

## 鍍鋅鋼材、5%鍍鋁鋅鋼材及304不銹鋼之海洋 大氣腐蝕研究

洪耀宗<sup>\*,\*\*</sup>、王志華<sup>\*</sup>、施漢章<sup>\*\*</sup>、徐希白<sup>\*</sup>、林益全<sup>\*</sup>、劉日煬<sup>\*</sup>

The Atmospheric Corrosion of Galvanized Steel, 5% Aluminum-Zinc  
Coated Steel and 304 Stainless Steel in Marine Environments  
Yaw-Tzong Horng, Jyh-Hwa Wang, Han C. Shih, H.P. Shu, Y.C. Lin,  
and J.Y. Liu

### 摘要

鋼鐵材料常使用熱浸鍍鋅法進行防蝕處理，但在沿海鹽害地區及硫磺地區等高腐蝕性大氣環境使用時，耐蝕性則較差。本研究報告包括使用高鍍鋅量熱浸鍍鋅鋼材、5%熱浸鍍鋁鋅鋼材及304不銹鋼材，自1993年在台灣西部沿海地區進行大氣腐蝕試驗。304不銹鋼材並模擬比較其存在間隙時之腐蝕差異性。

由實驗結果顯示高鍍鋅量之熱浸鍍鋅鋼材由於形成較厚的氧化物，使其對鋼底材有較佳之耐蝕保護性，304不銹鋼材料其腐蝕速率雖低，但是形成不均勻之腐蝕現象。利用掃描式電子顯微鏡（SEM）及能量分散能譜儀（EDS）觀察表面變化及表面元素分佈情形。並以化學分析電子儀（ESCA）分析腐蝕生成物。A級熱浸鍍鋅鋼材表面腐蝕生成物主要為 $Fe_2O_3$ ，顯示已不再對鋼底材提供伽凡尼保護作用。

關鍵詞：熱浸鍍鋅、5%熱浸鍍鋁鋅鋼材、間隙腐蝕、掃描式電子顯微鏡、能量分散能譜儀、化學分析電子儀

### Abstract

Hot-dip galvanizing (zinc coatings) has been widely used to improve the atmospheric corrosion resistance of steel for many years. It has good corrosion resistance in general atmospheric environment, but in coastal and sulfurous areas the zinc-coated steel corroded in short period.

In this study the results of atmospheric corrosion test of high-zinc coated steel, 5% aluminum-zinc coated steel and 304 stainless steel at Taiwan western coastal area after seven years. The

---

\* 中華電信研究所

Telecommunication Laboratories, Chung-hwa Telecom Co., Ltd. Taiwan.

\*\* 國立清華大學材料科學工程研究所

Department of Materials Science and Engineering, National Tsing-Hua University, Taiwan.

crevice corrosion behavior of 304 stainless steel was also analyzed in this study.

The results obtained from the electrochemical measurement showed that the high-zinc coated steel provided the better anti-corrosion performance to the base metal because of the thicker zinc coated layer. 304 stainless steel revealed non-homogeneous corrosion behavior even though it had the lower corrosion rate in marine environments. The corrosion behaviors and products were also analyzed with SEM, EDS and ESCA. The major corrosion product of class A zinc-coated steel in severe marine environment is  $Fe_2O_3$ , and this result shows that its zinc coating has no more galvanized protection to the base steel.

Key words: hot-dip galvanized steel、5% aluminum-zinc coated steel、crevice corrosion、SEM、EDS、ESCA

