

# 金屬製品之大氣腐蝕防護

涂肇嘉

近年來，臺灣由於工業昇級，大量金屬製機器，零件必需在大氣中輸出、輸入、儲存、及操作。為維護我們產品的品質，提高產品的壽命，對金屬製品之大氣腐蝕之暫時防護 (temporarg protection) 已是刻不容緩之重要課題。衡諸世上金屬製造業發達之國家如美、日、英、蘇、德、捷克、瑞典等國對這方面研究所投下之人力、物力，實值得我們警惕、效法。唯需先聲明者，所謂之暫時防護並不意味短時期的防護而言，而是指當不再需要時這些防護可以撤除的防護而言；所以暫時防護的時間可以長達<sup>1</sup>5或20年。

暫時防護的方法可歸納為下列四種：(1)油脂(2)乾燥劑(3)鈍態氣氛(4)腐蝕抑制劑。每種方法有其優缺點，所以也都各有其應用領域。

油脂常被用於短期間輸儲的保護。當不需要時，它可用溶劑或擦拭的方法除去。其優點在於施工簡單(不需特別包裝)且價格低廉，缺點在於它無法長期防護，因為油脂長期存放時會氧化而生成有機酸而造成腐蝕。另外，有些油脂本身對非鐵金屬亦有腐蝕作用，而在冬天時除去油脂也有困難。通常，油脂保護期間從18個月至2年。

## (I) 空氣乾燥法

乾燥劑可以降低密閉容器中的相對濕度至臨界值 (Critical Value, 40~50%) 以下，低於此相對濕度值時，腐蝕速度很慢。通常所見的密閉容器包括聚乙烯包覆者，貨櫃，或密閉的箱子。乾燥劑的種類有矽膠 (Silicagel)，沸石 (Zeolite) 等。由於許多腐蝕性氣體會使臨界值降低，所以在這種情況下，相對濕度須維持在更低值的30~40%。而在長期儲存高張力合金物品時，由於該合金易遭受腐蝕龜裂 (corrosion cracking)，相對濕度能維持在20%左右較安全。

欲長期維持低相對濕度有二個困難，即是：①一般乾燥劑之吸濕量 (moisture capacity) 不超過本身重量的20~25%。②用於密閉的高分子膜之水份滲透性相當高 [在40°C 時有 5-8 g/(m<sup>2</sup>. day)]。目前認為最好的密閉包覆，材料是穩定化的聚乙烯膜，當它和 1kg/m<sup>2</sup> 左右的矽膠共同使用時，機器約可完好保存3年，用高分子膜當密閉材料的其它缺點有：低強度，低抗霜力，缺乏吸附性。雖然有這些缺點，乾燥劑防蝕仍被工業界廣泛採用，特別是在運送途中。

第三種鈍態氣氛法，將鈍態氣體充滿密閉空間，目的在於隔絕機器和水氣及其它造成腐蝕之活性氣體 (O<sub>2</sub>,

SO<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub>) 之接觸。氮氣 (N<sub>2</sub>) 或氦 (He) 氣最常用，雖然此法非常有效，但它對氣體要求徹底的乾燥 (至露點為 -55°C) 同時氧氣 (O<sub>2</sub>) 也要除得相當乾淨。更甚者，必須保持小量的過壓 (~10<sup>4</sup> Pa)，如此儲存的容器需特別設計。

上述的乾燥劑和鈍態氣氛法有一嚴重缺點：即由於在乾燥氣氛中機器中之非金屬物質會因老化而減低壽命。有鑒於此，一種很有希望的混用揮發性抑制劑和乾燥劑的方法已被發展出來。在此情況下，由於抑制劑的出現使得機器可在更高相對濕度下貯存。

(II) 用抑制劑及添加抑制劑之高分子被覆來保護金屬，抑制劑可分成兩種 (1)接觸性抑制劑 (contact inhibitor) (2)揮發性抑制劑 (volatile inhibitor)。

前者直接施工於物件的表面，後者係經揮發後落在物件的表面，因此可達到一些不易接近的空隙和裂縫裏 (揮發性抑制劑之蒸氣壓大小約 10<sup>-2</sup>~10<sup>-7</sup>mm Hg)。

