)電滲透起泡(electroosmotic blistering)

當有電位梯度時，水可透過一片膜或毛細系統，此電位梯度可由流電偶(galvanic couple)供給。

(d)滲透起泡(Osmotic blistering)

推動滲透起泡之力量來自金屬／漆膜界面上之可溶鹽類，如氯化物、硫酸鹽當水滲透到界面後，鹽類溶解形成滲透壓，而推動在膜外之水進入膜到達界面，由水之累積而起泡，雖然水之增加使溶液(可溶鹽)濃度下降，減小滲透壓，但由Heertjes及Meer-Lerk之研究指出：(1)即使膜兩側水的活性相差很小，泡仍可繼續成長，且膜之密著及剛性對水之傳送無顯著影響。

(e)在漆料乾燥成膜期間由於相分離而起泡

此情況發生在漆料配方中含有2種以上溶劑，其中有一為親水性(hydrophilic)溶劑，當親水溶劑揮發至低濃度時(乾燥末期)，由於油水相分離，使乾燥後之膜留下空孔或仍留有少量親水溶劑，水擴散進入空孔或親水溶劑位置而起泡。

上述各情況中，所有的泡皆成水聚集位置，隨後發生腐蝕時，金屬陽離子傾向移至中央， O_2 在泡四周濃度較高，形成中央為陽極周圍為陰極之濃淡電池(Concentration cell)。

(B) 早期生銹(Early Rusting)

此型腐蝕在漆膜乾後與金屬接觸時才發生，且只在高濕度環境中才發生，其外觀呈麻疹銹點。引起早期生銹之條件為(a)薄的乳膠(latex)漆膜(b)基材金屬溫度低(c)高濕度。實驗已發現，鋼活性越大則生銹情況越嚴重；此現象發生在乳膠漆膜，乃因膜形成時乳液中的水蒸發速率減慢，而使可溶於水之鐵鹽浸出漆膜。若乳膠形成膜之期間環境濕度很低，則不發生早期生銹，換言之，早期生銹乃因乳膠完全乾燥前，受環境水份影響產生，欲防止此現象，可在乳膠中加入可溶抑制劑。

(C) 快速生銹(Flash Rusting)

此現象發生在噴砂清理的鋼，塗上水基底漆後(water based primer)，短時間內產生棕色銹點。其因乃砂粒嵌在鋼面上，形成縫隙(crevice)引發鋼材與鋼砂粒之流電電池(galvanic cell)，當鋼面塗以水基底漆時，因水的存在而腐蝕，可溶的腐蝕產物擴散到膜外，再氧化成 Fe^{+3} 留下棕色污點。快速生銹可在鋼噴砂清理後，利用化學清理除去污

染砂粒，再上底漆。

(D) 陽極剝離 (Anodic Undermining)

所謂陽極剝離係指膜之腐蝕剝離乃由陽極反應造成，罅隙腐蝕 (Crevice corrosion) 及流電效應 (galvaniceffect) 為其成因。最顯著的例子就是食品容器中，介於漆膜及鋼基材間之錫的溶解，此反應中，陰極可位於食品成份或錫膜缺陷，露出鐵的位置，漆膜最後因錫溶解而脫落失去保護功用。鋁也易發生此型腐蝕，漆膜 / 鋼系統若外加電位成陽極，也可發生陽極剝離，但無外加電位時，只能發生陰極剝離。

