

短期性防銹之腐蝕防治

薛少俊*

工業技術研究院工業材料研究所副研究員副研究員

摘要

本文的主要目的為利用重量變化法來測定水、酸、鹼溶液對防銹劑塗裝片侵蝕的情況，並沿用Crank所建立的模式來比較多種防銹劑的性能。依實驗結果，以環氧柏油系列防銹劑之抗蝕效果為最佳。

壹、前言

工業用金屬和金屬物件，尤其是鐵和鋼鐵材質在運送及儲存時必須抗大氣腐蝕。使用短期性防銹劑(Rust Preventive)來達到防銹目的，其價格低廉。有關短期性防銹劑之材質必須符合數種要求：對於被塗裝金屬具有化學鈍性，能擴散整個金屬面形成薄膜而抑制腐蝕，無毒性，易於移除〔2〕。

傳統的短期性防銹劑基於其本身性質〔1〕，有油脂性、油性、溶劑性三種型式。其中溶劑性防銹劑可區分成數種保護膜型態：

1. 乾瀝青型(Dry asphaltic)。
2. 乾樹脂型(Dry, clear resin)。
3. 乾臘型(Dry wax)。
4. 油脂型(Grease)。
5. 油性型(Oil)。

前三項可適用於大氣環境。

就短期性防銹劑塗裝系列之理想測試法，把處理過之試片曝露於遭遇的環境中。很不幸地，時間因素無法使此步

驟實際，需要仰賴多種加速試驗(Accelerated test)。加速試驗之抉擇必須緊繫着付諸之環境，舉例來說，耐候試驗(Weatherometer test)〔5〕可用於評估防銹劑預定戶外曝露之防蝕性。若可能的話，數據能考慮至少來自兩種不同的加速試驗；要將多種環境影響變數從理論解析得一理論模式很難，多由實驗數據中推算一實驗模式(Empirical model)來作為短期性腐蝕防治之依據。

本文利用數種溶劑型防銹劑，而且採用重量變化來測定水、酸、鹼、鹽溶液之侵蝕情況，依循Crank〔4〕所提的理論作一系列實驗來比較防銹劑之準繩，以作為短期性腐蝕防治之依據。

貳、理論基礎

腐蝕液體以滲透作用(Permeation)侵蝕防銹塗裝試片，其理論計算步驟如下：

步驟1：假設：

- (1) 溫度和壓力為固定值。
- (2) 無化學反應。
- (3) 濃度分佈為時間函數。
- (4) 穩定狀態，擴散係數D為常數。
- (5) 擴散作用在x方向。

步驟2：流動表示方式：

$$N = -D \frac{\partial c}{\partial x} \quad (1)$$

步驟3：質量平衡：

$$\frac{\partial N}{\partial t} + V \cdot N = R = 0 \quad (2)$$

式(2)代入式(1), 得

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad (2a)$$

步驟 4 :

$$\text{起始條件; } c(x, 0) = C_0 \quad (3)$$

$$\text{邊界條件: } \frac{\partial c}{\partial x}(0, t) = 0 \quad (4)$$

$$c(L, t) = C_L \quad (5)$$

令 $\theta = XT$, 則

$$XT' = X''T \text{ 及 } X''/X = T'/DT \quad (6)$$

每側必須為常數 $-\lambda^2$, 則

$$X'' + \lambda^2 X = 0, T' + \lambda^2 DT = 0 \quad (7)$$

$$\text{由式(2a)得 } X = A_1 \cos \lambda x + B_1 \sin \lambda x$$

$$T = C_1 e^{-\lambda^2 Dt} \quad (8)$$

偏微分方程式可解為

$$c(x, t) = XT = c_1 e^{-\lambda^2 Dt} (A_1 \cos \lambda x + B_1 \sin \lambda x) = e^{-\lambda^2 Dt} (A \cos \lambda x + B \sin \lambda x) \quad (9)$$

$$\because \frac{\partial c}{\partial x}(0, t) = 0$$

令 $B = 0$, 由式(5)得 $A \cos \lambda L = 0$

$$\therefore \lambda = (2n+1)\pi/2L, n=0, 1, \dots, \infty \quad (11)$$

$$\therefore \theta = \sum_{n=0}^{\infty} A_n \exp\left\{\frac{-(2n+1)^2 \pi^2}{4} \frac{Dt}{L^2}\right\} \cos\left\{\frac{(2n+1)\pi}{2} \frac{x}{L}\right\} \quad (12)$$

