

鋼鐵材料之銹蝕問題……(I)

中鋼研究發展處產品研展組工程師

余承聖

摘要：

曝露在大氣環境下之鋼材，依其表面狀況大致可分為三類，分別是(1)剛生產出來之鋼材，其表面具有氧化銹皮(Scale)或薄的氧化鐵膜之狀態。(2)鋼材經表面處理如磷酸塩膜、塗漆、鍍鋅等具有保護性處理膜之狀態。(3)已生銹之狀態。所以探討鋼材銹蝕之問題也可依此分為三部份。本文乃是先對第一部份，具有氧化銹皮之鋼材其生銹機構及因應之防治措施提出說明。

I 前言：

鋼鐵工廠生產之材料，依形狀分綫材、棒鋼、鋼板、熱軋鋼捲、冷軋鋼捲等，不論形狀如何，這些鋼材會在表面形成可見之氧化鐵膜，俗稱黑皮及氧化銹皮，及肉眼不可見之氧化鐵膜，此層氧化鐵膜，由於形成時，並不完全緻密，總會有一些孔隙產生，如相片 1. 所示，黑色區塊為氧化銹皮，白色區塊為缺陷露出 Fe 之處。



相片 1. 碳鋼鋼材表面氧化銹皮之金相 (x50)

如此當生產出來之鋼材曝露在大氣，受空氣中之濕氣，氣接觸腐蝕電化學反應電池之條件構成；空白處曝露出來之 Fe 為陽極，氧化銹皮為陰極，鐵銹即開始產生，如果大氣中 NaCl ， SO_2 ，含量高，則一則會吸濕增加水份凝附在鋼片上，一則形成 $\text{FeCl}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 及 $\text{FeSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 之腐蝕生成物集結在鐵銹開始之位置，此生成物同樣會吸濕，因其臨界濕度低 (1.2.3.)，同時 Cl^- 之電荷密度高，易移動，使得含 Cl^- 之電解質導電度增加 (4.)，且會與 Fe^{+2} 結合等因素而加速腐蝕反應，並進而產生蝕孔。同樣地，如冷軋鋼片等具有肉眼不可見之薄氧化膜 (25 ~ 150 Å) (5.) 其形成時一樣具有缺陷，而生銹之起始點，就在這些氧化膜缺陷處 (6.7.)，此乃是本文討論之重點。至於冷軋鋼片，應用在汽車鋼板上，經磷酸塩膜處理，塗噴烤漆後之抗蝕性與氧化膜缺陷之關係，及漆膜，鋅層之表面處理層與氧化銹皮一樣產生缺陷後對生銹之影響

，以及利用生銹後銹層之緻密性，延長鋼材使用壽命的時候鋼其生銹機構與鋼材之關係將予日後撰文探討。

I 鋼材表面具有氧化銹皮 (Scale) 及薄氧化膜之生銹機構：

鋼材在高溫完軋後，在空氣中冷卻，受空氣中氧氣之吸附及鐵及氧離子相互擴散，結合形成氧化鐵，此氧化鐵具有三種組成 $\text{FeO}/\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Fe}_2\text{O}_3$ ，與鐵接觸之氧化鐵為 FeO ，與空氣接觸者為 Fe_2O_3 ，由於氧化鐵之形成是藉著離子擴散填補空位 (Vancancy)，則未填補處甚易產生空洞 (Void)，所以在氧化鐵內部有很多空洞，特別是鐵離子往外擴散而氧未能及時填補之界面，同時在軋製過程，產生之氧化鐵是否易破裂與幾個因素有關 (9.)。(1) 氧化鐵之體積與形成此氧化鐵之底材體積比等於 1 時，才不會在鋼材及氧化鐵界面殘留內部應力，此稱 PB ratio；一般如 $\text{PB} < 1$ ，則氧化鐵內應力為張力，如 $\text{PB} > 1$ ，則內應力為壓力。(2) 由於氧化鐵與鐵之晶格常數不一，造成應變 (expitaxial strains)。(3) 氧化鐵之組成不止一相，不同相如 FeO 、 Fe_3O_4 、 Fe_2O_3 ，相與相之體積比不同，晶格常數不同亦會造成殘留應力。(4) 由於氧化物之形成，如果是經由底材離子之擴散，則易在底材與氧化物之界面產生空位 (Vancancy)，此空位累積形成 void，此 void 使得氧化物脫附而剝落。(5) 由於形成氧化物底材之幾何形狀造成氧化物之內部應力，而幾何形狀造成之內部應力，比上述四項為大，當氧化物在平面底材產生時，底材正離子擴散至外，底材之表面被破壞，則氧化物必須予以回補，此回補力量很小，但如果底材為圓柱體，則表面為曲面，則此回補力量很大，如果氧化物不脫離底材，則氧化物在內部形成壓縮應力，如圖 1. 所示，而氧化物為消除此應力，本身產生剪力 (Shear) 而破裂，或者脫附，

