

銹蝕面的止銹塗料

陳文源

一序 言：

人類開始使用鐵已約4000年，目前鐵在現代社會，繼續其莫大之貢獻，這是鐵資源多量存在於地球上，尤其強韌之富於加工性使然，但談到鐵馬上會連想到銹，因它最大缺點為極易生銹，由於生銹喪失了製品的商品價值，或失掉其信賴性，其使用之機能性或強度之降低，壽命之縮短有時影響危及人的生命，鋼材1%變成銹，即其強度減少5-10%，若兩面的厚度同時有5%變成銹，此鋼材即無法使用。

現在全球使用於船舶、橋樑、建築物、車輛、機械設備等工業上所用的金屬材料，鋼鐵佔了95%，可惜這樣有用的鐵，根據Dr. H. H. Uhlig方式（依材料的生產、製造方面，根據腐蝕損失是GNP的4%來算）計算，每年有2億美金之腐蝕損失。

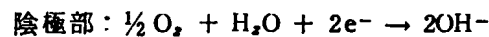
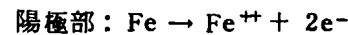
我國全部鋼鐵原料依賴進口，由省資源、省能源方面來看，必要抑制此龐大損失為最少，並導入有效的利用才是。

防銹技術有塗裝、內襯、電鍍、金屬熔射，化成處理、包覆、電氣防銹等各種方法。唯塗裝方法，不拘形狀，複雜，大小較簡便又廉價即可施工，得具防銹效果之塗膜，普遍廣泛受採用，到現在。近年來，塗料與塗裝的進步發展顯著，可得優異性能防銹效果。惟塗料、塗裝技術之發展於新建設或維護補修塗裝，期待得完全之塗膜性能，必須以高度之表面處理為條件。

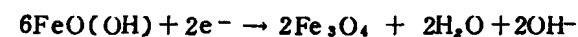
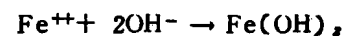
近年來，隨著船舶、海洋構造物、鋼橋、工場設施等，鋼結構物之大型化，針對這些大型構造物的塗裝技術與工程及成本都有不同的困難存在，尤其表面處理，常碰到因構造物種類與形狀而施工不良，以致無法得到完全的防銹效果，其解決之對策考慮到工程，設備除銹作業的合理化，省力化，或其他方法。希望對表面處理無法徹底，或因難的鋼構造物，有防銹效果的塗裝出現。

二銹的成因及其性質

鋼鐵表面為不同的微觀組織之集合體。與水、海水等其他電解質溶液接觸，鋼材表面即形成無數的電化學的局部電池，產生下列反應：



鐵如上式於電解質溶液中溶離，接著經下式之反應過程而變成不溶性銹：



銹的主要構成份為上式之FeOOH與Fe₃O₄而依支配的環境（PH、溫度、濕度、空氣量、污染性氣體量，反覆不停之乾濕作用）生成之FeOOH與Fe₃O₄之相對比例亦不同。

有SO₂污染的工業地區，生成的銹Fe₃O₄較少，有氯化物的海岸地域，生成的銹Fe₃O₄，即較多又污染較少的森林地帶即FeOOH較多，在自然環境下，鋼材的腐蝕為電化學反應，氣溫對反應速度（腐蝕速度）之影響很大，通常溫度上升10℃反應速度即增加二倍，因而腐蝕速度隨溫度上升而顯著的加速，相對濕度70%開始，水層厚於1μm時腐蝕速度最大。

在土氣中鋼材的腐蝕受二氧化硫氣體，海塩粒子的影響極大，二氧化硫氣體於銹面上，氯化而變硫酸，使腐蝕的進行越快。

硫酸根因電化反應集中底部，以此為中心，逐漸促進了腐蝕，以致形成孔蝕，這種銹蝕中之硫酸根不易受雨或水洗程度而脫落，故表面處理除銹不完全，無法達成完全除銹為此原因，海岸附近為強腐蝕環境，因NaCl為主要成份的海塩粒子會多量飛來，故強風或大波浪的環境下其飛下量越多，若離海岸越遠的內陸地帶，海塩粒子常急速降低，腐蝕量亦隨而減少。

