

磷酸塩處理及塗漆鋼材之銹蝕機構

魏豐義* 論述

一、前言

一般冷軋鋼片遇水則易生銹，而隔絕水的方法則除了塗油之外，尚有磷酸塩處理及塗漆，其一方面可防水，另一方面則有裝飾作用。磷酸塩處理之目的在於作為油漆和鐵的界面，一則與底材結合，一則提供塗漆所需之良好均勻粗糙度，增進油漆的吸附和黏附，如此增加防水之滲透。如：汽車鋼片之塗漆，一般即先經磷酸塩皮膜處理。另外有些鋼構物，如：橋樑等，其塗漆即不經磷酸塩處理，而以直接噴砂後塗漆，因此生銹形態不同，如圖1所示⁽¹⁾，所以以下即依此分成兩部份來探討生銹機構和鋼材的關係。

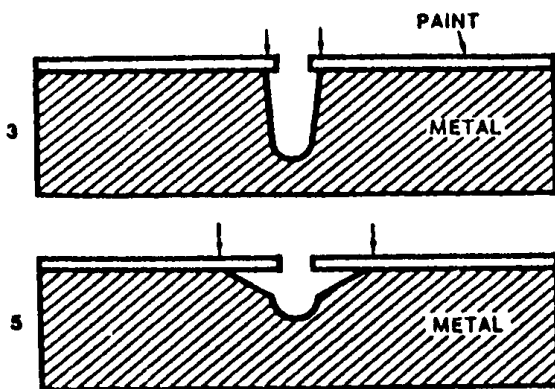


圖1 上漆之鋼材的橫截面顯示由於陽極溶解反應產生之破壞形態和程度，1. 噴砂或酸洗再上漆，2. 先經磷酸鋅皮膜處理，3. 先經磷酸鐵處理者⁽¹⁾

二、本文

2.1 磷酸塩皮膜處理後之銹蝕機構

磷酸塩皮膜處理主要是生成 $Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ (Hopetite) 和 $Zn_2Fe(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ (Phosphophyllite)

兩種結晶物，其間之比例決定了磷酸塩膜的保護能力，此稱為 Phosphophyllite 比，

$$P/P+H = \frac{\text{Phosphophyllite (100) x-ray 強度}}{\text{Phosphophyllite (100) x-ray 強度} + \text{Hopetite (020) x-ray 強度}}$$

由圖2可知 $Zn_2Fe(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ (Phosphophyllite) 含量愈高，抗 Scab corrosion 的能力愈好⁽²⁾。而鋼材表面氧化膜之厚薄、缺陷密度、Texture 和內部氧化物 (Internal oxide)，則與磷酸塩皮膜之組成及成核密度有關，如圖4~6所示^(3,4)。成核密度愈高，抗蝕性能愈好。冷軋軋延條件造成可還原性表面氧化膜多少決定了磷酸塩成核密度，此還原性氧化膜愈薄，成核密度愈高，這與磷酸塩生成過程有關。磷酸塩浴一般含有 H_3PO_4 ， $Me(H_2PO_4)_2$ 和促進劑 (Accelerator)，此促進劑為金屬 (Me) 塩類，鈉鹽或氨，浴中的 PH 值控制在 1.8~3.2。