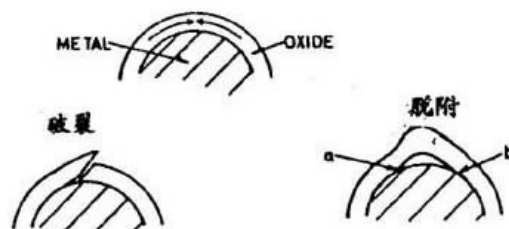


圖 1. 凸面圓柱體經由底材金屬離子擴散形成氧化物產生剪力破裂及脫附之示意圖

(Decohesion)，此為氧化銹皮產生缺陷之原因，而一般綫材、棒鋼之產品較鋼板易銹之原因，乃是因其氧化銹皮缺陷較多所致。氧化銹皮形成時，內部應力產生，除了與上述五個因素有關外，尚與底材之組成元素有關，對普通

鋼材而言，最有關之元素是碳，因C會與O作用形成CO (10.11.)，造成 Scale 在形成之過程中產生裂縫，同時CO 會與 Fe_3O_4 etc 作用分解 Fe_3O_4 ，而造成氧化鐵相的變化，這也是造成裂縫之因素。以上說明了鋼材不論是軋成鋼板或軋成鋼材，形成 Scale 皆有可能有破裂之處，此種含氧化銹皮之鋼材暴露在大氣中，受空氣露凝之水氣及氧作用產生生銹之電化學反應，如圖 2 所示 (12)：

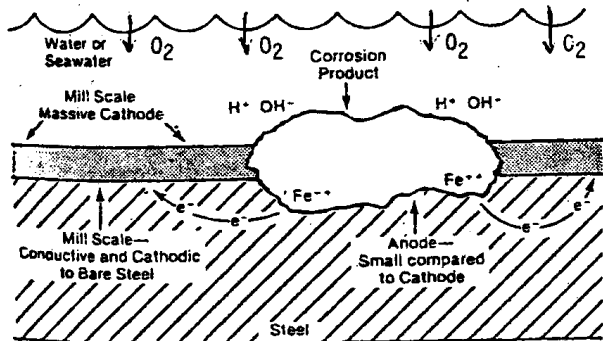


圖 2. 含有氧化銹皮之鋼材在銹皮缺裂處產生腐蝕生成物 (即銹) 之示意圖

氧化銹皮是半導體能傳送陽極反應所釋放之電子，如果仔細說明，陽極銹之反應則如圖 3 所示：

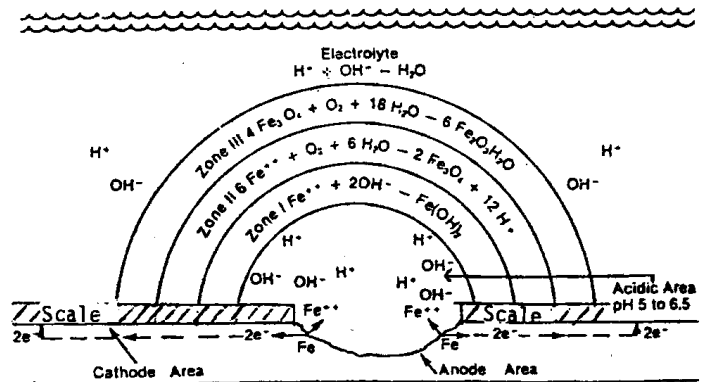


圖 3. 含有氧化銹皮之鋼材陽極位置所進行之反應示意圖

當陽極反應， $Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2e^{-}$

$$E = E^{\circ} + (0.059/2) \log (Fe^{2+})$$

進行後，所形成之 Fe^{2+} 會與陰極所形成之 OH^{-} 結合形成 $Fe(OH)_2$ ，再氧化成 Fe_3O_4 ，及 $Fe_2O_3 \cdot H_2O$ 即紅銹 (Rust)。