## 一、前言

熱浸鍍鋅鋼材在一般大氣環境中使用年限可達10 (soluble anode)，以保護鋼鐵底材，其處理方式早已成為有效且廣為使用的防蝕方法之一。因此目前曝露於大氣腐蝕中之金屬材料常使用熱浸鍍鋅法 (galvanizing) 進行表面防蝕處理，但是在較具腐蝕性之環境，如：接近沿海之鹽害地區，由於鹽份含量的增加及工業區以硫氛 (carbonyl sulfide) 含量為主成份之環境時<sup>(1)</sup>，其耐蝕性較差，使用年限縮短。鍍鋅層的厚度、孔洞性 (porosity)、與鋼鐵底材之附著性 (adhesion)、所形成的氧化層 (oxidation layer) 特性均會影響其耐蝕性。鋅-5%鋁鍍層 (以下簡稱5%鍍鋁鋅) 之金相組織含有富鋅區 (Zinc-rich interdendritic region) 及富鋁區 (Aluminum-rich dendrites region) 兩相<sup>(2,3,4)</sup>，前者之腐蝕速率較快，後者之腐蝕速率則較慢。富鋅區所產生之腐蝕生成物形成一腐蝕阻礙層 (corrosion barrier)，因此5%鍍鋁鋅的耐蝕效果較熱浸鍍鋅優異<sup>(5,6)</sup>，可以提高金屬器材在腐蝕性大氣環境中之使用年限。本研究除了測試上述兩種不同之金屬鍍層外，並測試304不銹鋼，佈放在台灣中部沿海地區，經過長期大氣曝露試驗後，上述材料之腐蝕特性變化。

## 二、實驗方法

### 2.1 試驗用材料

試驗用材料包括A、B、C級鍍鋅鋼絞線與鋼片<sup>(7)</sup>、5%鍍鋁鋅鋼絞線與鋼片與304不銹鋼線與鋼片，鋼片之大小為10 x 15 平方公分。

另外將鋼材切割為2.0 x 2.0 cm<sup>2</sup>之方形試片，利用金屬元素分析儀 (Spectrolab.M5，亦稱輝光放電分光儀，GDS)，於22°C，65%R.H 下量測金屬底材之化學成份與鍍鋅量或厚度，如表一所示。

### 2.2 大氣腐蝕試驗

於台灣中部沿海地區，包括大甲及北港沿海地區，建立兩處大氣腐蝕試驗場<sup>(8)</sup>，試片放置在試驗架上與水平成30度角，面向海的方向，試片經一定時間試驗後取回實驗室中，記錄<sup>(9~12)</sup>試片正面 (skyward surface) 及背面 (groundward side) 之變化，並測其電化學之腐蝕特性及分析其腐蝕生成物。試驗現場之金屬表面腐蝕變化，包括線材及片材，其表面腐蝕情形區分為五等級，如表二所示。

### 2.3 鹽份含量測定

為比較鹽份 (salinity) 對金屬腐蝕程度之影響，本研究於大氣腐蝕試驗場裝設鹽份收集裝置。該裝置是採用濕燭法 (wet candle method)<sup>(13,14)</sup> 進

行，以繃帶纏繞於聚氯乙烯管（外徑3.4公分）並垂入一雙口瓶中，瓶中裝入蒸餾水，瓶子以適當裝置固定並設置遮雨蓬以避免雨水及陽光直接照射。定期前往收集繃帶上的鹽份後，與瓶中水混合，以離子層析儀（Ion Chromatography, IC, Dionex DX100）測試大氣中氯離子含量。

## 2.4 機械強度變化

利用拉力試驗機（Microcomputer Universal Material Tester, 弘達公司, Type 8101），量測其機械強度（拉斷力）之變化。由大氣腐蝕試驗現場實際佈放之金屬線材，經過7年之曝露試驗後，其金屬表面銹蝕程度不一，依抗拉試驗<sup>(15)</sup>取適當長度，至少250mm以上，中央標距200mm，以每分鐘約100mm之拉速試驗，至拉斷時之最大張力即為其拉斷力。

