

海洋金屬結構物腐蝕控制概論

林維明* 論述

一、前言

濱海的護岸、或港灣的碼頭、船塢、防波堤、外海平台及其他海洋結構物之規劃設計與施工，通常都期望能夠以最少維護量而達到結構物所需的使用年限，且所需的投資經費包括初期施工及爾後之維護費為最低。因此除必須知道結構物施工位置之環境特性外、亦需清楚結構材料的物性與化性和在該環境下之材料行為。

在海洋結構物中，管樁材料的選擇與設計特別的重要。因為不論使用木材、混凝土或鋼料都容易受到海洋環境的物理、化學及生物的侵害，如表1所示。故必須採取保護措施，防止管樁受到過度的損壞及提早破壞。

鋼管樁在海洋結構物之施工具有特別的優點，其可以迅速地搬運及使用標準的起重和吊裝設備搬運安裝，而且施工較為便捷。然而早期使用此類鋼管樁，很少特別指定作防蝕處理，因而常因銹蝕問題必須提早作修復或更換工作。隨著科技的進步，在海洋結構物規劃與設計期間所需注意的因素頗多，如使用壽命、結構物之形態、現有及未來的環境條件、檢查與維護之程度等。詳細考慮這些因素，則可經濟地建造一個結構物使其有適當的使用年限，而能達到所需的功能。

腐蝕可簡單的定義為金屬與其環境反應而損壞的現象，其包括金屬單位面積之腐蝕速率、腐蝕程度與金屬厚度之關係及腐蝕形態（均勻、局部、粒界和龜裂）等重要的觀念。其中腐蝕速率為最重要的參數，可決定金屬結構物之使用壽命。當然腐蝕速率是否能在容許範圍內，係依許多變數例如金屬厚度、金屬結構之功能及預期的使用壽命和環境作用下所產生腐蝕生成物結果等而定。

由於腐蝕引起惡化為決定鋼材使用壽命之一大因素，因此必須評估鋼材的耐蝕性。其所含蓋的範圍自微量腐蝕不需作任何防蝕到已經發生嚴重腐蝕。現在有許多已知的方法可以延緩或消除惡化。除了在某些使用條件受限或腐蝕不顯著的情況下，不需作腐蝕控制措施外，其餘腐蝕環境下，為達到所需之使用壽命之經濟方法，可能在設計時就要配合採取防蝕措施。因而，若在規劃階段決定需作腐蝕控制、則必須提供腐蝕控制方法。本文即介紹如何評估腐蝕控制之需要與否及控制方法。

二、腐蝕控制的必要性

1. 不需作腐蝕控制之情況

通常不需作腐蝕控制的海洋鋼結構物如下：

- ①暫時性使用：在海洋結構物中有許多屬於暫時性安裝或僅作為臨時性之支撐。在這些情況可能使用時間小於5年，或腐蝕速率約為10密度/年（mpy）或隨機之點蝕約為20 mpy，並不至於危害結構上之安全，此時僅需使用碳鋼，而不需作防蝕措施。
- ②鋼模：有時在現場澆注鋼管混凝土時，需安裝鋼模、混凝土養生後就可拆除這種輕質之鋼模，故不需作防蝕控制。
- ③腐蝕輕的環境：在未受污染的淡水地點例如湖泊和內陸河川，通常鋼結構物僅承受輕微的腐蝕。由於腐蝕之控制因素如溶解氧含量在海水及淡水中大約相同，所以兩者之平均腐蝕速率並沒有顯著的差異。但通常淡水之電阻較高，所以發生點蝕的速率較低。淡水腐蝕電池為微小電池（microcell），而非巨大電池，因此其腐蝕性能為均勻細薄型，而非初發的局部點蝕，在此情況下腐蝕速