而陰極反應如圖 4 所示：

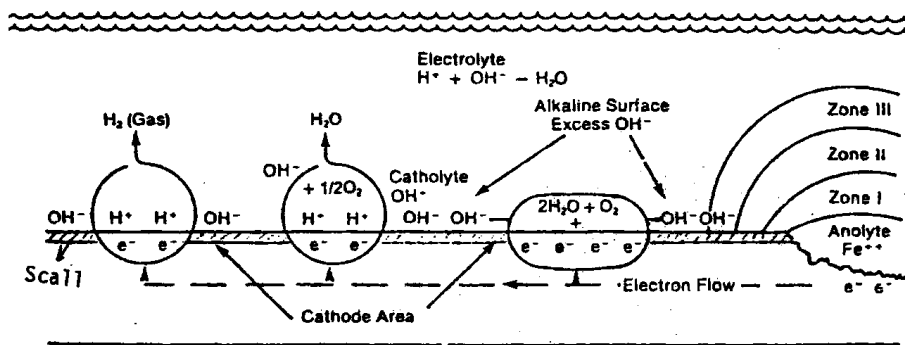


圖 4. 含有氧化銹皮之鋼，陰極反應示意圖

其包含了三個電化學反應 $2H^{+} + 2e^{-} \rightarrow H_2$



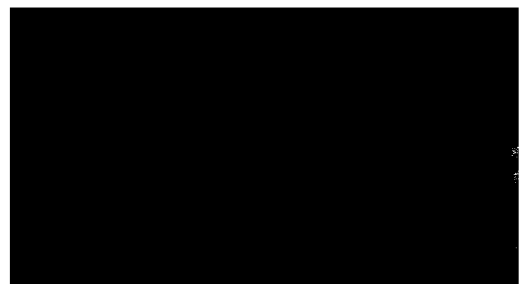
陰極反應： $2H_2O + O_2 + 4e^{-} \rightarrow 4OH^{-}$ ，

$$E = E^{\circ} + \left(\frac{0.059}{2}\right) \log \frac{(OH^{-})^2}{(PO_2)^{1/2}}$$

此生銹反應之所以會自然進行，乃因其陰陽極電化學反應之 $\Delta G = -nF\Delta E_{cell}$

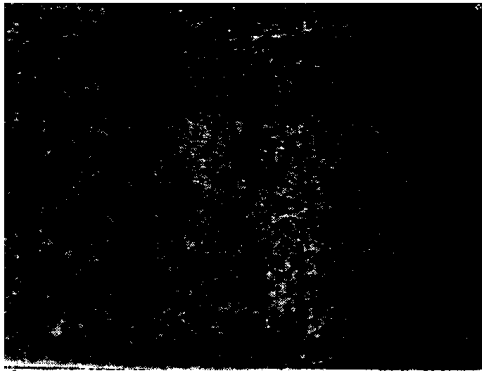
$$\begin{aligned} &= -nF \left(0.44 - \frac{0.059}{2} \log (Fe^{2+}) + 0.401 + \right. \\ &\quad \left. \frac{0.059}{2} \log \frac{(PO_2)^{1/2}}{(OH^{-})^2} \right) \\ &\leq -nF \left(0.841 + \frac{0.059}{2} \log (PO_2)^{1/2} / (Fe^{2+}) \right. \\ &\quad \left. (OH^{-})^2 \right) \end{aligned}$$

此顯示 ΔE_{cell} 為正值， n ， F 亦為正值，故 ΔG 為負值，反應自然發生。所以當含氧化銹皮之鋼材受大氣之濕氣水膜影響產生 Fe 及 OH^{-} ，則可結合產生紅銹 $Fe_2O_3 \cdot H_2O$ ，此如相片 2 所示：



相片 2. 含氧化銹皮之鋼材產生紅銹之外觀

為在氧化銹皮缺陷處起始產生銹點。但是有些含氧化銹皮之鋼板夾疊在一起時，產生之點銹處，經噴砂後，却產生很深之蝕孔，如相片 3、4 所示。



相片 3. 鋼板夾疊後產生紅銹之外觀。

含氧化銹皮之鋼材造成蝕孔之原因有幾：(1)



相片 4. 夾疊生銹之鋼板噴砂後蝕孔外觀。

所含 Scale 未剝落，未參予陰極反應(2)多孔銹層覆蓋 Fe 被侵蝕之處，由於被侵蝕之處較覆蓋物外之氧少，造成氧濃淡電池成立，而使反應繼續在 Fe 被侵蝕之處進行，而深入產生蝕孔(3)由於大氣中腐蝕因子如 $\text{SO}_4^{=}$ 及 Cl^- 之存在產生所謂自行催化反應。現分別說明如下：如圖 5，當含 Scale 鋼材暴露在大氣時，在氧化銹皮缺陷處產生