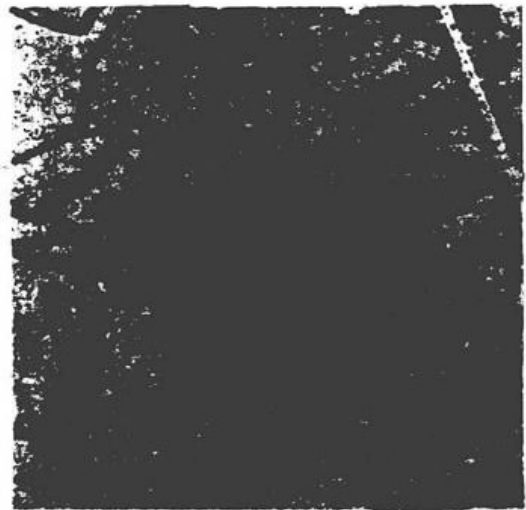
(E) 絲狀腐蝕 (Filiform Corrosion) ⁽²⁾⁽³⁾

絲狀腐蝕之命名緣自其外觀呈線狀，如圖 (1)，此為陽極剝離之特殊型式 (undermining 意義最接近此種型式之腐蝕)，此種腐蝕並不使金屬整個破壞而僅影響外觀。以 Sn, Ag, Au, 磷酸鹽、搪瓷 (enamel) 有機漆塗佈之鋼、鎂、鋁、鋅及鋁箔祇均已發現絲狀腐蝕。有時在未塗漆 (或金屬膜) 的鋼上也發現絲狀腐蝕，此情況則為鋼表上的污染鹽類造成。



Lacquered tin can IX.

圖(1)—(a) Filiform Corrosion



Clear Varnish on steel 10x (85% R.H., 840hrs.)

圖(1)—(b) Filiform Corrosion

絲狀腐蝕大都在高濕度下發生，如表(1)通常在 RH 65 ~ 90 % 間，RH > 90 % 則主要為起泡，但並不保證 65 % 以下就不發生。此型腐蝕與金屬冶金結構無明顯關係，但一般傾向於沿研磨記號及拋光方向生長。(2)

表(1) Effect of humidity on filiform corrosion of enameled steel (2)

Relative humidity%	Appearance
0-65	No corrosion
65-80	Very thin filaments
80-90	Wide corrosion filam
93	Very wide filaments
95	Most blisters, Scattered filiform
100	Blisters

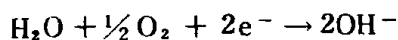
絲狀腐蝕通常起始於高度局部性缺陷，例如：刮傷位置，金屬表面缺陷，或局部高濃度電解液；接著在高濕度下，水及氧擴散進入漆膜 / 金屬界面，當腐蝕發生時，局部條件可能

改變，而造成不同位置氧供應之差異，富氧區成陰極，缺氧區成陽極（濃淡電池），假設最初腐蝕之點成橢圓形，則形成絲狀腐蝕成長之條件。

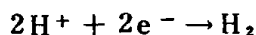
當絲狀物開始成長後，陽極區為頭部，陰極區在頭部四周，介於頭、尾部間。如圖(2)，絲之成長過程可視為一罅隙腐蝕，由於頭部有高濃度金屬離子，如 Fe^{+2} ，因此水藉滲透壓進入頭部、尾部的水亦有移向頭部之傾向，由於腐蝕產物之水解（ $Fe^{+2} \rightarrow Fe(OH)_2$ ）故頭部呈酸性（低 PH 值），陰極區（除一般 O_2 之擴散進入外，還多了側向擴散，故有較多氧）因 O_2 之還原而呈鹼性（高 PH 值）為使電中性， OH^- 擴散到頭部生成 $Fe(OH)_2$ （或 $FeO \cdot nH_2O$ ），再經氧化成 $Fe(OH)_3$ （或 $Fe_2O_3 \cdot nH_2O$ ）而成 V 形沉積，由於水自尾部移向頭部及 $Fe(OH)_3$ 之沉積，使絲狀物繼續生長，猶如自我傳遞之縫隙。至於何以會成絲狀成長，至今仍是一個謎，尚無滿意之解釋，而其防止也尚無滿意的方法，一般採用降低濕度，及低 O_2 ， H_2O 滲透性之塗膜；有時也可考慮使用脆的膜，如此頭部成長時使膜破裂，引入 O_2 而停止生長，（ \because 濃淡電池不存在），但這個不是好辦法。