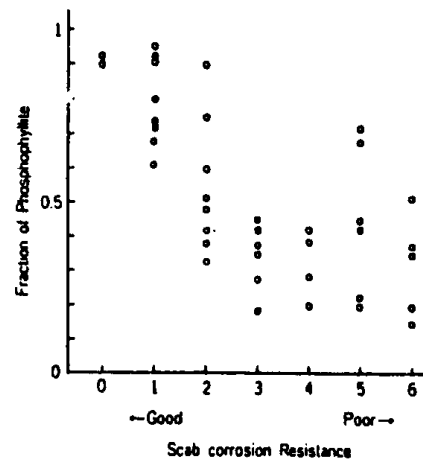


圖2 Phosphophyllite 比例和抗 Scab corrosion 的關係⁽²⁾

* 中國鋼鐵公司鋼鋁研究發展處

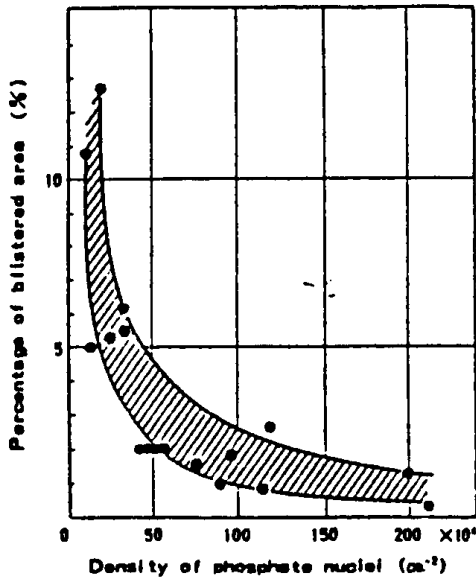


圖 3 腐蝕阻抗和磷酸塩成核密度的關係⁽³⁾

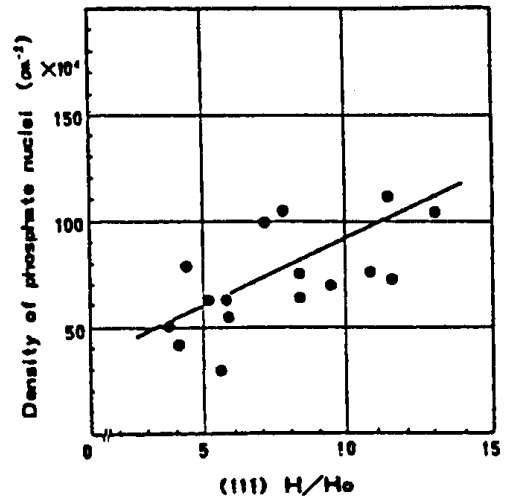


圖 6 (111) H/Ho 和磷酸塩成核密度之關係⁽³⁾

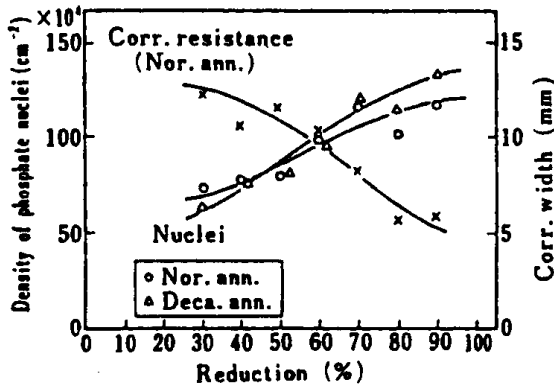


圖 4 冷軋裁減量對磷酸塩成核和腐蝕阻抗的影響⁽⁴⁾

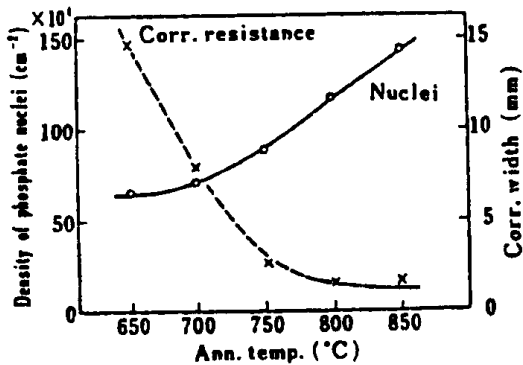
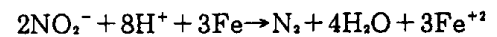
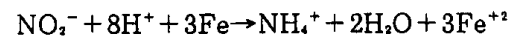
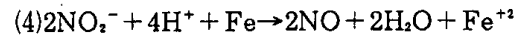
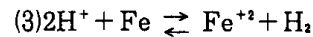
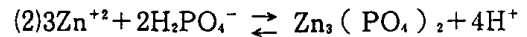
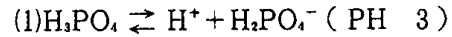
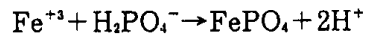


圖 5 退火溫度對磷酸塩成核密度和腐蝕阻抗的效應⁽⁴⁾

其反應大致可分為下列幾式



由 (3) 和 (4) 式所產生之 Fe^{+2} 與 Zn^{+2} 和 H_2PO_4^- 會生成 $\text{Zn}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ，部份 Fe^{+2} 會被氧化成 Fe^{+3} ，而產生下列反應，