## 2.5 電化學測試

大氣曝露腐蝕試驗之試樣在經過7年曝露後取回進行電化學測試。金屬材質之腐蝕特性變化，則應由腐蝕試片之電化學測試而獲知，此種測試包括極化曲線（polarization curve）。由極化曲線之測試可得知試片之腐蝕速率及鈍態（passive）現象。電化學測試皆在3%氯化鈉（NaCl）溶液中進行，使用之儀器為恆電位儀（potentiostat, EG&G, M273A），與頻率分析儀（frequency response analyzer, Schlumberger FRA1255）。使用之參考電極為飽和甘汞電極（saturated calomel electrode, SCE）。極化曲線測量之電位掃描速率為1mV/sec。交流阻抗測試之電位為自然腐蝕電位，測試頻率為100kHz~0.01Hz，電位振幅為5mV。

## 2.6 SEM及EDS分析

利用掃描式電子顯微鏡（Scanning Electron Microscopy, SEM）及附加之能量分散能譜儀（Energy Dispersive Spectroscopy, EDS），使用之儀

器型號為：Camscan SEM with BE detector and EDS）。進行大氣腐蝕試驗後金屬樣品表面結構觀察，並分析其表面化學組成。

## 2.7 腐蝕生成物分析

鑑定金屬材料之腐蝕生成物可以得到相當多的腐蝕資料，由於金屬鍍層鋼材（metallic coated steel）之大氣腐蝕機制複雜，通常包括相當多的反應，例如金屬鍍層的特性、大氣腐蝕的環境（曝露的位置與距海的遠近等因子）等皆有關係。金屬鍍層之腐蝕反應一般推測與大氣中之SO<sub>2</sub>、NO<sub>x</sub>、H<sub>2</sub>S等有關。

利用化學分析電子儀（Electron Spectroscopy for Chemical Analysis, ESCA, 美國Physical Electronics PHI1600型），此儀器亦稱為X-ray Photoelectron Spectroscopy（XPS）。X-ray光源為Al/Mg雙陽極（dual anode），能量分析儀為10-360型spherical capacitor analyzer加上multichannel detector。利用ESCA進行大氣腐蝕試驗後金屬樣品表面腐蝕生成物之元素鑑定及化學態（chemical state）分析。試樣取自7年大氣腐蝕試驗後之鋼線樣品，樣品長度1.0公分。

## 三、結果與討論

### 3.1 鹽份含量測定

鹽份測定平均值為135ppm，含鹽份量以冬季較高，夏季則較低。換言之，以台灣海島型氣候及冬季之東北季風，對金屬腐蝕具有加速之作用。

### 3.2 機械強度變化

經過七年之大氣腐蝕試驗後之鋼線，其機械強度變化如表三所示。A級鍍鋅鋼線之機械強度降低30.63%，B級鍍鋅鋼線之機械強度降低16.72%，C級鍍鋅鋼線之機械強度則僅降低5.38%，5%鍍鋁鋅鋼線之機械強度降低13.03%，不銹鋼線之機械強度

初值雖較低，但耐蝕性較佳，故機械強度變化小。A 級鍍鋅鋼線之腐蝕程度已達5 級，機械強度亦已小於規格安全值。因此由現場鋼材之腐蝕程度可判斷此鋼線材料更換之時間，以避免因機械強度急遽降低導致安全性之顧慮。B 級鍍鋅鋼材、C 級鍍鋅鋼材、5% 鍍鋁鋅合金鋼材之腐蝕程度均為4 級。304 不銹鋼材之腐蝕程度則介於4~5 級之間，304 不銹鋼材若有間隙 (crevice) 存在，如圖1 所示，在間隙處其表面腐蝕程度則較嚴重，但是其整體之機械強度之變化仍小。

### 3.3 電化學測試

大氣曝露試驗之試樣在試驗架上與水平成30° 角，面向海的方向。C 級鍍鋅鋼片與5% 鍍鋁鋅鋼片經過7 年 (1993.10~2000.12)，304 不銹鋼試片曝露時間為1995 年7 月至2000 年12 月。取回曝露後之不同金屬鍍層在3%NaCl 中之腐蝕電流 (corrosion current,  $I_{corr}$ ,  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ )，腐蝕電位 ( $E_{corr}$  (mV) vs. SCE) 如表四所示。5% 鍍鋁鋅之腐蝕電流最高，C 級鍍鋅由於鍍層較厚，故產生較厚鋅白產生保護底材之效果，腐蝕電流較低，腐蝕速率較低。不銹鋼表面由於形成鈍態膜 (passive film)，故其腐蝕電流最小，腐蝕速率最低。