(F) 陰極剝離 (Cathodic Delamination)

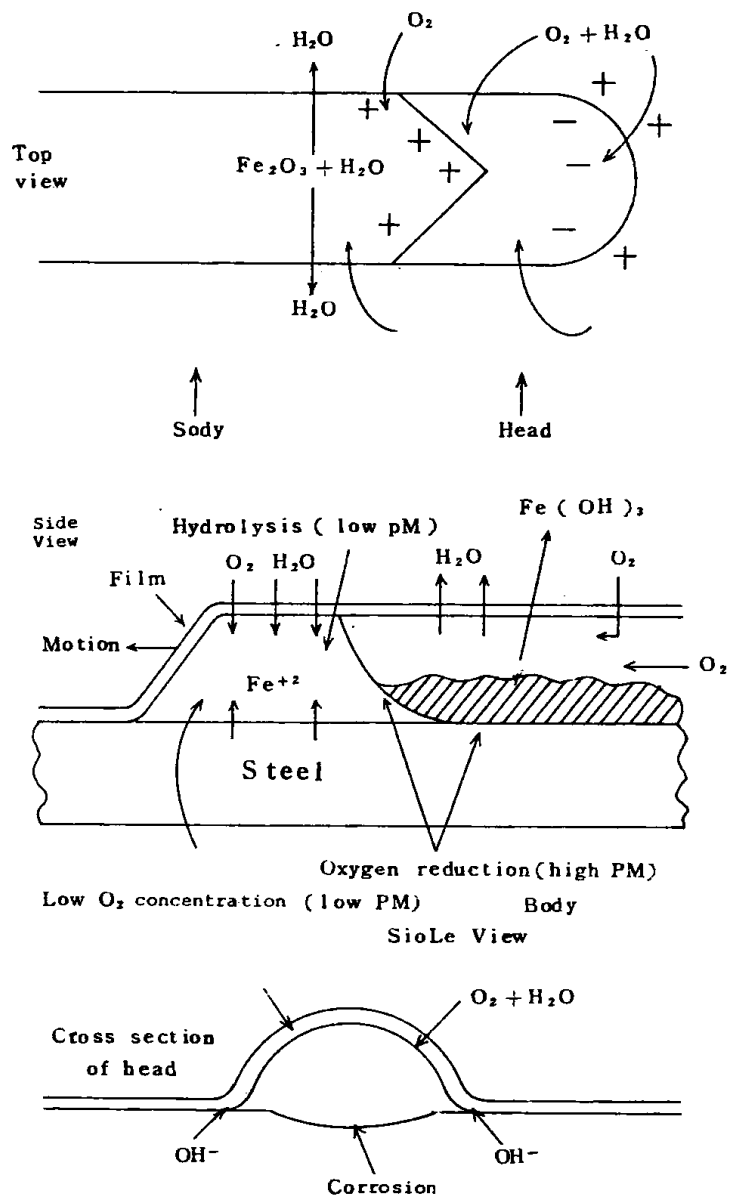
漆膜陰極剝離係因金屬受到陰極防蝕或陰極腐蝕反應造成，當空氣存在時陰極反應為：



若為陰極防蝕造成之剝落，則陰極反應為：



由研究指出陰極反應時，膜下成高鹼性，而 OH^- 為破壞漆膜 / 金屬間結合之主因。膜剝落時，剝離膜前 (delaminating front) 的 PH 值決定於陰極反應速率，膜前形狀， OH^- 擴散到膜前之速率，及緩衝反應（如 OH^- 與氧化物或膜作用），不過仍以陰極反應速率較重要，而膜之脫落，一般認為是膜與金屬間氧化物溶解，而非部分膜溶解。