產生 H_2 , OH^- 外，有部依被氧化銹皮所吸收，使氧化銹皮產生還原反應 (13)，其分別為：

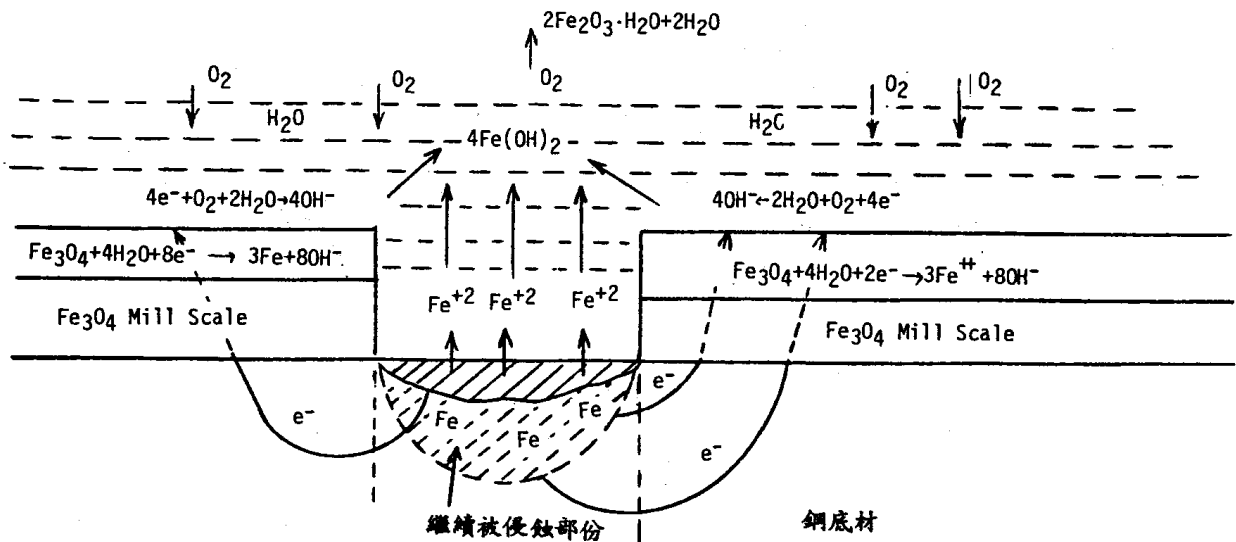
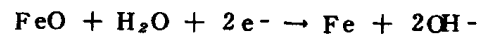
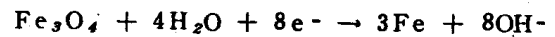
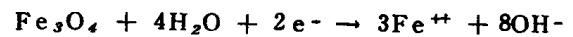
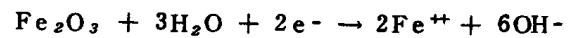
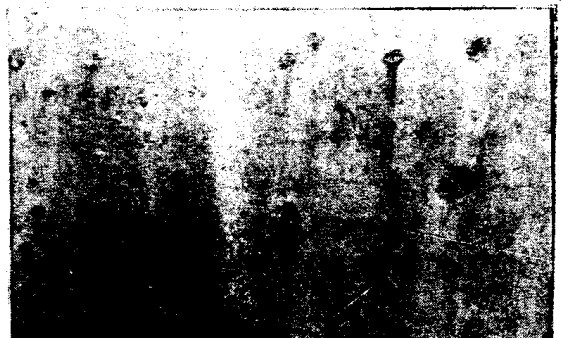


圖 5. 含氧化銹皮之鋼材，氧化銹皮參予還原反應之示意圖。

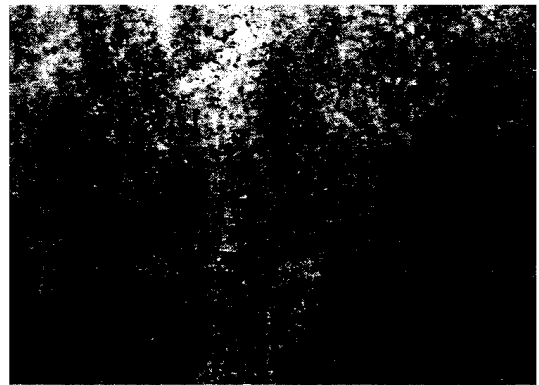
由於氧化銹皮之參予還原反應，本身被還原，則陰極區逐漸減少，陽極區逐漸擴大，使得產生蝕孔之機會降低，後相片 5、6、7。