### 3.4 SEM 及 EDS 測試

A 級鍍鋅鋼線，B 級鍍鋅鋼線，C 級鍍鋅鋼和5% 鍍鋁鋅鋼線經過7 年之大氣腐蝕試驗後，利用電子顯微鏡觀察其金屬表面的變化，如圖2~圖5 所示，304 不銹鋼之表面如圖6 所示。利用EDS 分析金屬鍍層表面成份，如圖7~圖10 所示。其主成份如表五所示。由表五中可知經過長期之大氣腐蝕曝露試驗後，A 級鍍鋅鋼材表面已不含鍍鋅層，而是存在氧化鐵銹層，B 級與C 級鍍鋅鋼材雖然亦是鍍鋅表面，但是由於其鍍鋅層較厚，其表面之腐蝕生成物仍為鋅之氧化物，5% 鍍鋁鋅合金鋼材表面鋅含量則略小於B 級與C 級鍍鋅鋼材。因此推測由於鍍鋅層厚度之增加，所產生的表面腐蝕生成物作為抗腐

蝕層 (passive protectors)，使得含高鍍鋅量之B 級與C 級鍍鋅鋼材其耐蝕性增加，其機械強度仍在可使用之範圍。5% 鍍鋁鋅合金則由於其腐蝕機制之富鋅區與富鋁區之作用<sup>(16,17,18)</sup>，其耐蝕程度與B 級鍍鋅鋼材接近。由表五中亦可知，在所有金屬鍍層中皆含有少量的氯離子成份，其餘較多之氯離子似應已被沖刷掉 (washed away)。

每種金屬試片表面幾乎都含有硫的成份，可見即使在台灣的濱海大氣環境中，硫氮仍是大氣腐蝕的明顯因子 (significant factor)，此種氣候因素推測應與台灣中部沿海地區工業化趨勢有關。在不受污染之濱海大氣環境中，若熱浸鍍鋅之氧化層僅包含氧化鋅 (zinc oxide) 與碳酸鹽類 (carbonate)，氧化物之強度 (compactness) 與底材之附着力會表現較佳<sup>(19, 20, 21)</sup>；若在遭受污染如氧化硫 (sulfur oxide) 之濱海大氣環境中，熱浸鍍鋅氧化層易含有大量之硫氧化物 (oxysulfate)，因此影響其氧化層之強度與保護鋼底材之耐蝕性<sup>(22, 23, 24)</sup>。

### 3.5 腐蝕生成物分析

利用化學分析電子儀分析：A 級，B 級與C 級熱浸鍍鋅鋼材，5% 熱浸鍍鋁鋅鋼材在大氣腐蝕曝露試驗後之腐蝕生成物，其結果如表六所示。A 級鍍鋅鋼材表面已不含純鋅層，此結果與EDS 之測試結果一致，B 級與C 級鍍鋅鋼材表面多為氧化鋅層，5% 鍍鋁鋅鋼材則為氧化鋅層與氫氧化鋁。

## 四、結論

1. A 級鍍鋅鋼材腐蝕速率最快，機械強度下降最大。B 級與C 級鍍鋅鋼材，有較厚之鍍鋅層增加其耐蝕性，機械強度降低幅度小於A 級鍍鋅鋼材。
2. 5% 鍍鋁鋅鋼材由於其表面腐蝕氧化物特殊之腐蝕機制形成，因此其機械強度降低值與B 級鍍鋅鋼材接近。
3. 304 不銹鋼材表面銹蝕程度大於B 級與C 級鍍鋅鋼材，但是此種表面腐蝕對其機械強度影響較