使用揮發性抑制劑有下列四個優點：(1)使物件可在任何濕度下貯存而不需乾燥空氣(2)不會使非金屬物質加速老化(3)可省略抑制劑的定期更新(4)施用技術簡單，它唯一的缺點是貯存場所必須絕對密封，否則抑制劑容易逃逸而縮短保護期限。當使用接觸性抑制劑時，要考慮的只是保護作為抑制劑載體的紙張不破損。所以對於簡單形狀的物件，以選用接觸性抑制劑較佳。

至目前為止已知的防止大氣腐蝕，之方法有下列幾種：

- (1)從水溶液或有機溶劑中加抑制劑於物件表面。
- (2)從飽和著抑制劑蒸氣的空氣中昇華抑制劑至物件表面。
- (3)以孕含腐蝕抑制劑之高分子膜塗覆於金屬表面。
- (4)以含抑制劑之紙張包裹物件。
- (5)放置含有抑制劑之多孔質載體於一密閉空間內。

抑制劑有專用於鐵類金屬者，亦有鐵類與非鐵類均適用者。

### a. 鐵類金屬合金抑制劑

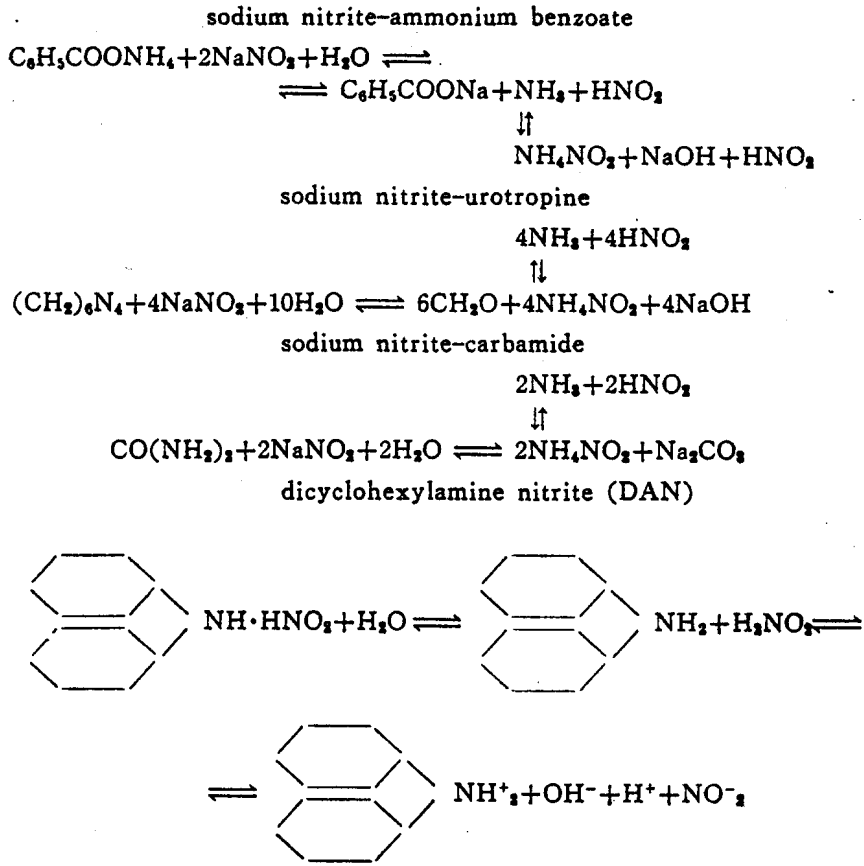
若分析各不同國家使用之鐵類合金之揮發性抑制劑很容易發現它們都含有亞硝酸鈉 (Sodium Nitrite) 或其它含亞硝酸離子之化合物，典型的揮發性抑制劑如：(1)亞硝酸鈉+urotropine (2)亞硝酸鈉+carbamide (3)亞硝酸鈉+sodium or ammonium benzoate (4)dicyclohexylamine nitrite (DAN)。典型的接觸性抑制劑如：(1)