相片 5：銹點後氧化銹皮缺陷處先產生之外觀。





相片 6. 銹點逐漸擴大，銹皮部份被還原之情形



相片 7. 銹皮由黑灰色還原成紅銹後尚未脫離之情形

可看到含氧化銹皮之鋼材，產生銹蝕擴大陽極區及銹皮本身還原由黑灰色產生紅銹之外觀。但是此氧化銹皮要產生還原則水份是必須的，例如鋼板夾疊在一起， H_2O 浸漬之機會很小，則氧化銹皮參予反應之機會亦小，氧化銹皮仍

維持，陰極面積仍大。 Fe 被侵蝕之處只有逐漸加深，此時氧濃淡電池為反應繼續進行之原動力，因為原來產生銹點之 Fe 在銹層下端此銹層，相當於一半透膜，使得外界之氧阻隔在外，僅部份接觸到底材之 Fe 如圖 6. 所示：

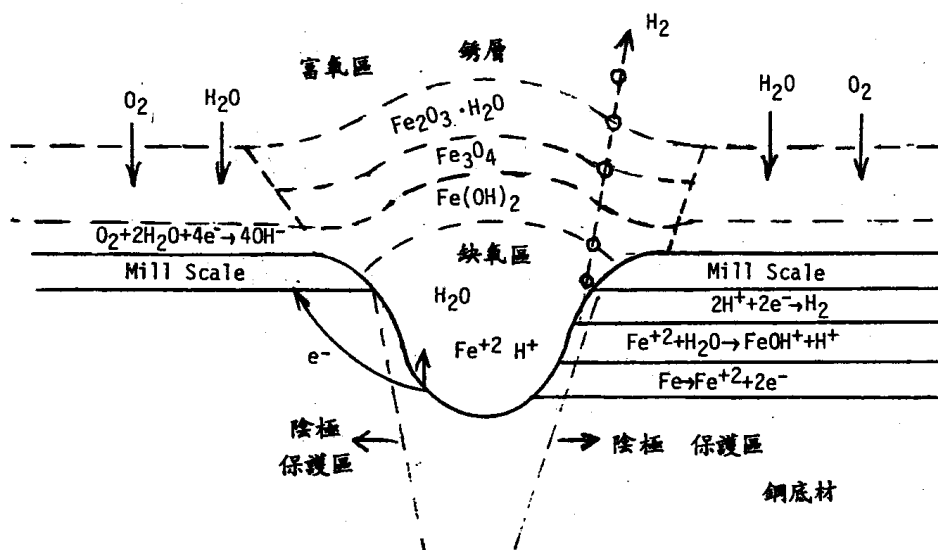


圖 6. 氧濃淡電池造成蝕孔進行之示意圖

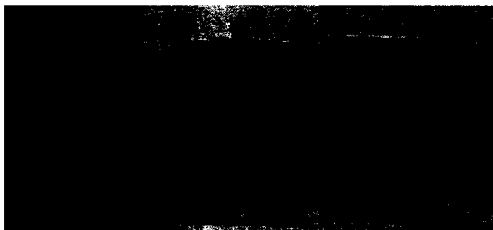
使得 Fe 更易進行陽極反應，因底部之氧氣分壓較低，為陽極，假設氧氣分壓為 $(PO_2)_1$ ，而銹層外氧氣分壓為 $(PO_2)_2$ ，為陰極，則兩者皆進行 $\frac{1}{2}O_2 + H_2O + 2e^- \rightarrow 2OH^-$ 之反應， $(PO_2)_1$ 之電位為 $E_1 = 0.401 + 0.059/2 \log (PO_2)_1^{1/2} / (OH^-)^2$ ， $(PO_2)_2$ 之電位為 $E_2 = 0.401 + 0.059/2 \log (PO_2)_2^{1/2} / (OH^-)^2$ ， $\Delta E = (\text{陰極還原電位}) - (\text{陽極還原電位}) = 0.059 / 2 \log (PO_2)_2^{1/2} / (PO_2)_1^{1/2} > 0$ 故 $\Delta G = -nF\Delta E < 0$ ，故反應自然發生。所以原產生銹點之底部繼續侵蝕，愈來愈深而產生蝕孔。所以氧化銹皮

