

# 熱浸鍍鋅防蝕原理與壽命

魏豐義\*

## Anti-corrosion Mechanism and Service Life of Hot Dip Galvanizing

Feng-I Wei\*

### 摘要

熱浸鍍鋅在防止鋼材腐蝕上已廣為人所用，但其會因環境的差異，造成抗蝕性的不同，進而影響其保護底材的壽命。本文乃就熱浸鍍鋅層的電化學特性和在大氣、水溶液、混凝土中的腐蝕行為和抗蝕原理做一介紹，進而就已有之數據說明不同環境下之壽命，其中以氯離子和硫酸根濃度影響最大，尤其前者，值得設計與使用者多加留意。

關鍵詞彙：防蝕，壽命，熱浸鍍鋅

### ABSTRACT

Hot dip galvanizing has been widely used to prevent steel from corrosion. However, its anti-corrosion ability changes with the environment resulting in the change of its service life. In this paper, electrochemical characteristics of different phases in the zinc coating layer and corrosion behaviour and anti-corrosion mechanism of hot dip galvanizing in atmosphere, aqueous solution and concrete are introduced. Furthermore, its service life in different environment is described by the published data which shows that the concentrations of chloride and sulfate ions possess the greatest influence on its service life, especially the former. These results are noticeable for designers and users to pay more attention.

Key words: Corrosion, Service life, Hot-dip Galvanizing

### 一、前言

鋼鐵材料具有多項優點，尤其是強度高、易加工和耐地震，因此廣泛地被應用於工程建設和設備製造上，但其卻存有易生銹，尤其台灣為亞熱帶海島型氣候—溫熱、潮濕，加上工商業蓬勃發展的污染，因此鋼鐵材料的防蝕成為極需加以

重視的課題。熱浸鍍鋅在許多環境下均顯現了其抗蝕的優異能力，因此已成為鋼材防蝕之主要方法之一。本文即在介紹熱浸鍍鋅層的電化學特性、抗大氣腐蝕行為、在水溶液的抗蝕性和在鋼筋上之腐蝕行為，以瞭解其防蝕的原理，並進而就國內、外的曝露試驗結果作一整理，以知悉其在不同環境下之防蝕壽命，供使用和設計人員參

考。

## 二、熱浸鍍鋅的電化學特性

用來保護鋼材之熱浸鍍鋅層的組成和結構已為人所熟知，其主要是以物理性的隔絕和陰極保護兩種方式來保護鋼材。在鍍鋅層中，由向外分別依序為 Gamma,  $\Gamma(\text{Fe}_3\text{Zn}_{10})$ ; Delta,  $\delta(\text{FeZn}_7)$ ; Zeta,  $\zeta(\text{FeZn}_{13})$  和 Eta,  $\eta(\text{Zn})$  等相，當然其組成各有一定的 Fe/Zn 比例範圍，以上僅為典型組成，另外有時可能有 Alpha,  $\alpha(\text{Fe}-0 \sim 4 \text{ atom\% Zn})$  存於鋼材上，但不易鑑定出。在室溫除氣的 200 克 / 升 NaCl + 100 克 / 升 ZnSO<sub>4</sub> 溶液中，不同的鐵—鋅合金相的腐蝕電位和電流，如表一所示<sup>(1)</sup>，由此可知鋅含量愈多，腐蝕電流愈大，電位亦愈趨向活性，而極化阻抗 ( $P_R$ ) 隨鐵含量的增加而提高。另以熱浸鍍鋅鋼材置於相同環境下，測得各層之電位如下<sup>(1)</sup>：

Eta	at -1030mV vs. SCE
Zeta ~ 6wt % Fe	at -870mV vs. SCE
Delta ~ 9wt % Fe	at -820mV vs. SCE
Gamma ~ 24wt % Fe	at -770mV vs. SCE
Iron	at -480mV vs. SCE

(SCE：標準甘汞電極)