海塩粒子所以會促進鋼材腐蝕係因Cl⁻離子破壞了生銹缺陷部與海塩粒子的潮解性，引起水份的凝縮與高氧氣濃度的海水飛濺，其乾濕情形反覆不停引起銹蝕的還原及再氧化反應促進所致，濱海環境不僅腐蝕快速且生成β-

※中華民國防蝕工程學會理事長

※柏林股份有限公司總經理

FeOOH，其結晶構造中，含有氫離子膨多的防蝕，因此一旦開始腐蝕鋼材表面被覆層的銹蝕覆被，故除銹會很困難。

鋼材的腐蝕形態有各種分類，以塗裝鋼材的腐蝕情形，從塗膜最弱的部份下開始，逐漸擴大，通常從外觀可分為膨脹銹蝕、絲狀銹、裂銹、點銹等形態。

生銹尖端部為陽極，局部電位差不超過 0.3 mv，平均為 0.2mv，因有這電位差生銹尖端部鐵離子化而溶解，再經氧化進行為絲銹，這生銹機構可說明了因環境不同而有不同腐蝕現象發生，生成的銹為微細粒子的凝集體為含氫氧化鐵的 α -r-FeOOH, β -FeOOH 或 Magnetite 氧化鐵混合物，為微細龜裂更有結晶構造物的銹，外層為 FeOOH，內層為 Fe₃O₄者較多，對如此複雜形成不同種類的銹蝕除銹不完全的塗裝，使塗膜付着力受阻，早期降低塗膜的防銹力。

三、銹蝕面止銹與轉化銹原則

通常被塗物，若能除銹前處理，達到 SSPC-SP5 或 SP6 表面粗糙度為 20 μ - 80 μ 是最理想，再使用無機鋅底漆是最理想的防銹塗料。

但往往一些被塗物因構造上、環境上、設備上或工程上無法採用噴砂除銹或酸洗除銹時，只有採用權宜的銹面上的止銹，或轉化銹塗料來達成止銹防銹目的，銹面止銹塗料的出發點為利用銹當塗料的顏料，使不安定的銹層變成安定緻密的化學物。或以優異的濕潤力與強力的脫水性，水置換作用，排除銹蝕內部的濕氣或空氣，使銹蝕轉變成安定之 Fe₃O₄ 或螯合物 (Chelate Compound) 與銹蝕反應生成螯化鐵，使銹蝕安定而停止再繼續銹蝕，甚而形成一道強韌的高分子被膜阻止外來的水或氧等之侵入，提高其防蝕力。

四、銹蝕面用塗料的基本性能系統

銹蝕面用塗裝被塗物除生銹的裸鐵材外，經再表面調整的鐵材或既塗裝的被塗物之再表面處理不充分，有油塗膜，銹蝕等殘留時，亦即裸鐵材，油塗膜，銹蝕三種共存可能性的表面上直接塗裝時，必須具備下列條件才可：

① 與裸鐵素材的附着力優異。

② 有優異的銹蝕抑制性。

③ 對銹蝕有浸透濕潤性。

④ 把銹蝕固定化，且要使它安定化，而且韌性與硬度都大。

⑤ 浸透銹蝕後與鐵材表面要有優異附着性。

⑥ 塗裝於銹蝕面後，不會再生銹，亦即有優異的防銹性。

⑦ 上塗塗裝時不產生浮腫現象 (lejting)

⑧ 與上塗塗料之附着性優異。

⑨ 與舊塗膜之附着力優異。

⑩ 可完全遮斷外來物質之入侵，達到防蝕目的。

五、銹蝕面塗料的機能別種類

① 浸透固定型：

馬令化魚油中添加濕潤浸透性良好的界面活性劑，再添加鉛系顏料，銹蝕與展色劑的脂肪酸反應變成脂肪酸鐵安定化而固定，鉛顏料於銹蝕面上產生陽極之分極作用，使表面安定化。

② 包覆型：

磷苯二甲酸樹脂或環氧樹脂等油變性樹脂或低分子量之乾性油或半乾性油，容易浸透入銹蝕內再有茶酸、金屬塩等乾燥劑存在下，空氣中氧氣與油中之二重結合部份形成過氧化物，更因過氧化物之分解產生之自由基 (radical) 之重合反應，生成高分子膜來包覆銹蝕，使它得以止銹作用。