此亦會生成 $\text{Zn}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 。而 Fe^{+3} 之生成與冷軋鋼片表面曝露之 Fe 的多少有關，換言之，如果冷軋鋼片表面愈易生銹，則生成之磷酸塩皮膜愈緻密，生成 Phosphohyllite 量愈多，所以冷軋生產之裁減量（軋延率）、退火溫度和合金元素，如：Mn, P 等有關，其關係分別示於圖 4~6^(3,4) 軋延率愈大，磷酸塩成核密度愈高；退火溫度愈高，亦有同樣的現象，此乃因晶粒愈大，生成之可還原性氧化鐵膜愈薄（圖 7），曝露 Fe 之機會也就愈大，所以愈易生銹，磷酸塩成核密度愈高；但是此氧化鐵膜厚度太薄時，含碳層厚度會提高，相對造成磷酸塩成核不易；相反的，若氧化鐵膜過厚，還原時間過長亦不

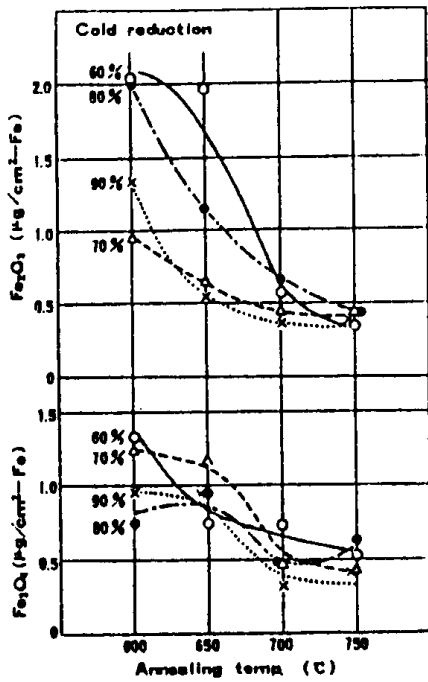


圖 7 製程條件對鋁脫氧鋼上生成氧化膜狀況之效應⁽⁶⁾

利於成核，一般在160 Å時較為有利，此與評估方法有關，如圖 8 所示⁽⁶⁾。另外裁減率愈大，〔111〕Texture 現象愈明顯，成核密度也會愈高，如圖 6 所示⁽³⁾。至於元素在表面的偏析和濃化亦有很大的影響，當然此現象和元素含量、冷軋量及退火條件有關。圖 9 為含磷鋼片在退火時產生的濃化現象⁽⁷⁾；圖10為 Mn 之表面濃化，其生成之 MnO 會破壞氧化鐵膜，成為成核的位置，因此成核時間隨 Mn 的增加而降低圖11⁽⁷⁾。但磷則有相反的效應，因磷生成之表面濃化會使得 Fe 溶解更為困難。另外鋼片表面含破量增加，經磷酸鹽處理後，表面受破膜的阻隔，無法與 Fe 作用生成 $Zn_2Fe(PO_4) \cdot 4H_2O$ 之晶核，產生的磷酸鹽皮膜會不均，以致塗漆後很快就會破裂，如圖12所示⁽⁵⁾。造成破裂的原因可能為漆和皮膜間之應力不均，且在沒皮膜的地方會產生腐蝕所致。圖13顯示漆膜易透水而與底材直接產生銹蝕反應⁽⁸⁾， $Fe \rightarrow Fe^{+2} + 2e^-$ 和 $O_2 + 2H_2O + 4e^- \rightarrow 4OH^-$ 。當蝕孔內逐漸被銹覆蓋時， OH^- 被隔絕在磷酸鋅膜和漆膜附近，此 OH^- 在含 NaCl 之環境中可產生 $pH > 12$ 之溶液，此強鹼液一則可溶解部份之磷酸鋅膜，一則可使漆膜之