亞硝酸鈉之水溶液(2)亞硝酸鈉之黏稠液。

在蘇聯，最常用的化合物是 nitrite-urotropine 的混合物，而它們是被浸含在包裝紙內。在美國、西德、捷克、瑞典則主要用含亞硝酸鈉，Carbamide 及 sodium or ammonium benzoate 的混合物，美國研究者特別推薦一很有效的鐵類合金之揮發性腐蝕抑制劑—— DAN ( $C_{12}H_{24}N_2O_4$ )。

亞硝酸鈉混合物之反應機構如下：當包着特件之浸含抑制劑的紙張被潤濕時，混合物之鹽類產生水解放出有保護作用的氮至大氣中。另成，氮亦套住由鹽類水解生成的亞硝酸 ( $HNO_2$ ) 而為主要的鈍化劑。譬如 DAN，研究指出它是以分子狀態揮發，藉附着在金屬表面產生的水解作用放出亞硝酸離子。

一些亞硝酸鈉基混合物之反應式如下：



揮發性抑制劑之保護效果受包裝材料的影響很大（因水份及氣體穿透各種包裝材料之能力不同），這可由下列不同之鋼鐵包裝材料內置 DAN 氣相抑制劑所能達到的保護期限（月數）上看出：

- 牛皮紙 (Kraft Paper).....3- 15
- 硬柏紙 (Cardboard).....9- 14
- 携蠟牛皮紙 (Waxed Kraft Paper) .....24- 54
- 塑膠皮 (Plastic Sheet).....60-120
- 金屬薄膜紙 (Metal Foil on Paper).....90-120

所以抑制劑的蒸氣壓愈大，對物件包裝材料阻擋性質的要求愈高。經驗顯示，最恰當的抑制劑蒸氣壓是在  $1.3 \times 10^{-2} - 1.3 \times 10^{-4} Pa$  (或  $10^{-4} - 10^{-6} mm Hg$ ) 的範圍。DAN 的蒸氣壓約在  $1.3 \times 10^{-3} Pa$  (約  $10^{-5} mmHg$ )。

另一種方法為以水或酒精溶液包圍抑制劑。例如鋼製容器，高壓圓筒等可以含抑制劑之溶液包圍住，並被

$80^\circ C$  之熱空氣所加熱；然後，其內部覆以很細緻的結晶態抑制劑膜，如此物件可保護到超過10年的時間而不需再做保護。由於抑制劑的揮發性，所以覆蓋上去的抑制劑膜不必是連續的。

另一方法為通熱空氣於含粉狀抑制劑之匣子。當飽和着抑制劑的熱空氣和較冷的物件接觸時，會在物件表面覆上一層很薄的抑制劑。通常，空氣自吸嘴經電熱器加熱至  $60-70^\circ C$  (使用 cyclohexylamine carbonate 時) 或  $140-170^\circ C$  (使用 DAN 時)，壓力至少  $0.3 MPa$ ，速度隨物件長度而定，原則上和物件長度相等（如物件長  $5m$ ，則  $V=5m/sec$ ）。若長度超過  $20m$ ，空氣供應量不受限制，若超過  $40m$ ，空氣可由兩邊吹入。作業完工時期可從物件內部表面出現一層薄的抑制劑結晶來判斷。通常此抑制劑層後不必除去，若為了某些原因需除去時，可用熱空氣吹除或用水洗去，這種保護方法廣泛使用於發電廠

之設備，如：蒸氣鍋爐，廢氣加熱器，管路、空氣缸、熱交換氣、壓縮機、及泵等。

鐵類金屬亦可有效的利用接觸性抑制劑（特別是亞硝酸鈉）來防蝕。對鋼件可用25%亞硝酸鈉溶液，對鑄鐵可用40%之溶液，物件可先浸在65~85°C的溶液中，再取出用在10~15%亞硝酸鈉溶液浸漬過的紙張包裝。在貯存期間水份在物件表面凝結，覆於其上的亞硝酸鈉結晶變成濃溶液而有助於鈍化鋼之表面。爲了中和可能存在空中的酸份，它可能和水份一起落在物件表面而造成更嚴重之腐蝕，建議添加0.3~0.6%碳酸鈉於亞硝酸鈉溶液中。