由此可知純鋅和各合金層均足以犧牲保護底材，而鋅含量愈多，於保護底材之消耗量愈大。當然在一般的大氣中，鋅仍會生成保護層，降低外在的侵蝕，尤其在 pH 值為 8 ~ 12 時。圖 1 為鋅在室溫水中之 Pourbaix diagram<sup>(2)</sup>。

## 三、熱浸鍍鋅層的大氣腐蝕行爲

金屬在大氣中的腐蝕反應機構特別受到材質的種類、大氣的特性和生成之腐蝕物的影響。而鋅主要是生成氧化物和氫氧化物，其僅具些微之溶水性<sup>(3)</sup>，但在大氣中會再與外界作用，生成可溶性的化合物，而易被雨水沖除。一般鋅的腐蝕

表 1 鐵和鐵—鋅合金相在室溫除氣之 200 克 / 升 NaCl + 100 克 / 升 ZnSO<sub>4</sub> 溶液之腐蝕電位 ( $\phi_{corr}$ )，腐蝕電流 ( $I_{corr}$ ) 和極化阻抗 ( $P_R$ )

Table 1 Corrosion potential ( $\phi_{corr}$ ), corrosion current ( $I_{corr}$ ) and polarization resistance ( $P_R$ ) of iron and iron-zinc compounds in deaerated aqueous solution containing 200g/l NaCl and 100g/l ZnSO<sub>4</sub> at room temperature.

試樣	$\phi_{corr.}$ (V vs. SCE)	$P_R$ (Ohms)	Icoor. ( $\mu\text{A}$ )
Znta			
No. 1	-0.940	108	242
No. 2	-0.940	113	231
Delta			
No. 1	-0.822	160	163
No. 2	-0.819	197	132
Gamma			
No. 1	-0.772	336	78
No. 2	-0.722	343	76
Iron			
No. 1	-0.678	5848	4.5
No. 2	-0.678	6419	4.1

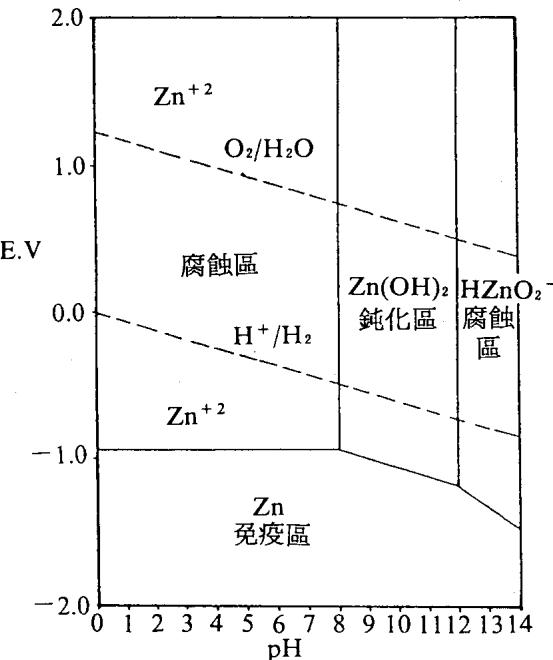


圖 1 鋅在中性水溶液中的電位 - pH 圖 (Pourbaix diagram)

Fig. 1 Potential-pH diagram (Pourbaix diagram) of zinc in neutral solution.