* 省交通處港灣技術研究所港工材料組組長

率可能為5 mpy (mil/yr、1mil=1/1000 inch)。因此只要有適當的設計考慮，並不需作防蝕措施亦可確保有長期的使用壽命。

④可移動的結構物：鋼結構物例如可移動式碼頭、浮箱和浮筒都易於拆除作定期檢修，可使用補修或更換鋼鐵構件的方式，皆比提供防蝕控制措施更為經濟。

2. 需要做防蝕控制之情況如下：

①永久性使用：許多海洋結構物都期望能長時間使用，通常最少之使用年限為20年。也有因移動，更換之困難，而要求需有長達50年以上的壽命。由於通貨膨脹之關係，因腐蝕所造成結構物損壞而迫使服務中斷或更新所需之維修費，將比原來的費用高出甚多。由於長時間服務需求，經常都要在工程開始時採用防蝕處理，以減少維修工作。

②功能與安全性之損害：長時間使用之結構物必須維持結構物之完整性。因此為了原設計的功能有足夠之安全性，通常在設計上需考慮之安全因素包括因補償材料之缺陷、疲勞龜裂、不可預測的瞬間負荷過高、人工技術欠缺和忽視真正的操作條件等。腐蝕經常改變這些設計安全因素並增加結構物損壞之風險和對操作人員之危險性。因此在計劃使用的年限內，上述安全係數可能出現危險，故必須加強防止腐蝕工作。

③過多的維護：通常提供防蝕是為了避免過多昂貴維護程序及由於停修時間之延長而喪失服務和減少收入之情況，如果能夠在開始就安裝陰極防蝕或完整的防蝕設施，則爾後的維護費將可降低。然而是否安裝此種防腐蝕之需要及時間，可由安裝費與爾後的維護及停修費用來比較權衡，且定期檢查將可減少腐蝕造成停修的頻率。

④外觀與可居住性：通常在水面上的海洋結構物之防蝕控制係考慮外觀與居住性的目的，而非經濟觀點。

三、腐蝕控制方法

使用金屬為施工材料，腐蝕防治可視為腐蝕電化學反應之控制。因此在結構物或其組件的預

表 1 在海岸鋼結構物腐蝕環境影響因素及機理

性質	影響因素	破壞機理
物理	潮 汐	溫度循環
	風	疲勞和超應力
	流	漂砂沖蝕
	波 浪	疲勞和超應力
	水	超應力(凍融循環)
	船體碰撞	超應力
化學	含鹽份水和海水	腐 蝕
	污染水	腐蝕及直接侵襲
	火 災	高溫應力
生物	有機物污著	化學生成物
	好氧菌	化學生成物
	厭氧菌	化學生成物
	海洋鑽孔蟲	攝取 (Ingestion)

期使用壽命內，期望金屬的物理和力學性質都能保持。有關「預期使用壽命」必須注意是無法準確估計的，雖然設計者可根據某些現有資料來預估結構使用壽命。例如說三十年，但可能提早報廢或可延長使用。很顯然地假使在經費上不受限制、要設計一結構物至少能維持30年並不難，但不可能設計剛好維持30年。因此雖然設計不足可能造成災難，而設計上過度保守則造成不必要的費。因此對防蝕工程師而言，困難的工作為避免走此兩極端。而最重要的考慮因素是環境污染影響腐蝕生成物之變化，故必須詳加考慮耐腐蝕材料之應用。

因為腐蝕包含金屬與其環境之反應，故防蝕可選擇特殊之金屬、合金或使用非金屬材料，如玻璃加強聚合物。另外，改變鋼材組成物、清除有害的雜質、降低溫度、流速或增加腐蝕抑制劑等以減少環境的侵略性，也可減輕腐蝕的程度。

在許多結構物及其構件，選擇金屬或合金大都根據其工程性質，但其耐蝕性很少被重視。另一極端情形，可能是太重視防蝕，然而也不能忽略工程性質。通常有現貨是最方便的，但是指定特殊合金然後去找尋是否有工廠可以製造，可能

需等待一年或一年以上時間才能交貨，則不見得是適當的，同時亦需考慮裝配之技術與費用。而在某些情況下，一種昂貴的合金可能較便宜者更受愛用，由於其具有更佳的耐蝕能力。例如含18%鉻、8%鎳之沃斯田不銹鋼通常較廉價的含17%鉻的肥粒鐵不銹鋼受愛用，因為後者較前者難焊接，雖然兩者耐腐蝕性可能差異不大。費用必須加以考慮，但並不能肯定價廉的金屬或合金在長期使用為最便宜的。鉑或鈦合金在某些情況上應用，除高度耐蝕性外，對買主亦為一明智之投資。然而軟鋼具有優良的力學性質，易於製作成各種形狀，在大結構物上常使用。而其不良之耐蝕性，可用防護塗裝，陰極防蝕或調整環境條件等方式而加以防治改善。