起始條件: $\theta(x, 0) = \theta_1 = C - C_0$ (13)

代入式(9), 得

$$\theta_1 = \sum_{n=1, \text{odd}}^{\infty} A_n \cos \frac{(2n+1)\pi}{2} \frac{x}{L} \quad (14)$$

應用 Fourier 分析, 得

$$A_n = \frac{(-1)^n}{(2n+1)\pi} \frac{4}{\pi} \theta_1 \quad (15)$$

$$\therefore \frac{\theta}{\theta_0} = \frac{C_L - C_0}{C_L - C_0} = \frac{4}{\pi} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n}{2n+1}$$

防蝕工程七十七年六月第二卷第二期

$$\exp\left\{\frac{-(2n+1)^2 \pi^2}{4} \frac{Dt}{L^2}\right\} \cos \frac{(2n+1)\pi}{2} \frac{x}{L} \quad (16)$$

式(16)用於描述濃度分佈視為時間的函數。

令 平均濃度 \bar{c} 為

$$\bar{c} = \frac{1}{L} \int_0^L c dx \quad (17)$$

由式(16), 得

$$\frac{C - C_0}{\bar{C} - C_0} = \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)^2} \exp\left\{\frac{-(2n+1)^2 \pi^2}{4} \frac{Dt}{L^2}\right\} \quad (18)$$

令 $q(t) = \bar{C} - C$, $Q = \bar{C} - C_0$

$$\text{得 } \frac{q(t)}{Q} = 1 - \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)^2} \exp\left\{\frac{-(2n+1)^2 \pi^2}{4} \frac{Dt}{L^2}\right\} \quad (19)$$

其中 $q(t)$ 為時間 t 時之重量變化, Q 為飽和重量變化。此式 Crank [4] 謂之遞減吸着關係曲線 (Reduced sorption relationship curve), 藉 $q(t)/Q$ 對 t/L^2 圖取之。吸收之液體擴散至金屬底材界面, 時間以 $Dt/L^2 = 0.06$ 表示 [3], 其濃度分佈對時間關係見圖 1。

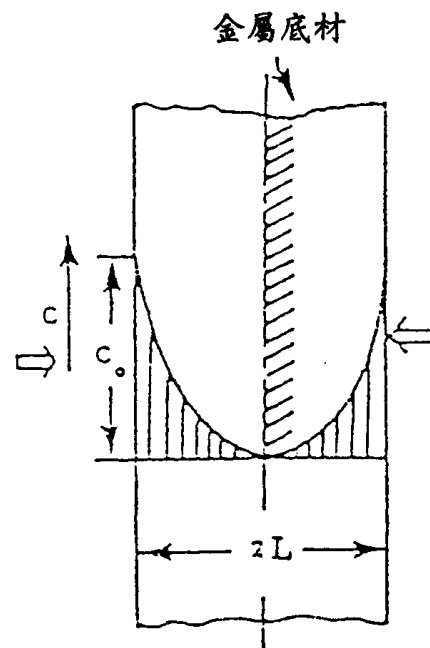


圖 1 液體擴散之濃度分佈圖

叁、實驗材料、裝置及方法

此實驗所使用的防銹劑來自各廠商的樣品，其性質如表 1 所示。

一、實驗材料

表 1 防銹劑的性質

樣品號碼	樣品名稱	化學系列	厚度 (μm)	符號	備註
1.	TYTHEN	樹脂	6.0	○	
2.	SUNNY 421	樹脂	10.5	△	
3.	FINA 5	樹脂	23.0	□	
4.	CAL TEX	鹼性磺酸鹽	18.0	⊙	
5.	BECHEM	鹼性磺酸鹽	22.5	□	
6.	SUNNY 328	鹼性磺酸鹽	24.0	△	
7.	BS	鹼性磺酸鹽	25.0	⊞	
8.	HO VGHTO 342	鹼性磺酸鹽	26.0	◊	
9.	HO VGHTO N 344	環氧柏油	12.0	●	
10.	NO X X-145	環氧柏油	13.0	■	
11.	ENSIGN 395	環氧柏油	14.0	▲	