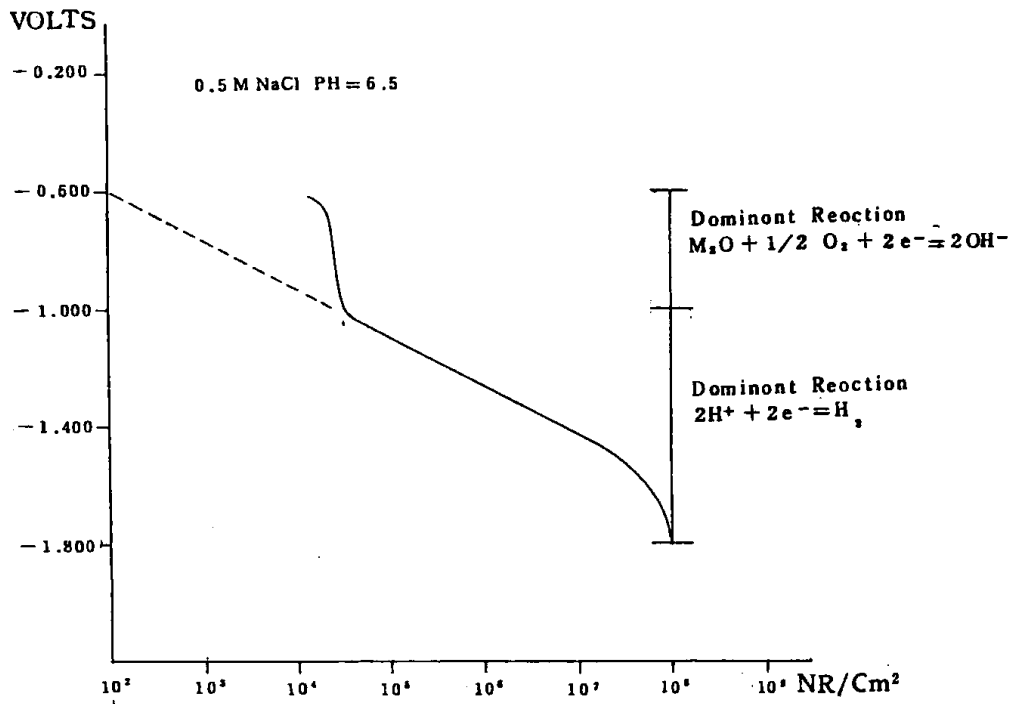
圖(2) Schematic views of filiform filament on iron showing details of differential aeration cell causing attack⁽²⁾⁽³⁾

圖(3)為鋼在充氣 NaCl 溶液中之陰極極化曲線，虛線表示無 O_2 時之陰極反應只為 H_2 之生成，由圖可知：若將鋼陰極防蝕在 $-0.8V$ ，則無 O_2 時， H_2 之生成反應很慢（ $\sim 1mA/cm^2$ ）無可見之膜剝落，若溶液通入空氣，則剝離將變得很快（ $\sim 20mA/cm^2$ ）。通常膜剝落以 O_2 還原反應為主，而可以下列方法防止

- (1) 防止 O_2 及水到達反應部位——增加膜厚，改進膜滲透性。
- (2) 防止電子及陽離子（中和 OH^- 使電中性）到達反應部位——在金屬面上造成低導電性之

氧化膜。

(3)降低表面對陰極反應之觸媒活性—例如加
 Co^{+2} 於 Zn 表面。



圖(3)-- Potentiodynamic polarization curve for steel in aerated 0.5 M NaCl. Dotted line represents the extrapolation of the portion of the polarization curve that represents the hydrogen evolution reaction.

參考資料：

1.L.A. Vnder Meer-Lerk and P.M. Heertjes

J.Oie. Col. Chem. Assoc., 58, 79 (1975)

2.M.G.Fontana and N.d.Greene;

"Corrosion Engineering", McGraw-Hill Book Co; New York (1978) PP44

3.H.H. Uhlig; "Corrosion and Corrosion Control", John Wiley & Son,

H.Leidheiser Jr; Corrosion, 38, 374 (1982)

作者：交通大學機械工程系副教授