使用亞硝酸鈉溶液有一缺點：在乾燥季節裏，亞硝酸鈉結晶易碎裂，而當水汽凝結時，試片表面會產生局部亞硝酸鈉濃度缺乏區；由於亞硝酸鈉是一陽極抑制劑，當濃度低於某界限值時會造成局部腐蝕。爲解決這個缺點，一種粘性鈍化劑被開發成功。此粘性劑不會乾燥也不會被任何相對濕度的大氣稀釋：它的成份爲把甘油 (glycerin) 和 ethoxycellulose 加入亞硝酸鈉水溶液中。甘油之作用在於維持大氣濕度與在物件表面電解質層之平衡，使它永保潮濕，而 ethoxycellulose 之作用在於增加溶液之粘度。此後，更好的一種粘性鈍化劑被製造出來，它的成份是：xylite [ $\text{CH}_2\text{OH}(\text{CHOH})_3\text{CH}_2\text{OH}$ ] 和 sodium carboxymethylcellulose (Na CMC) 和表面潤濕活性劑加入於亞硝酸鈉水溶液。

#### b. 鐵類及非鐵類金屬抑制劑

欲同時保護鐵類與非鐵類金屬是一個很大的問題，因很難找到能同時保護多種金屬的化合物。到目前爲止，所知唯一能鈍化各種金屬的化合物乃是鉻酸，但鉻酸有毒且不揮發，在蘇俄曾經嘗試成功一些揮發性化合物 ( $P=10^{-6}\sim 10^{-7}\text{mmHg}$ )，能同時抑制多種金屬之腐蝕，這類化合物屬於 nitro- 及 dinitrobenzoate 類，通常最困難保護的金屬有 Mg, Zn 及 Cd。但若將 Mg 氧化及將

Zn, Cd 酪酸鹽處理，則 aminonitrobenzoate 可以提供很好的保護。工業上的測試更證實 aminonitrobenzoate 能同時保護衆多鐵類及非鐵類金屬而不危害非金屬物質。

除了上述之 aminonitrobenzoate 之外，最近學者更熱衷於研究其它多用途抑制劑，其中較有希望的是 aromatic oxynitro 化合物及 naphthalene 系列化合物。另外，也有人嘗試用酪酸做成的醚類 (ether) 做多用途揮發性抑制劑，但由於其不穩定性，結果證明不適用於長期保護 Levin 等人報導過成功使用 cyclohexylamine 及 dicyclohexyl amine chromate 做非金屬的大氣腐蝕抑制劑的例子。這些抑制劑被直接塗在金屬上或浸含於包裝物品的紙上。由於這類化合物蒸氣壓很低，用浸含紙包裝的效果並不很好，所以它們應該歸類於接觸性抑制劑。

還有一種英人 Cotton 提出的銅類金屬的抑制劑 benzotriazole  $\text{C}_6\text{H}_3\text{N}_3$ 。它的原理是此化合物與銅生成不溶性複合物 (complex)，此抑制劑已以浸含紙包裹的方式，在銅合金的貯運上使用了好幾年。

一些低分子量 amine 之衍生物也是很有效的多用途的抑制劑已被合成，而以 IFKHAN 商標問世。它最大的特徵爲能保護多種金屬外，還能保護從未能用揮發性抑制劑保護過的鎂合金。而它的高度揮發性 ( $\sim 0.1\text{ mm Hg}$ )，更使它能應用在保護大而結構複雜的物件（尤其是有很多死角間隙的），它通常是以浸含紙（外包阻擋層）或以多孔吸附劑吸附抑制劑使用。它也可以用飽和抑制劑之空氣通過物件而沉積一層抑制劑膜於物件上。另一種多用途抑制劑 sodium benzoate 具有在物件表面擴散之特點，所以它能保護一些不直接和保護紙接觸的表面。

本文取材自 "Corrosion Inhibitors" by I. L. Rozenfeld, McBraw-Hill, New York (1981)

作者：任職交通大學機械系副教授。