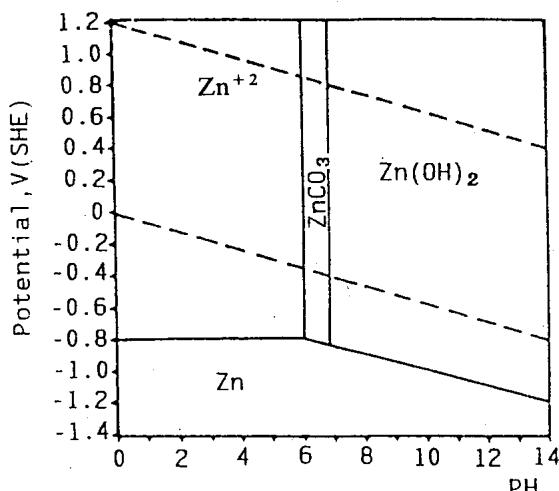
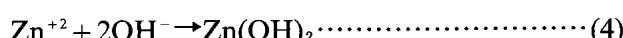
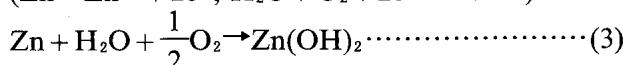


圖 2 電位-PH值圖， $\text{Zn}-\text{CO}_2-\text{H}_2\text{O}$ ;  $25^\circ\text{C}$ ,  $10^{-1}\text{M}$   
 $\text{Zn}$ ,  $10^{-5}\text{M}$   $\text{H}_2\text{CO}_4^{(9)}$

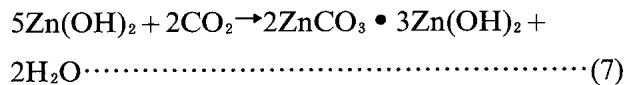
Fig. 2 Potential-PH diagram in  $\text{Zn}-\text{CO}_2-\text{H}_2\text{O}$  system at  $25^\circ\text{C}$ ,  $10^{-1}\text{M}$   $\text{Zn}$ ,  $10^{-5}\text{M}$   $\text{H}_2\text{CO}_4^{(9)}$ .

生成物之溶水性如表所示<sup>(4)</sup>。鋅在一般之大氣中，會在表面生成一層薄的腐蝕生成物，稱為“Zinc patina”<sup>(5)</sup>，其具良好之黏附性，可制止腐蝕繼續進行。另外生成之氫氧化鋅和碳酸鋅均非良好之電導體，此與鐵的有極大之不同。此外為說明鋅有好的抗蝕性，Evans<sup>(6)</sup>曾指出在鋅上生成之氧化物均具不導電性，但氧化鋅( $\text{ZnO}$ )已被證實是一種 n 型半導體，其晶體能夠顯示出強的壓電特性<sup>(7)</sup>。

鋅的氧化物和氫氧化物最初是經下列反應式生成的<sup>(3)</sup>，



此兩種生成物在大氣中會再生成鹼性碳酸鋅之鹽類，



由於氧化鋅是一半導體，因此無法提供一完整的保護，而必須完全生成碳酸膜，其在中性水中為不溶性，可當一保護膜；然而當凝結水量多且含氧量少時，氫氧化鋅會轉換成一鬆且多孔之白色氧化鋅，即所謂之白銹(White rust)，其不具保護性<sup>(8)</sup>。

圖 1 已顯示鋅在微鹼環境中會生成保護性腐蝕生成物，而在大氣中生成之碳酸鋅，以熱力學來探討即可得如圖 2 之電位和 pH 值之 Pourbaix Diagram<sup>(9)</sup>。

在濕潤膜中，碳酸總含量  $10^{-5}$  莫耳 / 公升，亦即在室外大氣中與溶液平衡的  $\text{CO}_2$  量（約 0.03%），由圖中可知， $\text{ZnCO}_3$  在 pH 值 6 與 7 間，為非常穩定區。而由圖 3(a)可知碳酸鋅的穩定區寬度隨碳酸濃度改變。若依 Hogfeldt 與 Sillen<sup>(10)</sup>導出的平衡常數計算，虛線代表濕膜的總碳酸含量與室外大氣中二氣化碳達到平衡時穩定  $\text{ZnCO}_3$  腐蝕生成物，鹼性碳酸鋅並沒有全部落入穩定區內。如果依 Grauer 與 Feithnecht<sup>(11)</sup>選擇較高的  $\text{ZnCO}_3$  溶解度積來計算，則鹼性碳酸鋅  $[\text{Zn}(\text{OH})_{1.2}(\text{CO}_3)_{0.4}]$ ，會完全落入穩定區，而虛線代表與室外大氣接觸的穩定腐生成物。在圖 3(a)與(b)中的氧化鋅亦有所不同，圖 3(a)為  $\varepsilon$ - $\text{Zn}(\text{OH})_2$ ，而圖 3(b)為無定性的  $\text{Zn}(\text{OH})_2$ ，無定型  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  的溶解積較  $\varepsilon$ - $\text{Zn}(\text{OH})_2$  為高，亦較穩定；圖 3(c)與(d)則是鹼性硫酸木鋅鹽與氯化鋅鹽的濃度與 pH 值圖。