小。有間隙存在時，其腐蝕程度才會較嚴重。

4. 在台灣的濱海大氣環境中，硫氮仍是大氣腐蝕的明顯因子。

## 五、參考文獻

1. T.E.Graedel, G.W.Kammlott, and J.P.Franey, *Science*, 212 (1981) 663.
2. R.F.Lynch, *J. of Metals*, (1987)39.
3. Bruce Chalmers , *Principles of Solidification*, (1964) 204.
4. C.F.Yang, K.L.Lin and R.Hsiao , "Corrosion Resistance and Batch-type Process of Hot-dipped 5%Al-Zn Coatings", *Proceeding of the 1990 Annual Conference Of the Corrosion Engineering Association of R.O.C.*, (1990)143.
5. Y.T. Horng, J.H. Wang, H.P. Hsu, Y.C. Lin and K.Y.Chen , "A Study on Corrosion Resistance of Galvanized Steel Compared to 5% Aluminum-Zinc Alloy Coatings in Marine Environments", *Proceeding of the 1996 Annual Conference of the Corrosion Engineering Association of R.O.C.*, (1996)1.
6. A. Brenner and G. Riddell, *J. Res. Nat. Bur. Std.(U.S.)*, 39 (1974) 385.
7. ASTM A475-78, "Zinc-coated Steel Wire Strand".
8. 電信架空線路立桿、拉線及撐桿施工規範，84-工00-22(1)號。
9. ASTM G50-76.
10. ASTM G33-72.
11. T.S.Lee & K.L. Money , "Difficulties in Developing Tests to Simulate Corrosion in Marine Environments " , *Material Performance*, Aug. (1984) 28.
12. Sheldon W. Dean Jr., "Planning Instrumentation & Evaluation of Atmospheric Corrosion Tests & A Review of ASTM Testing", *Atmospheric Corrosion*, (1982) 195.
13. H.R.Amblar & A.A.J Bain , "Corrosion of Metals in the Tropics", *J. Appl. Chem.*, 5, Sep. (1955) 437.
14. Z.K.A.Moszynski, "The Bomb Method for the Determination of Sulphur & Chlorine in coal", *J. Appl. Chem.*, May, (1960) 211-215.
15. 電信技術規格，材線46041-0(ML4601-0)，『鍍鋅鋼絞線』。
16. J.J.Friel, H.E.Townsend, *Sheet Metal Ind.*, Vol.60, (1983) 506.
17. H.E. Townsend, J.C. Zoccola, *Material Performance*, No. 10, Vol.18 (1979) 13.
18. J.J.Friel "Atmospheric Corrosion Products on Al, Zn, and Al-Zn Metallic Coatings", *Corrosion*, (1986) 422.
19. G.Schikorr, *Metall.* Vol.15(1961) 161.
20. U.R.Evans, *Nature* ,206 (1965) 980.
21. K.Barton, *Protection Against Atmospheric Corrosion* (London, England: John Wiley and Sons, (1976) 48.
22. K. Barton, Z. Bartonova, *Werkst, und Korr.* 201 (1969) 87.
23. T.Biestek, M.Brys, N.Sokolov, D.Knotkova, R.Ranushivili, W.Kozhukharov, M.Seidel, *Zashch, Met*, 19-5 (1972) 750.
24. A.M.Beccaria, "Zinc Layer Characterization on Galvanized Steel by Chemical Methods ", *Corrosion*, (1990) 906.

表一、試驗用金屬之底材成份、鍍鋅量與鍍層厚度。

Table 1. The chemical compositions and coating layer thickness of test specimens.

金屬底材	化學成份					鍍鋅量(g/m <sup>2</sup> ) 或鍍層厚度(mm)
	C	Si	Mn	P	S	
A/Zn	0.61	0.22	0.47	0.019	0.012	230
B/Zn	0.63	0.22	0.73	0.023	0.012	488
C/Zn	0.63	0.22	0.72	0.023	0.004	732
5%AZ	0.61	0.22	0.47	0.019	0.012	0.10
304SS	0.06	0.59	1.18	0.035	0.017	Cr (18.23); Ni (8.62)

表二、大氣腐蝕線材腐蝕等級分類表。

Table 2. The corrosion classification grade of test specimen after atmospheric corrosion.