二、實驗裝置及方法

整個實驗在恆溫槽實施，溫度維持在 $23 \pm 1^\circ\text{C}$ 如圖 2 所示。試片為噴砂碳鋼片，大小為 $80 \times 50 \times 0.9 \text{ mm}$ (厚度為 0.9 mm)，浸漬防銹劑後，靜置通風處一個月使之完全硬化，在試片一面沿對角線用刀片劃叉痕，再將四端封臘，避免由此腐蝕。所有實驗試片置於預定溶液 (H_2O , $10\% \text{ Vol. CH}_3\text{COOH}$, $10\% \text{ Vol. NaCl}$, $10\% \text{ wt. NaOH}$) 之燒杯內，然後放入恆溫槽試驗。

防銹劑塗裝性能以重量變化測定法評估，重量變化與浸漬時間的關係為擴散過程，通常擴散過程分成三個階段 [3]，見圖 3，此圖為對數一對數座標

肆、結果與討論

一、耐濕潤性— H_2O

由圖 4 可知，所有防銹劑在水中擴散情形均屬於 Fick 理想擴散過程，而防蝕效果為環氧柏油 $>$ 鹼性磺酸鹽 $>$ 樹脂，其重量變化對浸漬時間關係之斜率分別是 $1/5$, $1/3$, $1/2$ ，可見金屬於潮濕環境下短期防銹以環氧柏油系列防銹劑最為適合。

二、耐酸性— $10 \text{ Vol. } \% \text{ CH}_3\text{COOH}$

經浸漬實驗結果，所有防銹劑在 100 小時內完全脫除。可見在高酸性工業污染環境下，使用短期性防銹劑作金屬防銹處理較不適宜。其擴散情形亦屬於 Fick 理想擴散過程，有關重量變化