依據熱力學判斷，鋅金屬經室外自然曝露試驗會產生多種的腐蝕生成物，氧化鋅 [ $\text{ZnO}$ ]、氫氧化鋅 [ $\varepsilon$ - $\text{Zn}(\text{OH})_2$ ， $\beta$ - $\text{Zn}(\text{OH})_2$ ]、鹼性碳酸

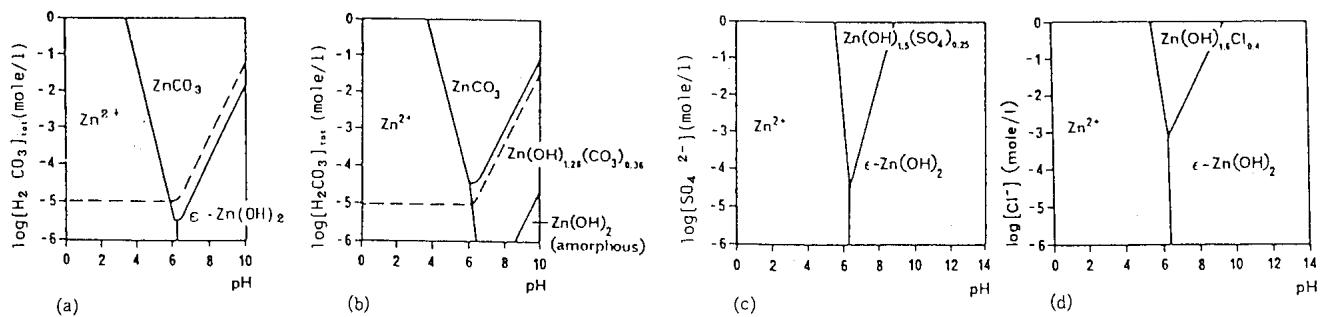


圖 3 (a)和(b)為鹼性碳酸鋅與碳酸鋅的穩定區圖，(c)和(d)分別為鹼性硫酸鋅與鹼性氯化鋅的穩定區圖，在各種不同陽離子濃度及 pH 值； $25^{\circ}\text{C}$ ， $10^{-1}\text{M}$  Zn，在圖(a)和(b)中虛線為室外大氣的平衡情況。

Fig. 3 Stability domains of zinc carbonate and basic zinc carbonate (a) and (b), basic zinc sulfate (c) and basic zinc chloride (d) in aerated aqueous solutions with varying anion content and pH value;  $25^{\circ}\text{C}$ ,  $10^{-1}\text{M}$  Zn. The dashed line in (a) and (b) represents equilibrium conditions with outdoor atmospheres.

表 2 鋅化物在水中的溶解度

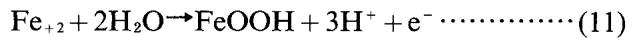
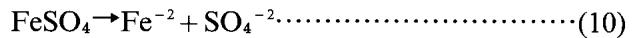
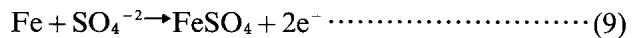
Table 2 Potential-PH diagram (Pourbaix diagram) of zinc in neutral solution.