1. 實際腐蝕控制方法之歸類

Vernon⁽¹⁾曾提出防蝕法可歸納為修正設計、環境、金屬及塗裝四大類。在不同之環境下選用適當之方法保護金屬。

表2說明亦較完整的腐蝕控制法概要，同時包括腐蝕試驗與偵測和監督及檢查。因執行這些工作，可對材料使用、塗裝及施工程序等提供最有效的保護。且沒有一種特殊方法可適用於各種不同之環境，例如不銹鋼可能使用於高溫氧化環境或流通溫度之水環境下，而陰極防蝕可能使用於各種水環境包括淡水至濕黏土。

表2說明腐蝕控制之廣大範圍，且強調在結構物之設計上應避免的一些要點，如同應用特殊防蝕法一樣的重要。同時很明顯的從方法1可知，在決定選用材料或特殊防蝕法所應考慮的許多因素，已超出金屬腐蝕研究範圍外。

腐蝕工程師公認為在結構物設計時，必須適當的考慮防蝕控制。而shreir⁽²⁾曾一再地建議設計工程師決定選用材料及保護方法時，必須對腐蝕有所認知。Hoar報告⁽³⁾中亦強調在設計階段適當的考慮腐蝕危險，將可使腐蝕破壞之事件大量地減少。然而設計工程師都太專心於結構物的穩定及適當的功能，而不太注意採用防蝕措施。當受環境、應力等作用使結構物上發生腐蝕現象時，腐蝕工程師就必須應用其知識經驗，使用防蝕措施來有效地控制腐蝕。雖然一些防蝕法，如陰極防蝕、控制及改變環境條件、塗裝等，都

可在結構物設計及施工完成後再加以補作，但是若能在設計時先加以考慮，則將較為理想。

現在市面上有各種防蝕材料，且由表2可知只選擇某一特定的方法控制腐蝕是相當困難的工作。而很少有一種特殊防蝕法具有許多優點，當考慮所有的因素，其優點最多的即為唯一的解答。經常最後的決定係根據保護之有效性和執行之費用兩者加以權衡。例如熱交換器若使用海水為冷卻劑，則有鋁合金、黃銅及鈦合金等材料可供應用，其中後者對高度污染的海水可能是最佳的選擇，但至今價格仍相當嚇人。另外，在某些應用上（海水之脫鹽工作），鈦合金可能與銅鎳合金具有相當的耐蝕能力。

新材料的持續發展，導致在腐蝕控制之材料選擇上更具彈性，而現有可應用之材料，已由材料挑選者之概略資料⁽⁴⁾中加以評定。由於此概括資料隨時在更新，因此變得相當複雜。其中，塑膠為各種應用上之替代材料，最新之應用為使用玻璃加強塑膠替代金屬在氣墊船殼上之施工。海洋結構物若承受非常高速潑濺之腐蝕行為，很少金屬能忍受。而使用玻璃加強塑膠，其具有高強度、耐衝擊、高硬度、質輕及耐腐蝕的最佳組合特性。

現有許多在各種環境下之耐蝕金屬及合金資料，以及有關之腐蝕控制方法均可參閱腐蝕工程手冊⁽⁵⁾。而腐蝕指南⁽⁶⁾有超過500種耐蝕金屬及合金材料，同時美國防蝕工程師協會的腐蝕資料⁽⁷⁾及Dechema材料表⁽⁸⁾等都是很有價值的參考文獻。然而在這麼多資料中，若所處之環境條件未能找到相符者，則應進行腐蝕試驗計劃。因此在腐蝕控制方面，為確保合金能符合規範，特別是在不良處理導致發生晶體介面破壞或應力腐蝕龜裂現象時，腐蝕試驗是相當重要的工作。而控制環境條件，例如含氧量、酸鹼度及添加腐蝕抑制劑等都是相當的重要。此可由有效地執行監視環境條件或金屬之腐蝕速率及腐蝕電位等之變化而加以確保。