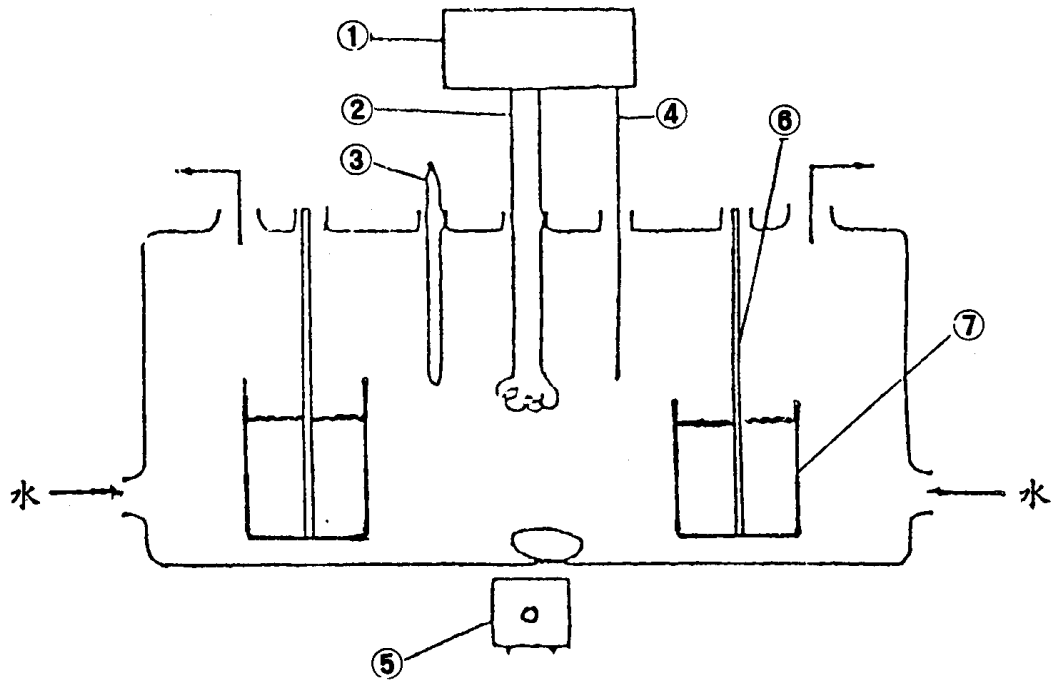


圖 2 實驗裝置流程圖①固定溫度裝置。②加熱器。③溫度計。
④溫度感應器。⑤磁性攪拌子。⑥試片。
⑦燒杯。

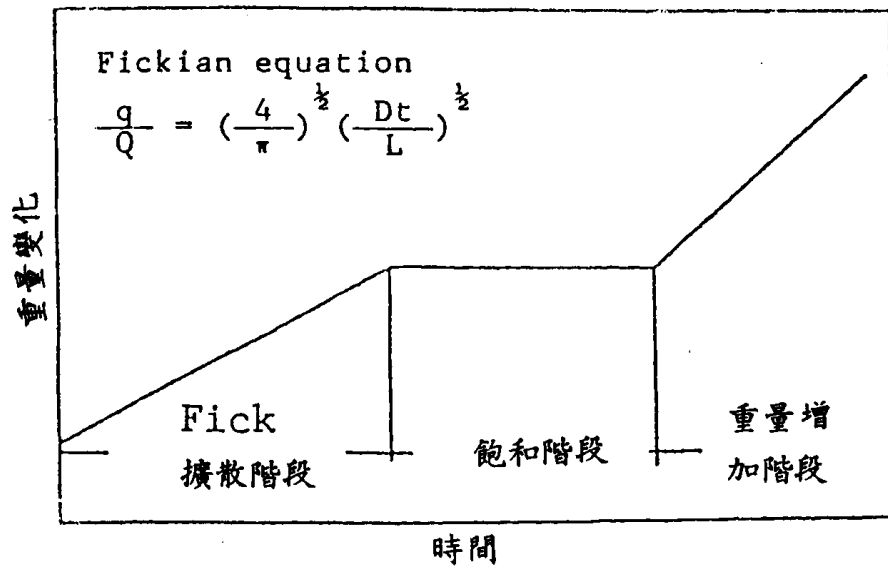


圖 3 重量變化與浸漬時間的關係

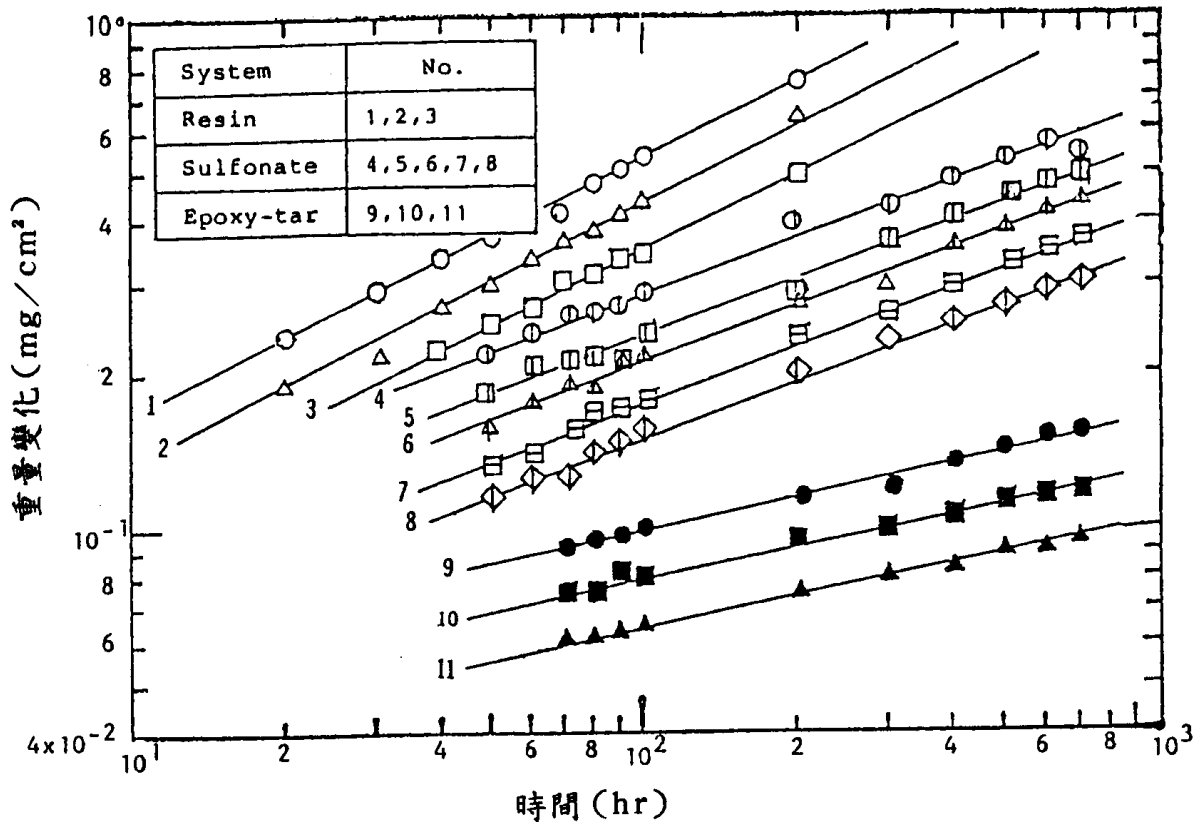