Zinc Compounds	Solubility, (g/100ml. $\text{H}_2\text{O}$ , at $298^{\circ}\text{C}$ ).
$\text{Zn}(\text{OH})_2$	不溶, 0.000042
$\text{ZnO}$	不溶, 0.0005
$\text{ZnS}$	不溶, 0.0007 (at $291^{\circ}\text{K}$ ).
$\text{ZnCO}_3$	不溶, 0.0206
$\text{ZnF}_2$	微溶, 1.62 (at $293^{\circ}\text{K}$ ).
$\text{ZnCl}_2$	易溶, 432
$\text{ZnBr}_2$	易溶, 471
$\text{ZnI}_2$	易溶, 432 (at $291^{\circ}\text{K}$ ).
$\text{ZnSO}_4$	可溶, 542 (at $293^{\circ}\text{K}$ ).
$\text{ZnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	可溶, 70
$\text{Zn}(\text{HCOO})_2$	微溶, 3.8 (at $293^{\circ}\text{K}$ ).
$\text{Zn}(\text{HCOO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	微溶, 5.2 (at $293^{\circ}\text{K}$ ).
$\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$	可溶, 30 (at $293^{\circ}\text{K}$ ).
$\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	可溶, 31.1 (at $293^{\circ}\text{K}$ ).

鋅  $[\text{ZnOH}(\text{CO}_3)_{0.5}$ ,  $\text{Zn}(\text{OH})_{1.2}(\text{CO}_3)_{0.4}$ ,  $\text{Zn}(\text{OH})_{1.5}(\text{CO}_3)_{0.25}$ ] 及碳酸鋅等已被證實<sup>(11,12)</sup>。

表 3 列出鋅在大氣中與各種不同因子作用之腐蝕行爲，其中之許多產物並未被列出，如圖 3 中所述。一般金屬之大氣腐蝕過程主要有兩個影響因子，一為超過臨界濕度時，會於金屬表面形成一電解液層，另一為存有腐蝕促進因子，如氯化物或二氧化硫等。一般若此促進因子低於其臨

界濃度，則鐵亦會經由下式產生鈍化， $2\text{Fe} + \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{FeOOH}$ ；但若超出臨界濃度，則會產生活性化的反應，現則以二氧化硫為例加以說明，如下：



由此可看出硫酸鐵和酸根離子會聚集在鐵和銹的界面，而繼續進行腐蝕反應，如圖 4(a)所示<sup>(13)</sup>，同樣的對氯化物亦有相同的情形發生，這就是為何鐵在污染的環境氣氛下腐蝕速率較鋅、鎘和銅快十倍以上的原因。對鋅而言，經由物理和化學的分析其腐蝕生成物，可推論其被腐蝕之反應主要如(3)式及(1)+(2)式之反應為快速反應，而  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  極易與空氣中污染物， $\text{CO}_2$ 、 $\text{S-O}_x$ 、 $\text{Cl}^-$  等氣體反應，在氫氧化鋅與空氣界面產生鹼性鋅鹽，提升表面霧氣的 pH 值，使得下列之反應又趨於緩慢<sup>(14)</sup>。

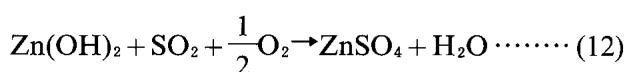
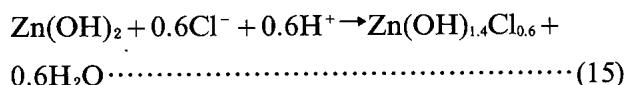
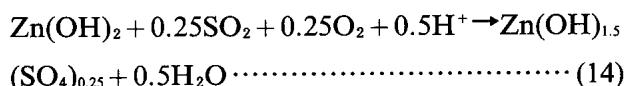
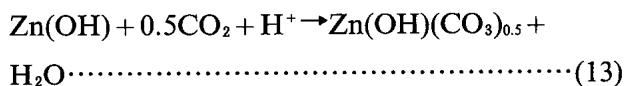


表 3 鋅在大氣中與各種不同因子作用之腐蝕行爲

Table 3 Corrosion behaviour of zinc reacting with corrosion species in atmosphere.