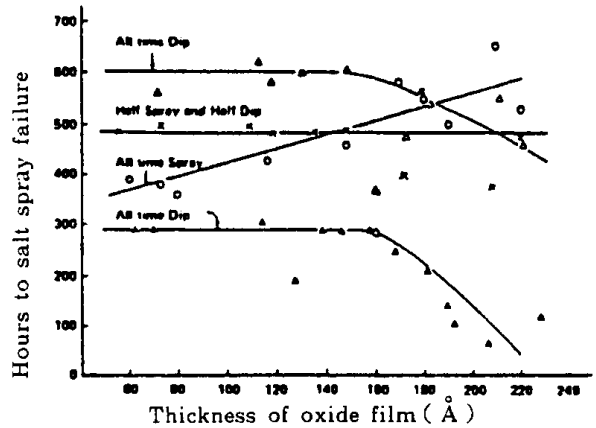


圖 8 上漆鋼片經鹽水噴霧產生腐蝕破壞之時間和鋼片原有之氧化膜厚度之關係⁽⁶⁾
 (△：浸入塗上之漆膜厚度為20 µm；×：一半噴灑，一半浸泡塗上之漆膜厚度為20 µm；○：噴灑上之漆膜厚度為20 µm；▲：浸泡塗上之漆膜厚度為10 µm)

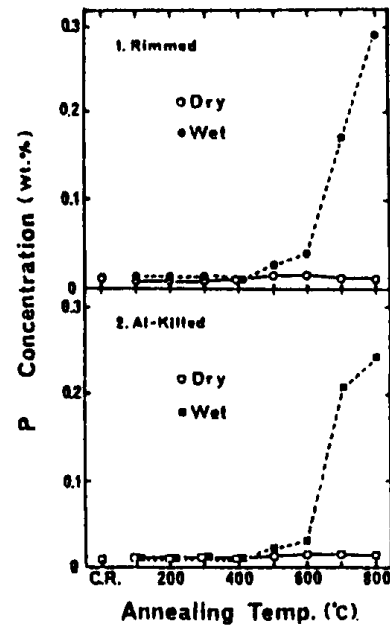


圖 9 退火溫度對鋼片表面之磷濃度偏析的效應⁽⁷⁾
 (氣氛為10% H_2 +90% N_2 ，Dry 和 Wet 之露點分別為 $< -30^\circ C$ 和 $\sim 10^\circ C$)

樹脂皂化，吸附鍵因皂化而被破壞，此時漆膜會逐漸脫離剝落，再發生進一步之腐蝕。所以磷酸鹽皮膜除可增進漆膜黏附外，亦作為陰極反應之阻隔膜，因此冷軋鋼片做塗漆處理時，要特別注意表面積碳的問題。

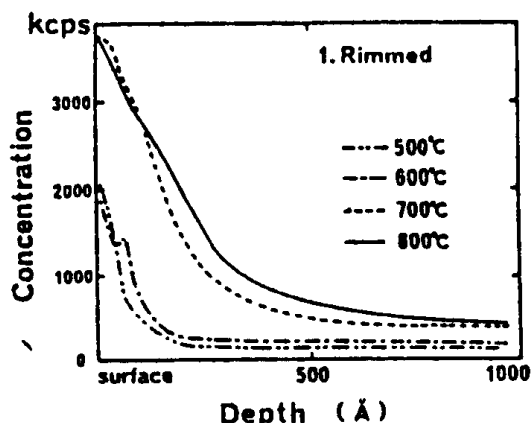


圖10 錳濃度在鋼片表面深度上的變化⁽⁷⁾ (氣氛：100%Ar, 露點：<-30°C)

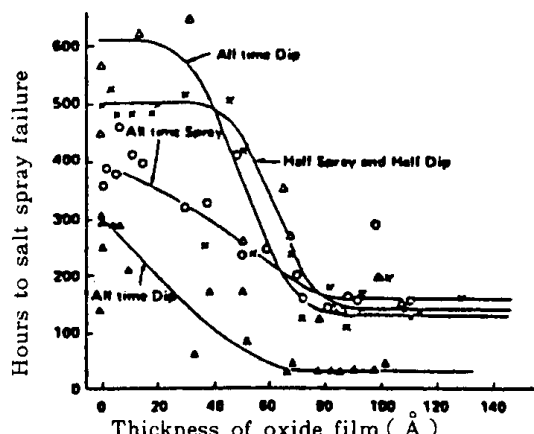


圖12 上漆鋼片經鹽水噴霧產生腐蝕破壞之時間和鋼片上存有之含破膜厚度之關係⁽⁶⁾ (△, ×, ○, ▲之區別和圖8者同)