圖 4 H₂O 溶液中重量變化與浸漬時間的關係

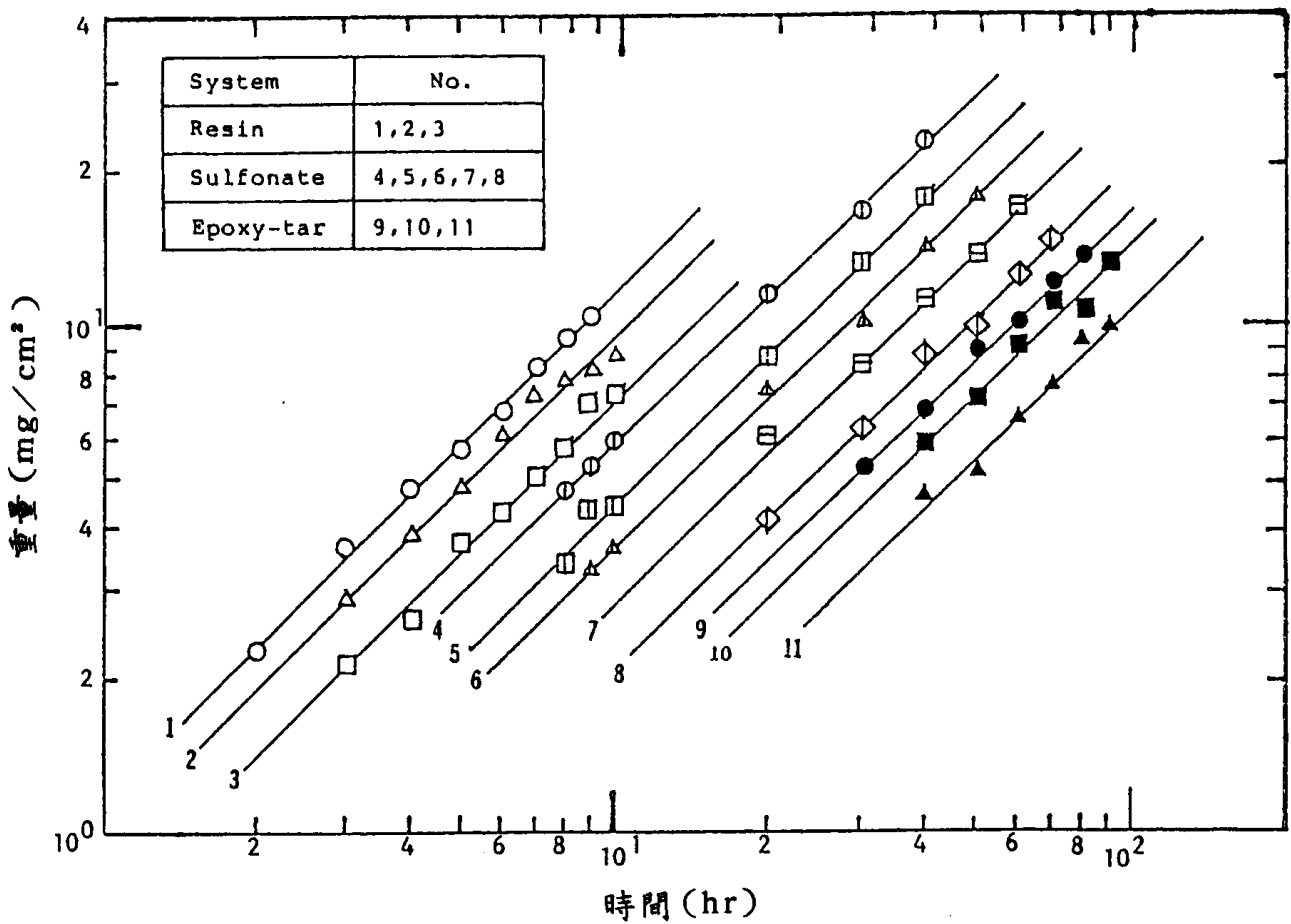


圖 5 10 % Vol. CH₃COOH 溶液中重量變化與浸漬時間的關係

對浸漬時間關係之斜率為 1，見圖 5，其防蝕效果仍是環氧柏油 > 鹼性磺酸鹽 > 樹脂。

三、耐鹼性—10 wt. % NaOH

由圖 6 知，環氧柏油系列防腐劑不失為高鹼性工業污染環境下之最佳短期防蝕被覆材料，其重量變化對浸漬時間關係幾乎不變，而鹼性磺酸鹽和樹脂系列防銹劑分別在 100，200 小時內即脫除，兩者擴散情形均屬於 Fick 理想擴散過程，斜率為 1。

期防蝕被覆材料，其重量變化對浸漬時間關係幾乎不變，而鹼性磺酸鹽和樹脂系列防銹劑分別在 100，200 小時內即脫除，兩者擴散情形均屬於 Fick 理想擴散過程，斜率為 1。