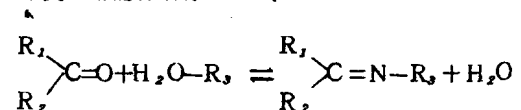
又另有油之撥水性達成防蝕性。

③ 脫水型：

銹蝕由 α -r-Fe₂O₃ · H₂O 及 Fe₂O₃ 等構成者為大部份，把銹蝕中之水份以化學作用除掉，再進一步固定化之脫水型。脫水型者以 Ketimine 與 isocyanate 來達成脫水目的者為主。

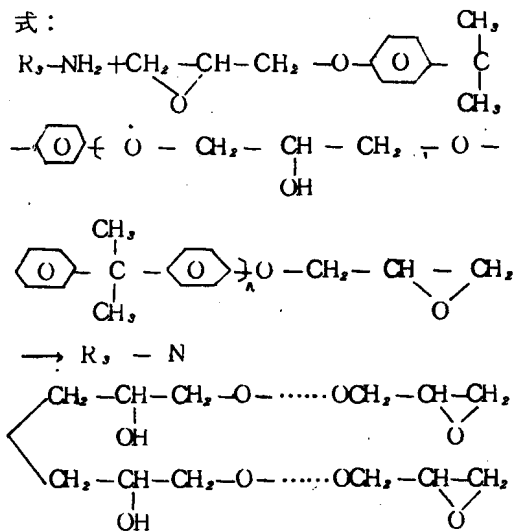
(1) Ketimine 脫水型

由一級胺 (>C = NH) 與酮之脫水反應容易生成，Ketimine 於水存在下迅速分解為一級胺與酮如下式：



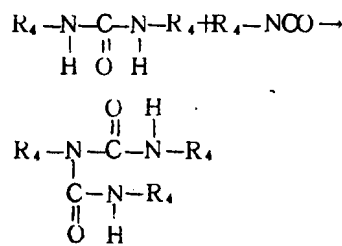
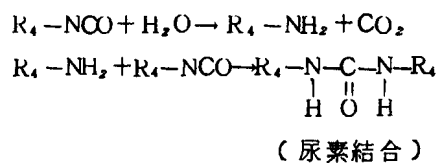
Ketimine 與銹蝕中之水分反應生成之一級胺為硬化劑，環氧樹脂為主劑，使環氧

樹脂與胺產生胺架橋反應，即得銹蝕之固定化，另一方面形成銹蝕塗膜，這是由於胺之配位與鐵成螯形化合物(Chelate compound)使銹蝕安定化，其反應如下式：



(2) isocyanate 脫水型

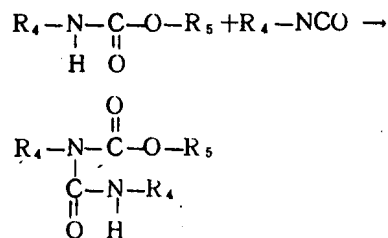
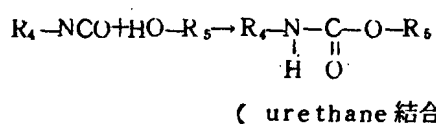
※ isocyanate 之代表物為濕氣硬化型 polyurethane 樹脂，與水反應生成尿素結合，Bullet 結合而硬化如下式：



(Bullet 結合)

不僅銹蝕中之水分與 isocyanate 反應，於脫水反應時亦生成與銹蝕之結合作用。isocyanate 與 Epoxy polyol 樹脂、polyester polyol 樹脂或其他 polyol 樹脂反應生成 urethane 結合與 Allophanate 結合而硬化。

這些結合化合物的伸展性，強度等機械物性與防蝕性都優異，其分子式如下：

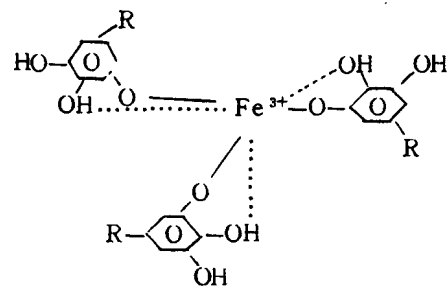


(allophanate 結合)