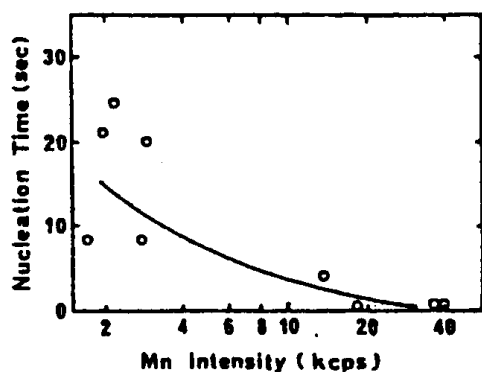


圖11 磷酸鹽成核之時間和離表面深度為50Å之錳強度之關係⁽⁷⁾

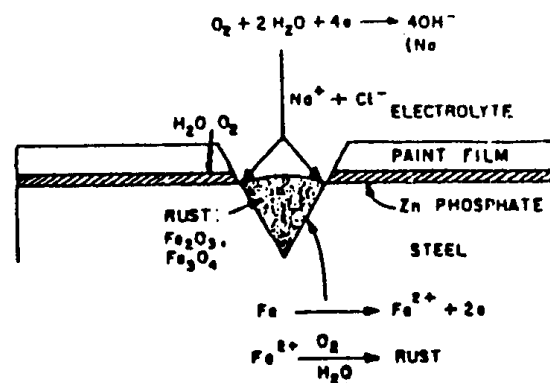


圖13 在漆膜上之刮痕或漆膜破裂處鋼材腐蝕之示意圖⁽⁶⁾

2.2 噴砂上漆後之銹蝕

一般結構用鋼板均未經磷酸鹽皮膜處理，而直接噴砂即塗漆；另亦有直接塗覆在冷軋鋼片者，此時漆膜就與鋼片表面之氧化膜接觸，其一般具有良好的還原性。基本上，有機塗膜是作為一種腐蝕反應的障礙物，但其本身仍具有不同程度的透水性，如表1所示⁽⁹⁾，所以若水和氧滲透到底材表面時，其表面的氧化物就會被還原，釋放出 Fe²⁺ 和 H⁺，接著底材就會被侵蝕，此時釋放的氫和腐蝕生成物產生的力均會使漆膜剝離或破裂，使底材曝露，進行進一步的腐蝕，如圖13所示⁽⁶⁾。由以上可知漆膜本身不參予陰極反應，但漆膜保護性的好壞，視其阻止陰極反應進行的能力，所以可視同陰極，如圖14所示⁽¹⁾，其與陽極之 Fe 相交之電流密度 (I_c) 愈小，則保

表1 各種透明塗膜之透水性⁽⁹⁾

塗 膜	透水量 (克/日)
醇酸樹脂	0.0572
環氧脂	0.0118
環氧樹脂胺硬化	0.0097
環氧樹脂聚醯胺硬化	0.0089
聚氯乙稀樹脂	0.0261
酚樹脂	0.0387
聚胺基甲醇酯樹脂	0.0388

護性愈好。

在圖1中已述及三種不同表面狀況之底材，經上有機漆膜再產生腐蝕後，漆膜和底材之剝落和腐蝕的情形。未經表面處理者（指塗底漆、磷酸鹽皮膜等處理者），漆膜會剝離，底材產生蝕