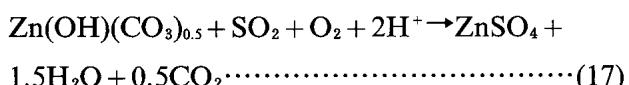
腐 蝕 過 程	腐蝕介質	反應產物之分析和性質	在水中之溶解度	腐蝕速率
生成保護層 $Zn + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow ZnO$ $Zn + \frac{1}{2}O_2 + H_2O \rightarrow Zn(OH)_2$ $ZnO + CO_2 + H_2O \rightarrow ZnCO_3 \cdot H_2O$ $ZnCO_3 + 3Zn(OH)_2 \rightarrow ZnCO_3 \cdot 3Zn(OH)_2$	氧 潮濕的水氣 二氧化碳	主要生成 $ZnO + Zn(OH)_2 + ZnCO_3$ 和鹼性 $ZnCO_3$ 此為緻密且黏附好的保護層。	微溶	低
經由微量凝結的水來進行腐蝕 $Zn + \frac{1}{2}O_2 + H_2O \rightarrow Zn(OH)_2$ $Zn(OH)_2 \rightarrow ZnO + H_2O$	氧 凝結水	生成 $Zn(OH)_2$ ，而後再生成 $ZnO$ 此為疏鬆、多孔之腐蝕生成物。	最初之產物易溶於水	最初很大
和 $CO_2$ 作用轉換成保護層， $ZnCO_3 \cdot 3Zn(OH)_2$	二氧化碳	生成黏附之緻密保護層。	微溶	低
經由大量凝結水進行之腐 $Zn + \frac{1}{2}O_2 + H_2O \rightarrow Zn(OH)_2$ $Zn(OH)_2 \rightarrow ZnO + H_2O$ 未轉換成保護性腐蝕產物	氧 凝結水	生成 $Zn(OH)_2$ 再作用生成 $ZnO$ 此為疏鬆、多孔之腐蝕生成物，鋅將繼續被腐蝕。	易溶	大
工業環境 $Zn^{+2} + SO_4^{-2} \rightarrow ZnSO_4$ $ZnO + SO_4^{-2} \rightarrow ZnSO_4 + O^{-2}$ $Zn(OH)_2 + SO_4^{-2} \rightarrow ZnSO_4 + 2OH^-$ $ZnCO_3 + SO_4^{-2} \rightarrow ZnSO_4 + CO_2 + O^{-2}$ $Zn + SO_2 + H_2O + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow ZnSO_4 + H_2$ 海洋環境 $Zn^{-2} + 2Cl^- \rightarrow ZnCl_2$ $ZnO + 2Cl^- \rightarrow ZnCl_2 + O^{-2}$ $Zn(OH)_2 + 2Cl^- \rightarrow ZnCl_2 + 2OH^-$ $ZnCO_3 + 2Cl^- \rightarrow ZnCl_2 + CO_2 + O^{-2}$ $Zn + H_2O + \frac{1}{2}O_2 + 2Cl^{-2} \rightarrow ZnCl_2 + 2OH^-$	空氣和水氣 二氧化硫 氯化物	最初生成緻密保護層，接著受到 $SO_4^{-2}$ 或 $Cl^-$ 侵蝕，生成易溶性之硫酸鋅或氯化鋅，而喪失保護性。	最初：微溶 後來：易溶	最初：低 後來：大