油漆為腐蝕控制最重要的方法之一，而眾所周知，許多破壞情況是由於金屬之表面處理不當和油漆系統之應用不慎所致。施工常在不適當的環境下由不熟練的工人執行，而引起塗裝失敗。

表 2 腐蝕控制方法概要

1. 材料之選擇

選擇金屬或合金（或非金屬材料）以供一特殊環境條件（如優勢的溫度或流速等）之應用，需考慮結構物的力學及物理性質，現可供應性，裝配方法和總費用等，決定是否使用昂貴的耐腐蝕性合金或採用價廉金屬而需防蝕保護及定期維護者。

2. 設計

若金屬必須保護，則應考慮設計應用金屬或非金屬包覆，或應用陽極或陰極保護。設計上應詳加考慮避免結構體幾何形狀容易發生腐蝕之情況例如：

- (a) 外形容易使飛塵，濕氣或水駐留。
- (b) 有縫隙易受沉積物堵塞或能使在金屬表面形成堆積之處。
- (c) 有設計會導致沖蝕或孔蝕傷害之情形。
- (d) 設計而致人不易接近之處，將無法進行維修工作，例如油漆維護時不便觸及之處。
- (e) 設計導致金屬內有異類（例如溫度處理上之差異）或環境上之差異。

3. 與其他材料之接觸

避免金屬與金屬或與非金屬的材料之接觸，而易發生腐蝕之情況，例如：

- (a) 兩金屬耦合其中較鈍態者（如銅）具大面積與較小面積而活性者（如鐵、鋅或鋁）接觸。
- (b) 金屬與具吸水性材料能持續保持潤濕狀況者接觸，或與去氧之鈍態金屬接觸情況。
- (c) 與會發出腐蝕氣體（例如一些木材或塑膠類）之物質接觸或封裝在一受限之空間中。

4. 力學因素

避免應力（大小及型態）與環境條件會導致應力腐蝕龜裂、腐蝕疲勞或磨損腐蝕等情況之發生。

- (a) 對應力腐蝕龜裂易發生的環境下，避免使用較敏感的合金，若無法確保，則外力或內應力需保持為極小值。
- (b) 對在一腐蝕環境下之金屬遭受疲勞之情況，必須確保金屬由耐蝕塗裝加以適當的保護。
- (c) 導致金屬表面有壓力情況者如鎚打（peening）、滲碳（carburizing）或氮化（nitriding）等經常對防制腐蝕疲勞及磨損腐蝕有益。

5. 塗裝

若金屬在所考慮之環境下之耐蝕性不良，則應準備設計適當的保護塗裝，例如：

- (a) 金屬反應生成物，例如在鋁材上之陽極氧化膜，在鋼材上之磷酸鹽塗裝，然後油漆或注入油脂。在輕金屬和合金（鋅、鋁、鎳、鎂）等上塗裝鉻酸鹽膜。
- (b) 金屬塗裝形成一保護屏障（鎳、鉻）和使用犧牲作用保護底材（例如鋼材上有鋅、鋁或鎳等材料）。
- (c) 無機塗料例如亮漆、玻璃和陶瓷。
- (d) 有機塗料例如油漆、塑膠和油脂。

注意在使用塗裝前，底質應作適當的前處理。

6. 環境

為使環境較缺侵略性，可清除容易造成腐蝕之要素，如降低溫度及流速或防制水及濕氣易於侵入之處。

- (a) 對大氣腐蝕，降低空氣之濕度、清除固體，添加揮發性的腐蝕抑制劑（對鋼材而言）。
- (b) 對水中腐蝕可清除溶解氧，增加 PH 值（對鋼材）及添加抑制劑。對溶液中之鈍態金屬不含其他氧化物。出現溶解氧對所有金屬表面可保持為鈍態。而在某些系統可增加溶液之流速而達此效果。

7. 界面的電位

- (a) 可利用犧牲陽極或加強電流，使界面之電位保持相當地負值而得以陰極保護金屬。
- (b) 使界面之電位保持相當地正值造成鈍態而保護金屬（限制金屬在所考慮的環境下為鈍態）。