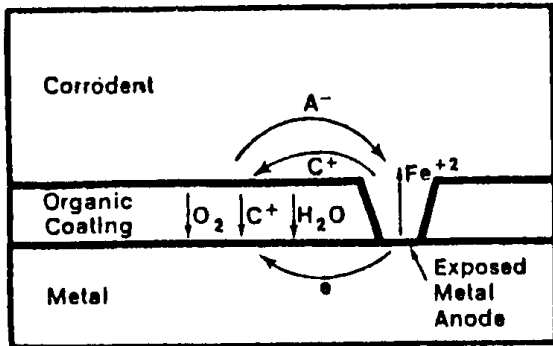


圖 14 (a)腐蝕過程可經由有機塗層而發生之示意圖⁽¹⁰⁾

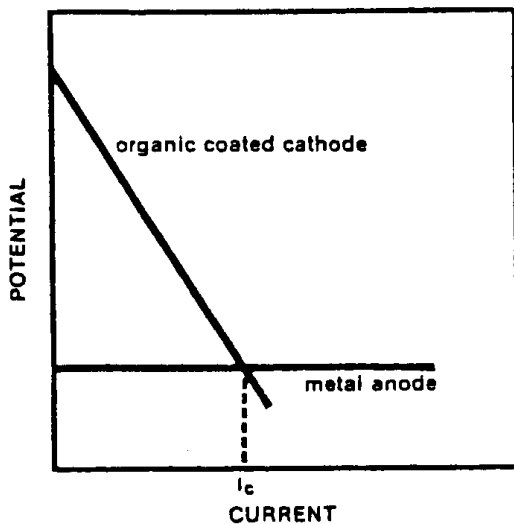


圖 14 (b)評估有機塗膜為陰極之原理⁽¹¹⁾

孔；經磷酸鋅鹽處理者，漆膜未剝離，但底材易產生較深之蝕孔；磷酸鐵鹽者，蝕孔較淺。此因磷酸鋅鹽膜較磷酸鐵膜緻密，透水和氧的能力較差，除本身局部被 OH^- 反應逐漸造成與漆膜剝離外，均不易為滲透之 H_2O 和腐蝕生成物所剝離，所以僅在底材曝露處腐蝕，產生較深蝕孔。先塗底漆者，即塗氧化物、顏料及依防銹性能而加上之有機物；此底漆之防蝕作用又與使用之顏料有關。顏料可分為惰性和活性兩種顏料，前者如同磷酸鹽，產生一阻礙膜，阻礙水和氧的滲透，後者則如鉻酸鹽可與鐵產生鈍態膜。水滲透漆膜之情形如圖 15 所示，有三種情形，其視使用之顏料 (Pigment) 而定，一為不與水產生水解反應，水甚易滲透至鋼材表面，一為顏料會吸水，使水不易接觸到鋼片表面，另一為是顏料會吸水而集結，這種集結現象會造成水接觸到鋼片表面

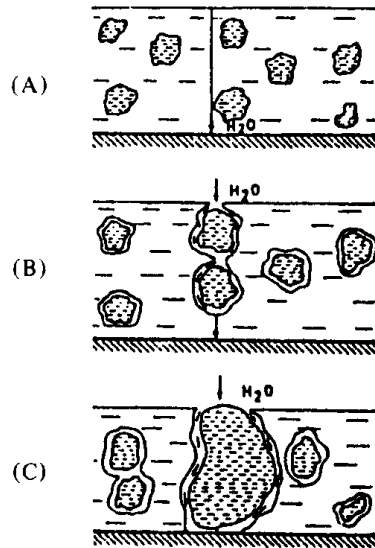


圖 15 (A)顏料表面不會水解，水直接滲透過結合劑，(B)顏料表面會水解，生成水膜於其四周，(C)顏料表面會水解外，且有聚集的現象

，所以顏料粒子之排列、粒狀、粒徑與滲水性有關，如果顏料集結之粒徑可為漆膜厚，則會因毛細現象造成大量水的滲透，所以惰性顏料粒徑、粒狀和排列是決定底漆處理之抗蝕性好壞的關鍵；如果是活性顏料，則其防蝕機構是以生成鈍態膜來阻止陽極進一步的反應。經塗底漆之漆膜腐蝕情形和圖 1 之磷酸鐵膜前處理者相似。然而有一種無機鋅粉底漆是以矽化物當 Binder，鋅粉與矽化物生成 Zinc silicate layer 和 Zinc silicate matrix，同時與 Fe 在界面生成 Iron zinc silicate matrix，如圖 16 和圖 17 所示。此種矽化物對水、海水、弱酸和鹽類都具鈍態性，同時鋅粉為良導體，可當犧牲陽極，以抑制底材 Fe 之腐蝕，因此腐蝕後不會像一般油漆會產生 Undercutting 之腐蝕 (圖 18)⁽¹²⁾，而是如圖 19 所示⁽¹²⁾，