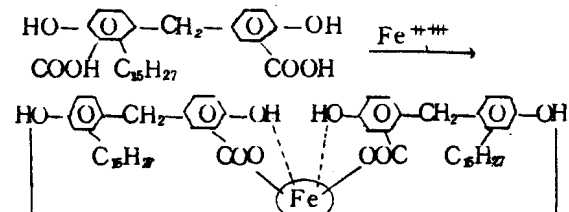
④ 螯化化合物型(Chelating Compound) 轉化型

銹蝕是一種反應活性錯體，例如 $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ ，銹蝕本體中之配位因子(H_2O)很容易迅速被其他配位因子置換。例如，配位因子為 CN 時八面體構造之錯體形成 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{-3}$ 是一種配位因子置換反應，緩慢的反應不活性錯體。

樹脂骨格中亦有導入酚性 OH 基或磷酸基的螯化樹脂(Chelating Resin)因銹蝕的螯化安定並發揮其防蝕性。例如，單寧酸或 cashew 原油成分中之 Anacardic acid 與乙醛縮合樹脂與銹蝕反應生成螯化合物得安定之含金屬高分子塗膜。單寧酸與鐵銹蝕結合構造如下：

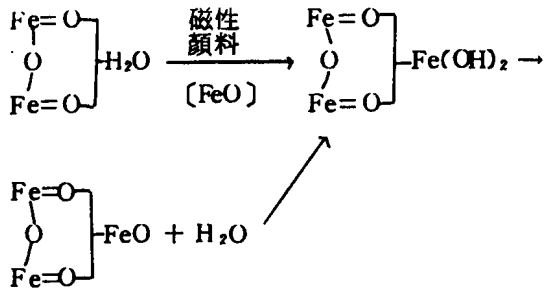


Cashew Chilate 與鐵離子之反應如下：



⑤ 磁鐵(Magnetite)轉化型

把銹蝕以強磁性之肥粒鐵(Ferrite)轉化為安定之磁鐵(Magnetite)使銹蝕層緻密化於物理的化學的都安定的防蝕塗膜。這種防蝕轉化為 Magnetite，這種銹蝕轉化為 Magnetite 方法，有化學的還原處理方法與吳斯田鐵(Wustite)，下式為 Wustite 的轉化為 Magnetite 之反應式：



六、各種銹蝕止銹轉化技術的評價：

①對銹蝕面之浸透性：

樹脂浸透銹蝕面，固定了銹蝕，再而浸透到鋼材表面發揮其附著力機能是重要的。

樹脂分子量越小，硬化速度越慢，其浸透性是優異的。

②防蝕性：

環氧樹脂分子量越大，防蝕性越好，若是 urethane 樹脂與 Epoxy 樹脂，配合的二液硬化型樹脂即 urethane 樹脂配合量少者，防蝕性較好。

③塗膜之發泡性：

銹蝕等含有之水分與 isocyanate 反應產生二氧化碳，使塗膜產生獨立氣泡，影響發泡的主要原因為硬化速度與塗裝粘度，因此，粘度越低，塗膜中之氣泡越少，又硬化速度要適當，才不會發生氣泡。

④與上塗塗料之附著力：

二液硬化型樹脂於銹蝕面，浸透硬化者，銹蝕面內部硬化速度緩慢，上塗時易發生浮腫現象，故銹蝕表面與內部的硬化速度一定要平衡，才得良好之上塗附著力。

七、結 論：

鋼鐵構造物，大形化而不管新建設、重塗或維護補修塗裝前處理的除銹作業存在著各種障礙，多無法如此期待的完美。這情形下，若能得到簡單的表面前處理而得良好耐久性的塗料即對塗裝工程之合理化、省力化，提高生產力，有效地利用資源等，都是相當有益的。

為的要適用這種銹蝕面止銹塗料需總合的檢討，構造物的表面狀態、形狀、環境或前處理程度、工期、成本等各種條件，針對各種環境下所生成之不同銹蝕試驗適用的止銹塗料是迫切需要的。