腐蝕等級	1級	2級	3級	4級	5級
腐蝕變化	表面具有金屬光澤	表面微白部份光澤	表面灰白沒有光澤	開始產生銹蝕點	完全銹蝕

表三、大氣腐蝕後之機械強度變化。

Table 3. The break strength change of galvanized steel and 304 wire specimens after seven years' atmospheric corrosion in Taiwan coastal area.

樣品種類	平均值(kg) (試驗後)	平均值(kg) (試驗前)	拉斷力 降低(%)
A級鍍鋅鋼線	684	986	30.63
B級鍍鋅鋼線	797	957	16.72
C級鍍鋅鋼線	879	929	5.38
5%鍍鋁鋅鋼線	908	1044	13.03
304不銹鋼線	541	544	0.89

表四、大氣腐蝕後金屬在3%NaCl溶液中之腐蝕特性值。

Table 4. The corrosion parameters of specimens in 3% NaCl aqueous solution after long term atmospheric exposure test.

金屬鍍層	腐蝕速率 (mpy)	腐蝕電流密度 ( $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ )	腐蝕電位 $E_{\text{corr}}$ (mV) vs. SCE
5%AZ	3.096	251.7	-614
C/Zn	$1.81 \times 10^{-4}$	$2.32 \times 10^{-2}$	-830
304SS	$0.36 \times 10^{-4}$	$0.58 \times 10^{-2}$	-365

表五、大氣腐蝕曝露試驗後金屬表面主成份元素分析。

Table 5. The EDS analysis of specimens after seven years' atmospheric exposure test.

金屬底材	化學成份					
	Zn	Fe	Cl	Al	Na	S
A/Zn	---	54.43	0.27	1.75	41.25	0.51
B/Zn	57.76	9.95	1.80	9.31	0.15	3.01
C/Zn	67.32	2.15	5.02	7.72	2.90	5.54
5%AZ	50.69	4.57	5.59	10.28	0.05	7.58

表六、大氣腐蝕曝露試驗後金屬表面腐蝕生成物分析。

Table 6. The corrosion products analysis by ESCA after seven years' atmospheric exposure test.

A級熱浸鍍鋅	B級熱浸鍍鋅	C級熱浸鍍鋅	5%熱浸鍍鋁鋅
Zn, ZnO, ZnCl <sub>2</sub> , Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , FeOOH Sulfate	Zn, ZnO, ZnCl <sub>2</sub> , Sulfate	Zn, ZnO, ZnCl <sub>2</sub> , Sulfate	Zn, Al ZnO Al(OH) <sub>3</sub> Sulfate



圖 1. 304不銹鋼材之間隙腐蝕外觀。  
Fig 1. The crevice specimen of 304 stainless steel after seven years' atmospheric exposure test(1000X).

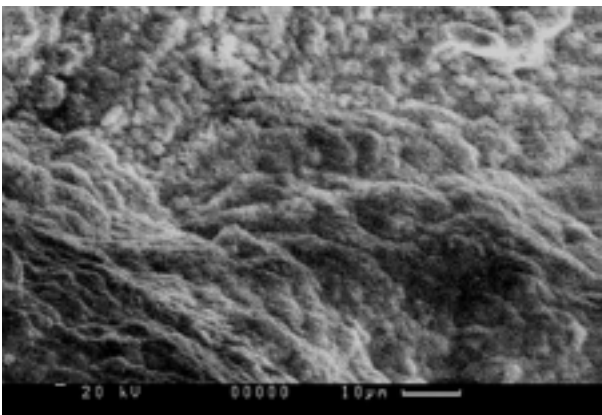


圖 2. A 級鍍鋅鋼材大氣腐蝕後之表面形態圖 (1000X)。  
Fig 2. The surface morphology of A class galvanized steel after seven years' atmospheric exposure test (1000X).