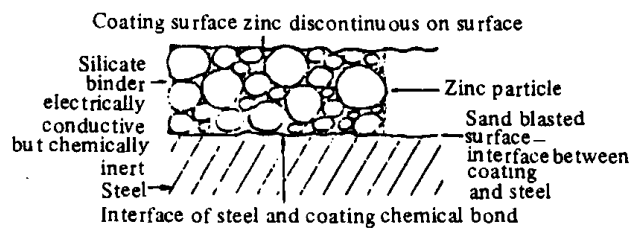


圖 16 無機鋅塗層結構

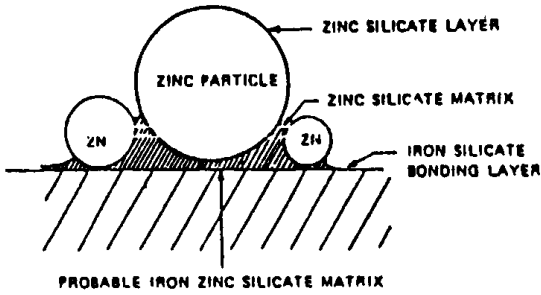


圖17 鋅和母體 (Matrix) 間的化學鍵結

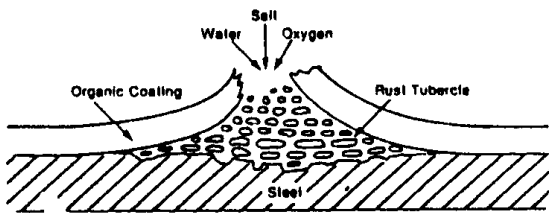


圖18 有機塗層由於底材生銹或腐蝕產生之切入剝離現象 (Undercutting) (12)

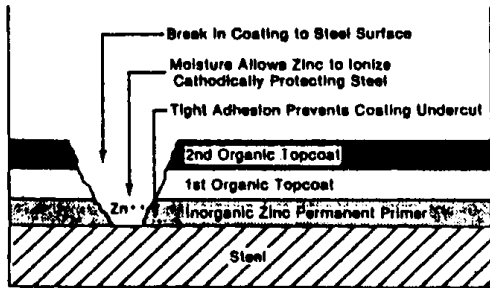


圖19 有機塗層經由無機鋅底漆保護之情形 (12)

藉著Iron zinc silicate layer 在Fe 表面生成及Zn 的犧牲陽極的作用，未產生 Undercutting 的現象，所以若用等量的鋅製成的鋅粉底漆較鍍鋅者更具有長期的保護性。

2.3 異物附着再上漆之銹蝕

以上所言皆為乾淨的鋼材表面經過前處理或未處理而上漆的防蝕情形；然而鋼材表面常會有一些異物附着，其在塗漆後，於漆膜和底材之間產生間隙，雖然此種間隙一般均藉著 H_2O ， O_2 擴散至鋼材表面產生反應才會生成，但現在則很自然的生成 (如圖20) 所示，因以滲入之 H_2O ， O_2 很快即能於此進行反應，而不必藉著電子經由漆膜的傳導給予陰極，同時此異物粒子若為各種不同之鹽類，如： $NaCl$ ， Na_2SO_4 ， $(NH_4)_2$

SO_4 等，則此些鹽粒子本身具有吸濕性，可加速腐蝕的發生，且此種異物可決定其生銹之形態，如果為不可溶者，則產生起泡 (Blister)；若為可溶者，則產生線狀腐蝕 (Filiform corrosion)，此種腐蝕有一線頭，如圖21所示 (13)。在溶液 (Liquid) 內有 Cl^- 或 SO_4^{2-} 等離子，同時有 H_2O ，但缺氧；而在溶液靠已生銹之邊緣有較多的氧，如此產生氧氣濃度差異電池，因此腐蝕持