8. 腐蝕試驗與偵測

- (a) 一金屬或合金在特殊環境下製造（新配方之合金或新環境下），現沒有其行為之資料，則必須進行腐蝕試驗。
- (b) 偵測環境組成，金屬腐蝕速率、界面電位等以確保防蝕效果。

9. 監工及檢查

確保在現場或工廠所進行之塗裝之應用，需依規範進行適當的監工和檢查。

在油漆系統能合乎施工規範前，需進行許多腐蝕試驗來加以驗證。但是在現場應用時，必須有效地監工和檢查，才能得到良好的結果。同樣地在工廠所進行的塗裝作業，如噴漆、熱浸鍍或電鍍塗裝亦應如是。

最後必須指出的是雖然一特殊防蝕法對所考慮的結構物可能相當有效，但在其他地方，可能會有意料不到的腐蝕風險。最佳的範例是使用陰極防蝕其迷失電流將會導致鄰近未保護之結構物或埋在混凝土中之鋼筋發生腐蝕現象。若陰極防蝕係使用高強度鋼螺絲固定時，則亦可能導致氫氣之吸收和氫脆現象。

2. 基本的分類

任何腐蝕控制之歸類必須根據腐蝕之電化學原理，此可依據 Evans 圖 (圖 1) (6) 加以說明

- (1) 腐蝕反應之熱力學降低。
- (2) 陰極反應極化之增加 (陰極控制)。
- (3) 陽極反應極化之增加 (陽極控制)。
- (4) 在陽極與陰極間阻抗之增加 (電阻控制)。

Tomashov (9) 曾根據腐蝕之電化學機理製成詳細之控制計劃如表 3 所示，然而雖然較表 2 更為基本，但仍有一些限制。係因為並非經常可準確地定義控制因素，且通常包含的控制因素超過一種以上。故由一水溶液中去除溶解氧 (部份或