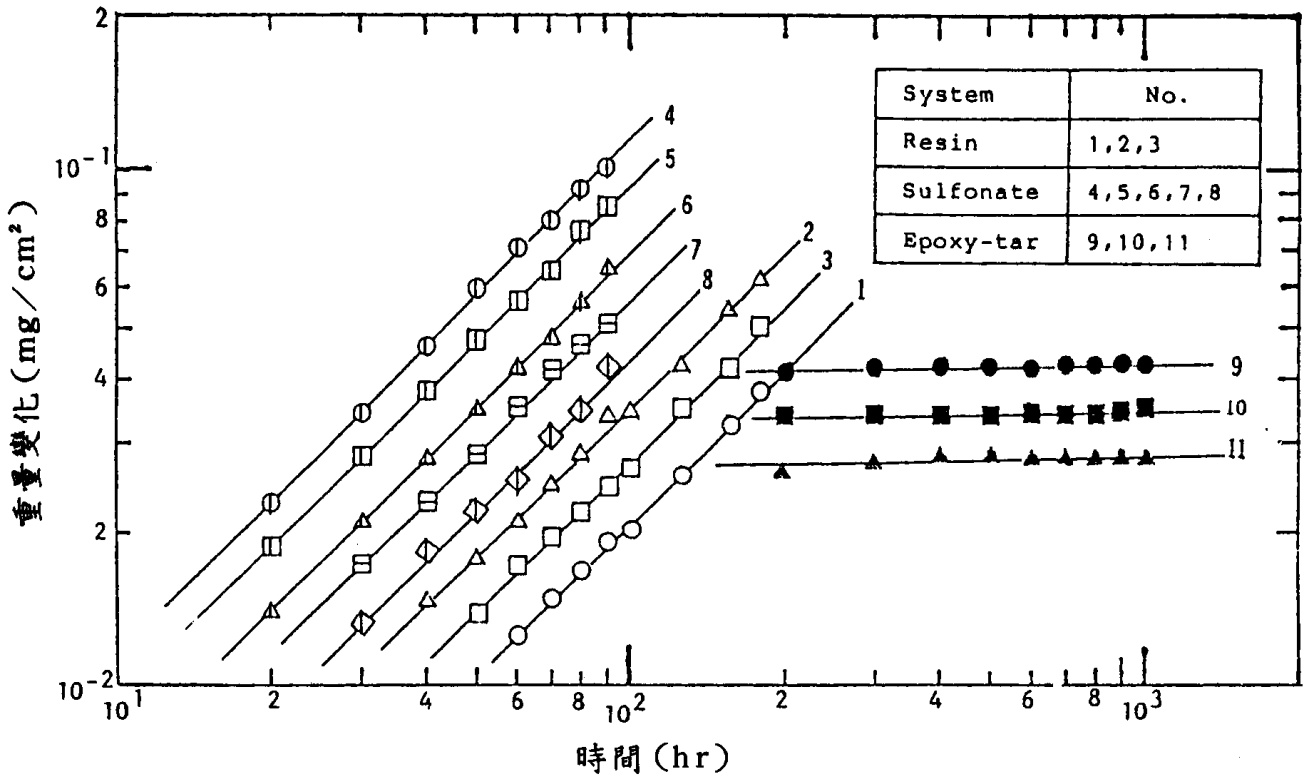


圖 6 10 % wt. NaOH 溶液中重量變化與浸漬時間的關係

四、耐鹽性—10 Vol % NaCl

在鹽性環境中，對防銹劑擴散情況，屬於包括 Fick 擴散、飽和和重量增加三個階段之完全擴散過程，如圖 7 所

示。初期先行起泡、剝離達至飽和，緊接銹蝕量增加附着於金屬表面。有關防銹劑抗鹽性效果為環氧柏油 > 樹脂 > 鹼性磺酸鹽。

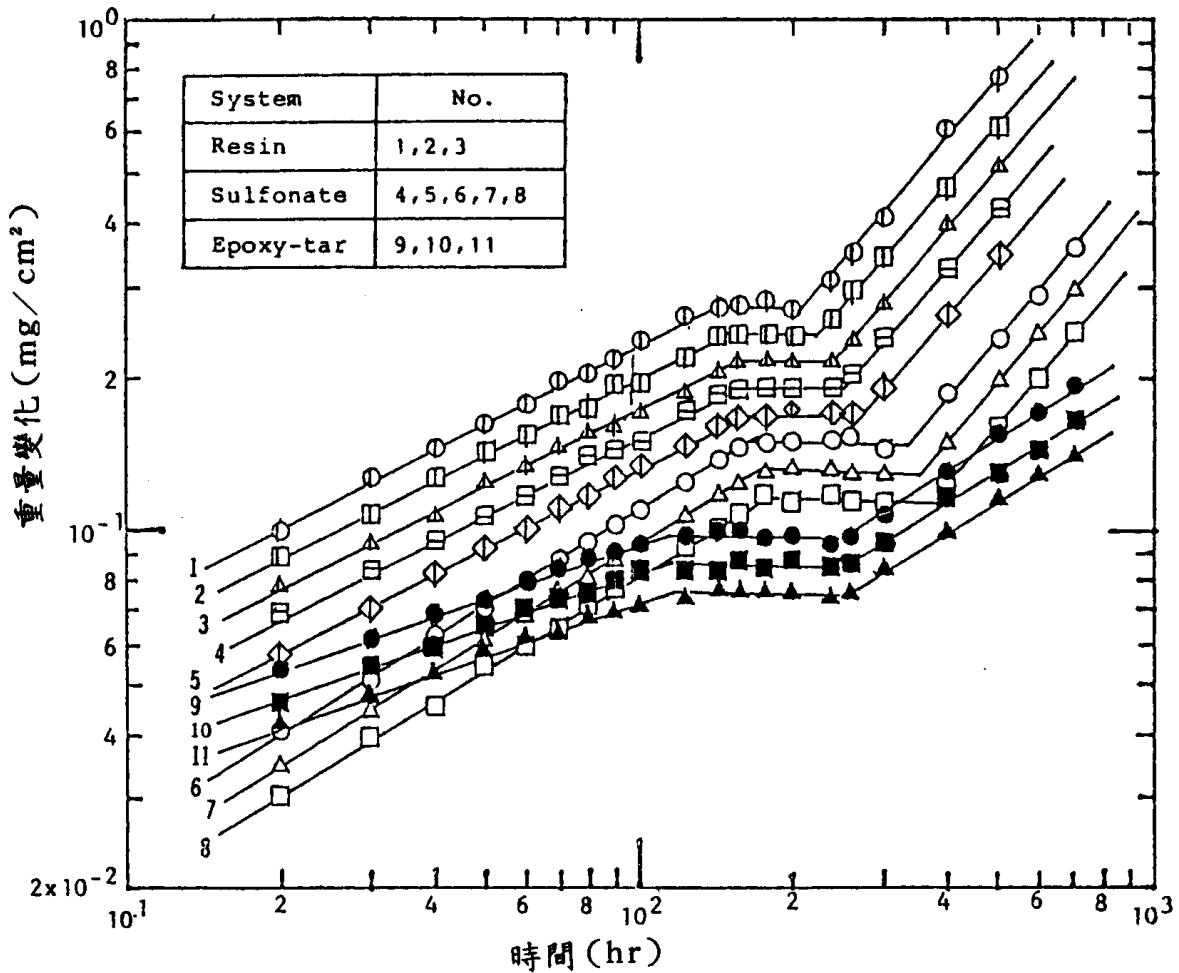


圖7 10% Vol. NaCl 溶液中重量變化與浸漬時間的關係

五、塗層厚度之影響

塗層厚度對抗蝕效果有所影響，見圖4、5、6、7。較厚塗層之抗蝕效果較佳，而較薄塗層則較差。但在鹼性環境下稍有例外，以樹脂系列防銹劑為例，塗層厚度為6.0 μm 之抗蝕效果却最佳，如圖6所示。

伍、結論

一、在各種浸漬溶液中，防銹劑之抗蝕效果如右表表2

表2 防銹劑之抗蝕效果

防銹劑系列	防濕潤性	耐酸性	耐鹼性	耐鹽性
樹脂	1	0	1	3
鹼性磺酸鹽	2	0	0	2
環氧柏油	4	0	5	4

註1：浸漬時間為100小時。

註2：符號表示：0表示完全移除

1表示部份移除

2表示破裂

3表示起泡

4表示變色

由表2可知，除酸性情況下，環氧柏油為最佳短期性防銹系列，欲使其具有耐酸效果，可考慮添加酸性抑制劑。

二、實驗結果符合由重量變化、浸漬時間和塗層厚度所衍導的關係式如下：

$$\frac{q(t)}{Q} = 1 - (8/\pi^2) \sum_{n=0}^{\infty} 1/(2n+1)^2 \exp\{-(2n+1)^2 \pi^2 Dt/L^2\} \quad (10)$$

三、在相同防銹劑系列中，絕大部份塗層厚度較厚者，其抗蝕效果較佳，而在鹼性情況下稍有例外，值得進一步探討。