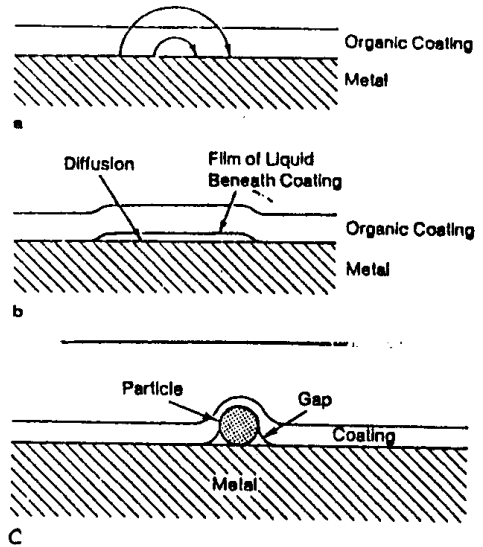


圖20 (a)有機塗層緊密的和金屬表面接觸，任何腐蝕電流均被高阻抗的塗層所阻擋，(b)腐蝕被導電的液體膜所鼓動，(c)在鍍層表面下之不溶性粒子，產生間隙之情形

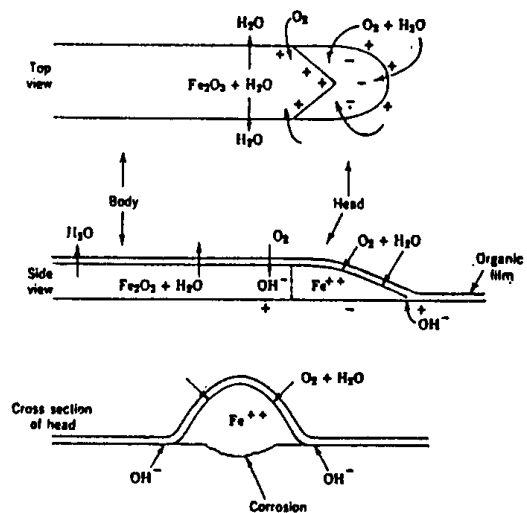


圖21 絲狀腐蝕 (Filiform corrosion) 是由於氧氣濃淡電池造成之腐蝕現象 (13)

續往前發生，直到沒有了溶液；而磷酸鹽皮膜處理和鉻酸鹽底漆均可限制線狀腐蝕。所以有經過磷酸鹽皮膜處理之汽車鋼片有如前所述之穿孔和結疤（Scab）兩種腐蝕，而沒有線狀腐蝕。

由以上的探討可知漆膜抗蝕性的好壞與鋼片表面的前處理有關，前處理不僅與所用之處理劑有關，且與鋼片之生產製程有關，尤其表面元素的濃化和表面氧化膜的性狀在探討抗蝕作用上，佔一很重要的地位。

參考資料：

- (1) E. L. Koehler ; Proc. 5th Int Congr. Metal Corros., Tokyo, (1972) 117
- (2) 小嶋隆司，置田宏，松島安信；鐵と鋼，7，66 (1980) 924
- (3) 前田重義，朝野秀次郎；Ibid., 2，63 (1977) 321.
- (4) Shoji Shimada and Shigeyoshi Maeda ; Trans. ISIJ., 15 (1975) 95.
- (5) 福塚敏夫，梶原和一，三木賢二，桐原茂喜，星野矩之，川本國雄，田中純彥；鐵と鋼，7，66 (1980) 935.
- (6) 前田重義，島田昌治；防食技術，25 (1976) 597.
- (7) 若野茂，薄木智亮，西原實，藤野允克；鐵と鋼，66 (1980) 945.
- (8) V. Hospadaruk, J. Huff, R. W. Zurilla and H. T. Greenwood ; "Paint Failure, Steel Surface Quality and Accelerated Corrosion Testing" , Paper 780186, National SAE Meeting, Detroit, March, (1978)
- (9) 吉田真一；Private Communication.
- (10) E. L. Koehler ; Werkstoffe und Korrosion, 21 (1970) 554.
- (11) E. L. Koehler, J. J. Daly, H. T. Francis and H. T. Johnson ; Corrosion, 15 (1959) 477t.
- (12) C. G. Munger ; "Corrosion Prevention by Protective Coatings" , NACE., Texas, U.S.A. (1984) 53, 66.
- (13) H. H. Uhlig ; "Corrosion and Corrosion Control" , John Wiley & Son, (1972) 254.
- (14) E. L. Koehler ; Corrosion, 33 (1977) 209.