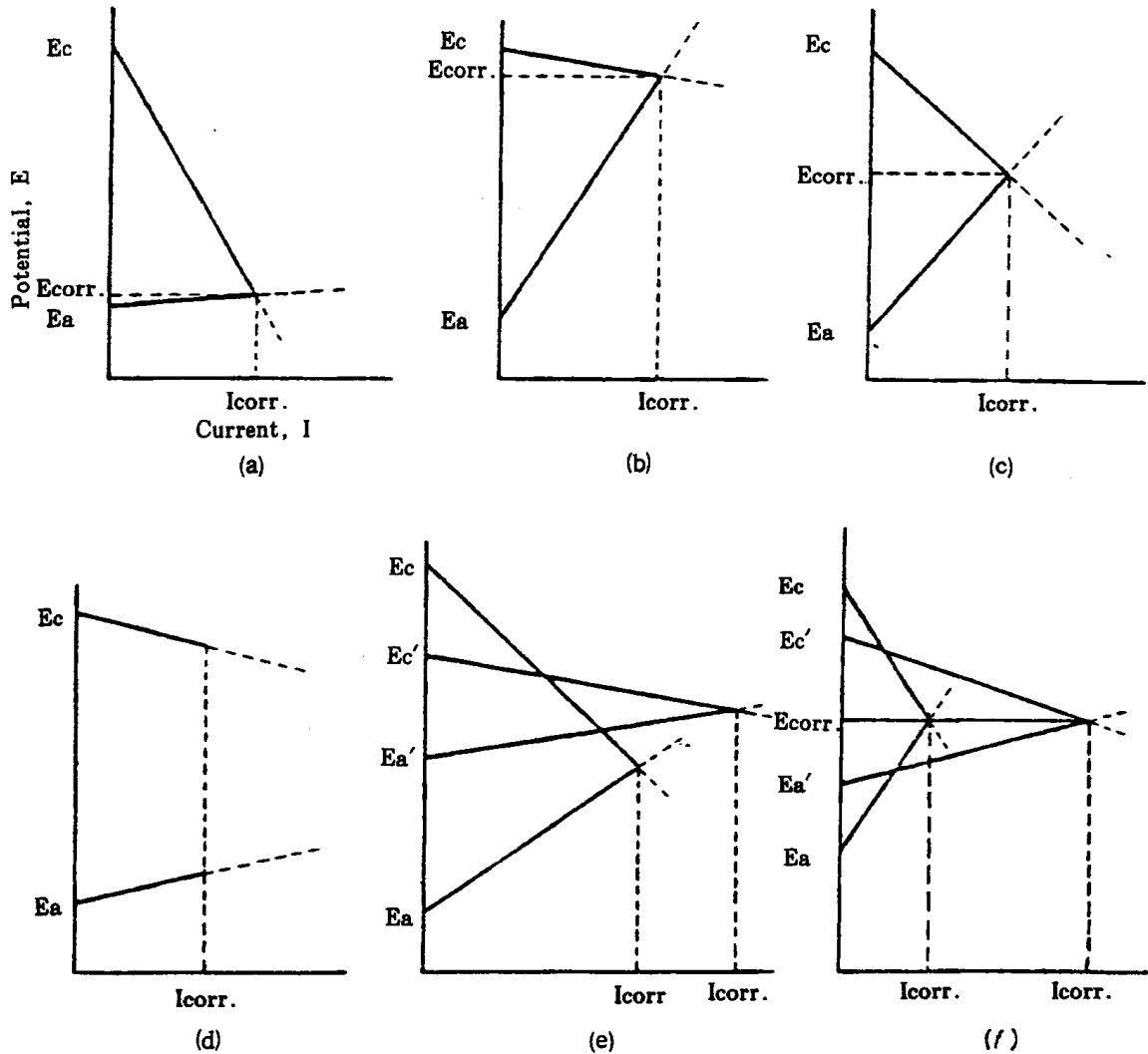


圖 1 Evan 圖說明(a)陰極控制(b)陽極控制(c)混合控制(d)電阻控制(e)腐蝕反應具較高之熱力學趨勢者可能得到較低之腐蝕速率(f)腐蝕電位無法表明腐蝕速率 (6)

表 3 腐蝕控制較基本之分類⁽⁴⁾

分類原理	所包含的系統部份	腐蝕控制法	範 例
(a)增加系統的熱動力學穩定	金 屬	• 與熱力較穩定的金屬合金	• 在銅中加入金或在鎳中加入銅
	水 環 境	• 降低溶液中之氧氣還原 (redox) 電位, 即降低陰極平衡電位 $E_{eq.,c}$ 之數據 • 增加 M^{2+}/M 平衡之電位, 即增加陽極平衡電位 $E_{eq.,a}$ 數據	• 由提昇 PH 值, 清除溶解氧或其他氧化類而降低 a_{H^+} 值 • 由溶液中去除合成物 (例如 CN ⁻ 離子) 增加 a^{2+}
	氣態環境	• 清除使金屬不穩定的氧氣或其他氧化氣體	使用惰性大氣 (氫、氮、氬) 或真空
	金屬表面	• 使用熱力學穩定金屬連續膜塗裝	在銅金屬上塗裝金金屬
(b)增加陰極控制	金 屬	減少陰極反應之運動學	• 改變兩金屬連結之陰極金屬特性 • 鍍陰極金屬 (鐵鍍鎳而與鋁接觸) • 使用油漆塗裝 • 減少陰極金屬之面積
		清除陰極不純物, 確保陰極相不沉澱	• 從鋅、鋁、鎂中清除重金屬不純物 (使用為犧牲陽極或在乾電池中用鋅情況)。
		增加陰極之過電位	• 鋅之混合物; 鎂與鎳合金
	環 境	減少陰極反應之運動學	• 減少氧氣之活性 a_{O_2} , 氧氣或氧化物之濃度, 降低溫度、速度和激動等。
		降低金屬之電位	使用犧牲陽極或加強電流作陰極防蝕保護, 用塗裝犧牲保護例如在金屬上塗刷鋅, 鋁或鎳等
		陰極抑制	• 由於在水中 PH 值增加而形成鈣質沈積物。 • 在酸中填加毒氣 (砷、銻、鉍) 或有機的抑制劑。
(c)增加陽極控制	金 屬	• 合金使金屬增加鈍態化 • 合金得較保護的腐蝕生成物。 • 引入電化學活性陰極使易鈍態化。 • 增加外界電動勢之電位。	• 將鐵與鉻及鎳合金。 • 在鋼材上填加低濃度的銅、鉻、鎳。 • 加鉑, 鈮及其他貴重金屬於鉗, 鉻及不銹鋼中。 • 鋼材, 不銹鋼與鉗之陽極防蝕
	環 境	• 增加溶液之氧氣還原電位。	填加 O_2 , HNO_3 或其他氧化類於還原酸中而使不銹鋼鈍態化。
		• 填加陰極抑制劑。	• 填加鉻酸鹽, 硝酸鹽及安息酸鹽於中性溶液與鐵接觸。 • 金屬之抑制底漆如紅丹, 鉻酸鋅及磷酸鋅。
	表 面	• 金屬塗裝可即時變為鈍態。 • 表面處理使易於形成鈍化膜。	• 鉻金屬塗裝於鐵金屬上。 • 用 HNO_3 磨光不銹鋼清除不純物。 • 鉻金屬用鉻酸鹽處理。
(d)電阻控制	表 面	塗裝	• 有機質塗裝增加陽極與陰極面積間之電位降 (IR drop)
	環 境	清除會增加電導度的水或電解質。	• 設計上考慮使其易於排水; 土壤中之水份易排出。