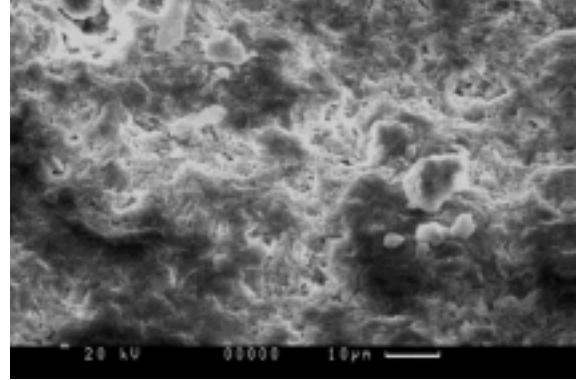


圖 3. B 級鍍鋅鋼材大氣腐蝕後之表面形態圖(1000X)。  
Fig 3. The surface morphology of B class galvanized steel after seven years' atmospheric exposure test(1000X).

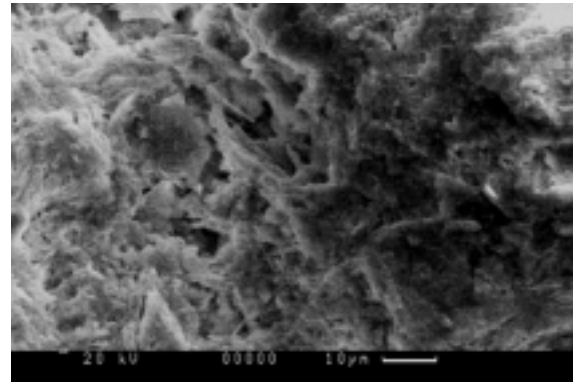


圖 4. C 級鍍鋅鋼材大氣腐蝕後之表面形態圖(1000X)。  
Fig 4. The surface morphology of C class galvanized steel after seven years' atmospheric exposure test(1000X).

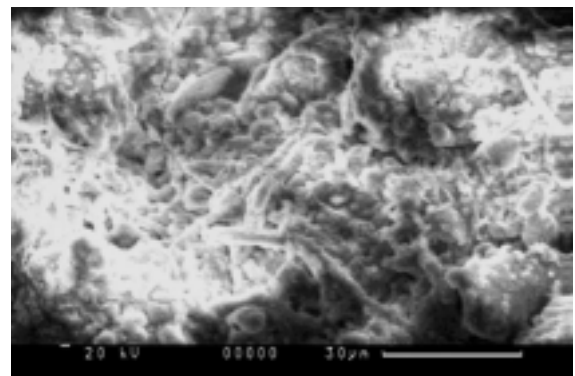


圖 5. 5%熱浸鍍鋁鋅鋼材大氣腐蝕後之表面形態圖 (1000X)。  
Fig 5. The surface morphology of 5% aluminum-zinc coated steel after seven years' atmospheric exposure test (1000X).

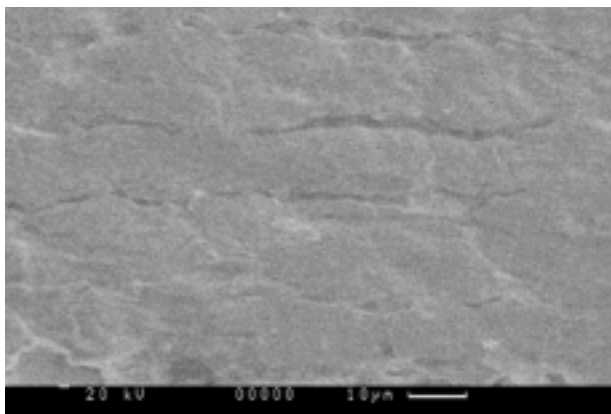


圖 6. 304不銹鋼材大氣腐蝕後之表面形態圖(1000X)。

Fig 6. The surface morphology of 304 stainless steel after seven years' atmospheric exposure test(1000X).