之形成，如果本身不易被還原，並一定好，且鋼板夾疊應儘量避免，如此孔蝕才不會產生。

另外冷軋鋼片表面在軋延後，可形成 $25 \sim 150 \text{ \AA}$ ，因軋延時鋼片產生熱約 200°C 左右，軋延時，雖有乳化油潤滑，但並不完全隔絕鋼片與空氣接觸，同時冷軋鋼片，在退火後，脫罩尚維持在 100°C 左右，也會氧化產生甚薄之氧化鐵膜，此氧化膜之組成主要為 Fe_2O_3 及 Fe_3O_4 ，同樣地也有缺陷，而銹點也是從此缺陷先產生，其氧化鐵膜受水之浸漬一樣也會接收 Fe 生銹所釋電子進行還原反應，則因較薄，很快就被還原，而產生全面銹蝕，此氧化鐵膜之厚度與冷軋軋減量及退火溫度有關，軋減量愈大，

氧化膜愈厚，退失溫度愈高，氧化膜愈薄，因退失在還原氣氛下進行，同時退失時，一些氧化鐵膜內會有內部氧化物，如MnO等(14.15.)，造成氧化鐵膜容易生缺陷，而內部氧化物之形成，則與還原退失氣氛中之水氣含量有關，此水氣含量具有氧化性，可加速去除油污，但也使得一些鋼材內部氧化物或碳化物上浮至鋼片次表面，或金屬離子擴散到氧化鐵膜內形成內部氧化物。

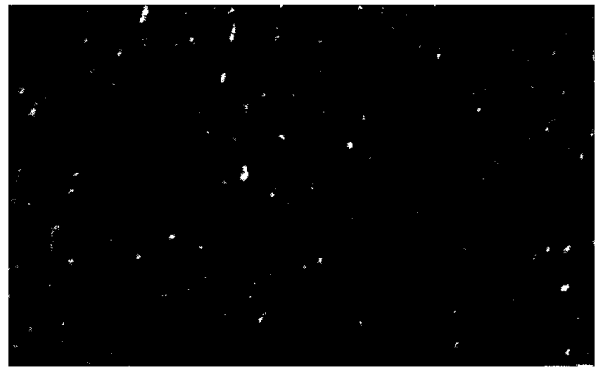
由於冷軋鋼片之表面氧化鐵膜，不似鋼板、綫材或熱軋鋼捲之氧化銹皮厚，其對水滴、灰塵、異物之附著，或鋼片表面之刮傷皆很敏感，因為異物之與鋼材接觸之間隙處容易因毛細現象而吸水，刮傷處也易積水，生銹反應皆會因薄氧化膜快速還原，而失去陰極之區域保護造成生銹，同時如果此附著物是吸濕性強之物質，則容易造成點狀銹蝕，如相片 8、9、10所示，尤其大氣中如果含有高量之塩水或SO₂，則蝕孔容易產生，SO₂產生之蝕孔稱為硫酸塩巢(Sulphate nest)，即使具有氧化銹皮之鋼材亦同，此乃因Cl⁻，SO₄²⁻之存在，具有自行催化之作用所致，其反應機構如圖7.所示(16.)，因為SO₂吸附在鋼材表面，當Fe曝露在H₂O及O₂中，則會進行前所述之陽極反應 $Fe \rightarrow Fe^{++} + 2e^-$ 及陰極反應



相片 8.水滴造成冷軋鋼片生銹之情形



相片 9.冷軋鋼片附著吸濕物造成點銹之情形



相片 10.冷軋鋼片刮傷處積水易銹之情形

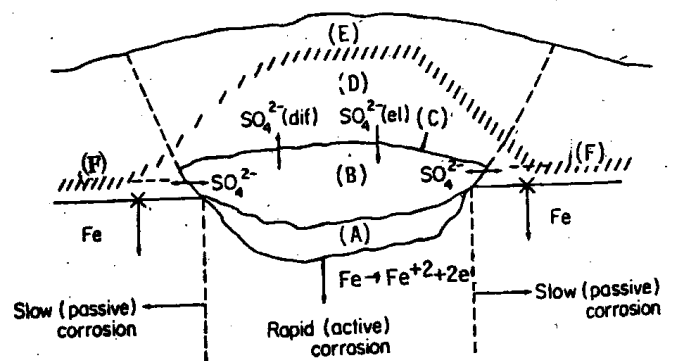
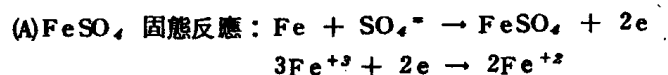
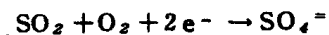
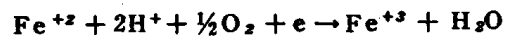
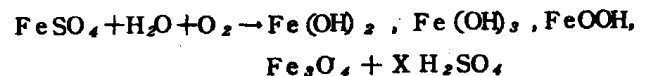