陸、符號說明

- C：塗裝中液體之本體濃度。
 [kg mol / m³]
- C₀：x = 0 時之濃度。
 [kg mol / m³]
- C_L：x = L 時之濃度。
 [kg mol / m³]
- D：擴散係數。
 [m² / S]
- J：每單位截面積之傳送速率。
 [kg mol / m²]
- L：塗層厚度。
 [m]
- N：每單位時間流量。
 [mol / m² · s]
- Q：平衡重量改變。
 [kg / m²]
- q(t)：t 時之重量改變。
 [kg / m²]
- R：反應產率
 [mol / m² · s]
- t：時間。
 [s]
- x：垂直截面之測定距離。
 [m]

柒、參考文獻

1. Knaack, D. F., Brooks, D. "Inhibitors for temporary protection" E. F., Houghton Co.
2. Mohan, V., Degaleesan, T.

E., Chennakesavan, B., Chandrasekaran, K: Chem. Petroleum. J., 9(2), P.23, (1978).

3. Okuda, S. "Recent development of corrosion control by organic coatings and problems". Proceeding of Chem. Eng of the World (1986).
4. Crank, J. "The Mathematics of Diffusion" The Clarendon Press, Oxford (1957).
5. "Accelerated Weathering (Enclosed Arc Apparatus)" ASTM Method No. D 822.