全部)，降低反應的熱動力，同時也增加陰極反應的極化，兩者都將助成腐蝕速率之降低，且後者影響較為顯著。

塗裝主要之功能為當作屏障，將底層的金屬與外界環境隔離，且在一些情況下，例如在鋼材上有一不透水的持續透明的琺瑯，可視為熱動力控制，而一厚層瀝青塗裝之保護行為也如同透明之琺瑯。通常油漆塗裝、氧氣和水可滲透，而在抑制的底漆（紅丹、鉍鉻酸鹽）情況下，陽極控制將很顯著。而相反的使用含鉍量多的底漆，將對底質提供陰極保護。

Tomashov⁽⁹⁾認為使用多種防蝕法，可使腐蝕控制達到最大的效果。例如：鉻與鐵合金產生一鈍態保護膜，此鈍態膜可由增加溶液中之氧氣還原（redox）電位、或與鉑（pt）、鈦（pd）金屬合金、或由外電源之電動勢而增加電位等而使之提高。然而沒有理由說明不銹鋼不需要陰極防蝕，雖然此像是矛盾，仍有時需要陰極防蝕，特別是當與軟鋼接觸時。

四、結 論

- (1) 選擇一特定的腐蝕控制絕非簡單事，必須在最後採取決定前考慮許多因素。特別是當所考慮的合金或環境之腐蝕條件沒有先例時，更要慎重從事。

- (2) 避免結構物上之設計特性助長腐蝕，此現象和安裝防蝕措施一樣的重要，這方面的腐蝕控制常受忽略。

- (3) 腐蝕試驗及偵測、監視與檢查都是腐蝕控制之必要的工作。

參考文獻

- (1) Vernon, W.H.J., "Metallic Corrosion and Conservation" in the Conservation of Natural Resources, Institution of Civil Engineers, London 105-133 (1957).
- (2) Shreir, L.L., British Corrosion 5. 11. (1970).
- (3) Hoar, T.P., Report of the Committee on Corrosion and Protection, D.T.I. Published by H.M.S.O. London (1971).
- (4) "Materials Selector" Material Engineering, 74 (1972).
- (5) Shreir L.L., Corrosion Vol. 1 and Vol. 2, 2nd Edition Newnes-Butterworths, London 1976.
- (6) Rabald E., Corrosion Guide, 2nd Edition, Elsevier Amsterdam (1968).
- (7) "Corrosion Date Survey" National Association of Corrosion Engineers, Houston (1967).
- (8) Rabald E., Bretschneider, H. and Behrens, D. (editors) "Dechema Materials Tables" (1953-75) (in German).
- (9) Tomashov, N.D., Corrosion Science, 1, 77 (1961).