圖 7.鋼材產生硫酸塩巢(Sulphate nest)之示意圖

$\frac{1}{2}O_2 + H_2O + 2e^- \rightarrow 2OH^-$ 及 $SO_2 + O_2 + 2e^- \rightarrow SO_4^{2-}$ ，產生SO₄²⁻，此與Fe⁺⁺結合形成FeSO₄，如此可在(A)(B)(C)(D)(E)區域進行下列幾個反應：



(B) FeSO₄ 液態反應：



(C)電解液內SO₄²⁻藉陰離子之負電荷往外移動，而由SO₂形成之SO₄²⁻則藉著擴散往內移動。

(D)(E)即進行SO₄²⁻產生反應及Fe(OH)₂, Fe₃O₄, Fe₂O₃, H₂O之間的反應。

(F)在此蝕孔周圍進行生銹反應如前所述。



整個淨反應中沒有FeSO₄，此乃因FeSO₄是一中間加速反應之介質，藉著FeSO₄中SO₄²⁻之傳導，使得Fe易在起始銹蝕區內往下腐蝕，在此硫酸塩巢之底部有FeSO₄·7H₂O結晶。而在NaCl中之大氣中，其可能造成蝕孔之反應機構如圖8.所示(17.18.19.)，基本上NaCl之作用乃是Cl⁻結合Fe⁺⁺形成FeCl₂，此FeCl₂亦是一中間