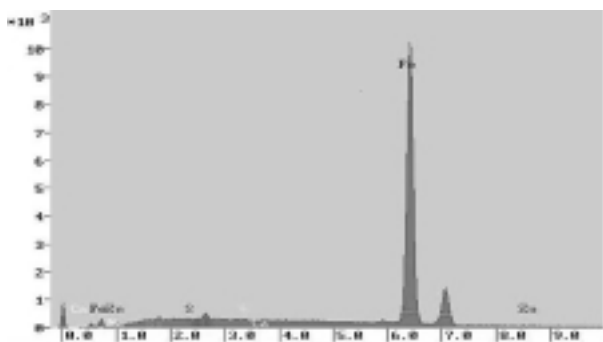


圖 7. A 級鍍鋅鋼材大氣腐蝕後之EDS 分析圖。  
Fig 7. The EDS analysis of A class galvanized steel after seven years' atmospheric exposure test.

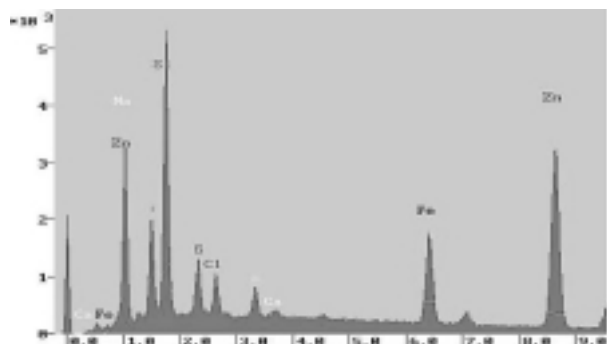


圖 8. B 級鍍鋅鋼材大氣腐蝕後之EDS 分析圖。  
Fig 8. The EDS analysis of B class galvanized steel after seven years' atmospheric exposure test.

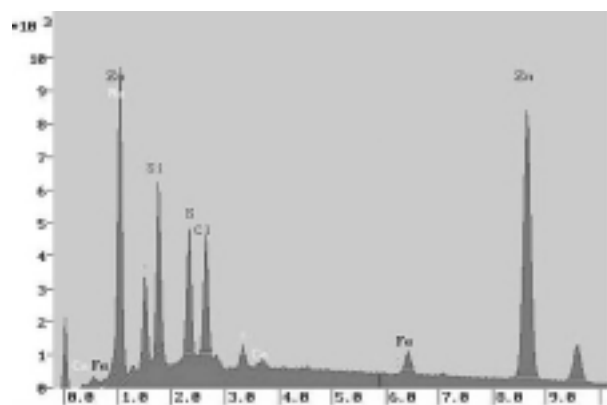


圖 9. C 級鍍鋅鋼材大氣腐蝕後之EDS 分析圖。  
Fig 9. The EDS analysis of C class galvanized steel after seven years' atmospheric exposure test.

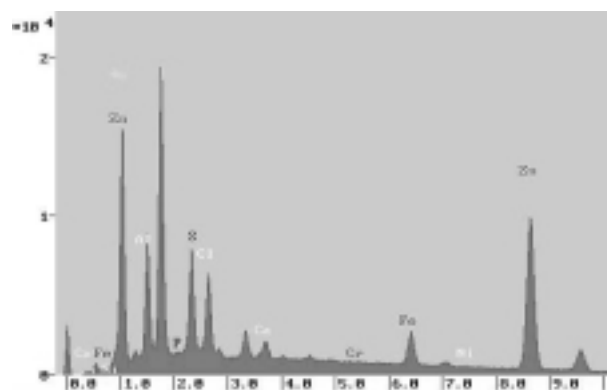


圖 10. 5%鍍鋁鋅鋼材大氣腐蝕後之EDS 分析圖。  
Fig 10. The EDS analysis of 5% aluminum-zinc coated steel after seven years' atmospheric exposure test.