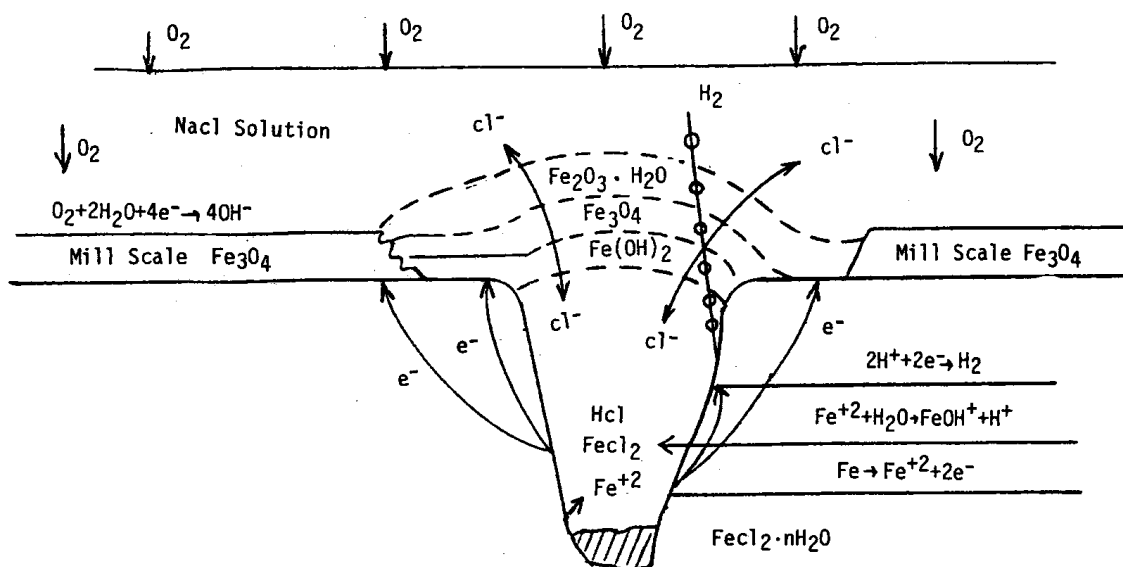


圖 8.鋼材在含NaCl水溶液中，其孔蝕前進之電化學反應機構，圖中Cl⁻是觸媒，顯示反應有自行催化之作用。

加速反應之觸媒，在蝕孔之底部具有FeCl₂·nH₂O而SO₄²⁻及Cl⁻在Fe生銹產生蝕孔是藉著幾個因素，使銹蝕反應自行催化之作用，除非溶液乾失，否則蝕孔會愈蝕愈深，這些因素分別為(1)蝕孔內氧氣少(2)HCl及H₂SO₄之形成溶液為酸性增加導電度。(3)Fe²⁺放出電子經由孔壁傳導至外部孔壁處，如同進行陰極保護。(4)FeCl₂·nH₂O及FeSO₄·nH₂O之形成消耗Fe²⁺加速Fe之陽離子溶解反應，同時會吸濕增加導電度。(5)蝕孔端口形成多孔性之銹層，此銹層成份為FeOOH，Fe₃O₄或是非晶形FeOOH，其FeOOH之組成可為α、β、γ、δ等形態，視外在溶液離子如Cl⁻及SO₄²⁻，大氣乾濕循環之影響而定。此多孔銹層阻隔氧氣及OH⁻之進入蝕孔內中和H⁺，

造成氧濃度差異等，使蝕口成長，同時維持蝕孔內溶液之酸性。這些皆是加速蝕孔前進，成長之原因。

(Ⅱ) 防銹對策：

以上討論乃是針對具有氧化銹皮之鋼材或具有薄氧化鐵膜之鋼材生銹，進而產生蝕孔之機構說明。基本上要防止此種鋼材生銹，主要乃是避免水氣或易吸濕之物附着參予陰極反應，而避免水氣之法最常用者乃是塗防銹油，油中添加些極性的添加劑，此乃為陰極反應遮斷法，此添加劑中有一端具有極性附着在鋼材氧化銹皮上及缺陷Fe上，另一端為非極性，與油相溶，再藉著油斥水，此如圖9.及相片11.12所示，另外因極性質之負電荷與鋼材之正電荷

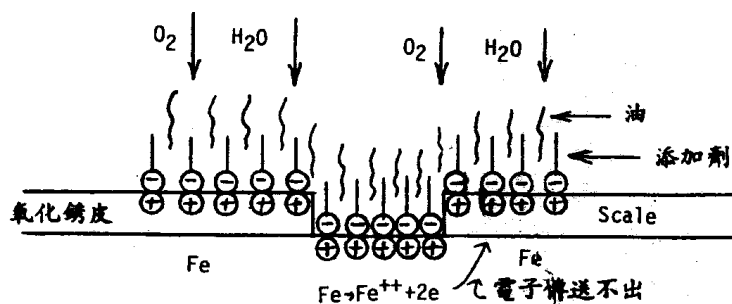
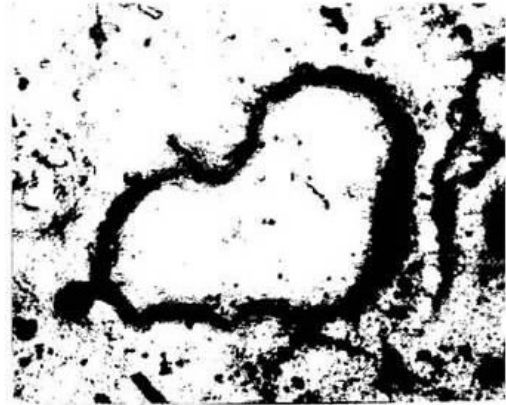


圖 9.防銹油阻隔氧及水氣之示意圖



相片11.未噴防銹油前氧化銹皮在鋼材上之情形



相片12.塗防銹油後，氧化銹皮被覆蓋油膜之情形

建立電場，干擾電子之傳送，也是達到抗銹之原因(20)。所以某些鋼材在露儲前先噴灑防銹油(21)，又如冷軋鋼片在以防銹紙包裝前亦噴防銹油，即是此方面之應用。

(IV) 結論：

1. 具有氧化銹皮或薄的氧化鐵膜之鋼材，曝露在大氣，其生銹起始位置為氧化銹皮或氧化鐵膜之缺陷位置。
2. 氧化銹皮本身會參予陰極反應，其是否進行陰極反應，

與鋼材是否產生蝕孔有關，所以一般要避免具有氧化銹皮之鋼材產生蝕孔，最好勿互疊。

3. 具有薄氧化鐵膜之冷軋鋼片，在有異物附著、水份殘留下皆會產生銹蝕，尤其具有吸濕性之異物更易產生銹點。
4. 防止此種具有氧化銹皮或薄氧化鐵膜生銹之方法，一般常用者為隔絕水氣侵入鋼材之防銹油。