由此可知決定腐蝕速率之反應是在外面的腐蝕生成物和大氣的界面，如圖 4(b)所示<sup>(13)</sup>。此腐蝕反應會因 $SO_2$ ， $SO_4^{-2}$ ， $Cl^-$ 濃度的增加而加快，同時濕度提高而減緩；這可能亦可表示鋅的腐蝕生成物能夠鍵結較多的腐蝕促進因子，因在工業環境下，鐵的腐蝕產物僅存有2%的硫酸鹽，但對鋅而言，則存有約15~18%。

鍍鋅層上形成的氫氧化鋅和鹼性鋅鹽，俗稱

為鋅白(Zinc patina)，有保護鋅金屬抗蝕的功能。Anderson<sup>(15)</sup>即曾觀察到生成氧化鋅和氫氧化鋅，再和 $CO_2$ 作用生成不溶性之鹼式碳酸鋅鹽類(Insoluble basic zinc carbonate)，但當含氧化硫的大氣中，凝結之水為酸性，則不會生成鋅白，且在早期高PH值所產生之沈積物也會溶解，如下式和(12)、(13)、(14)式所示。



硫酸鋅是水溶性（見表2），因此易為雨水所沖除，未能發揮防蝕功能，直到PH值提高，重新生成氧化鋅、氫氧化鋅和碳酸鋅鹽。Schikorr<sup>(16)</sup>曾實驗出 $SO_2$ 被金屬表面水膜用去的量和鋅被侵

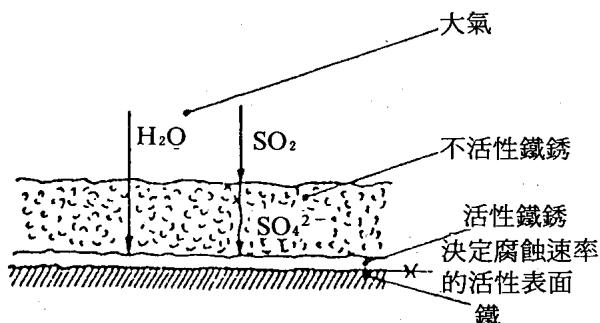


圖 4(a) 鐵—錹一大氣的腐蝕系統示意圖

Fig. 4(a) Diagram of the corrosion system in iron-rust-atmosphere.

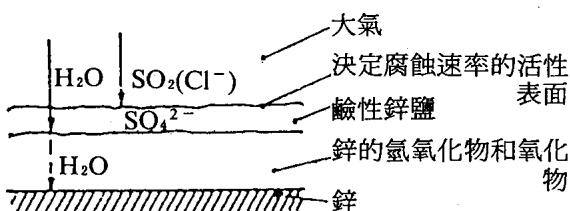


圖 4(b) 鋅—腐蝕生成物一大氣的腐蝕系統示意圖

Fig. 4(b) Diagram of the corrosion system in zinc-corrosion products-atmosphere.

蝕的量有直接的關係。圖 5 顯示了鋅的腐蝕速率和  $\text{SO}_2$  濃度有直接之關係。Ellis<sup>(17)</sup>亦證實表面濕度之重要性，其發現若最初之侵蝕速率高，則其腐蝕速率就會高，若最初者低，則腐蝕速率就低。並且得到一結論，就是向著天空的面之腐蝕速率要比向地者快，此原因被解釋為：向天空的面要比較經常接觸新的酸性凝結液，同時可能有酸性污染物會沈積在此表面。

在海洋性氣候，不會凝結酸性水膜，因此不會破壞鹼性的碳酸鋅膜<sup>(18)</sup>，但要考慮氯離子的效應，雖然其侵蝕機構尚不十分清楚。Evans<sup>(19)</sup>認為氯離子會破壞鋅表面最初生成之保護膜，生成水溶性的氯化物，而為雨水或噴濺之海水所沖除；另外其亦假設氯離子比水分子更易優先吸附在鋅表面，生成氯化鋅。

在大氣腐蝕上，溫度亦為一重要影響因子，圖 6 即顯示溫度對鐵和鋅在大氣之腐蝕效應<sup>(13)</sup>。

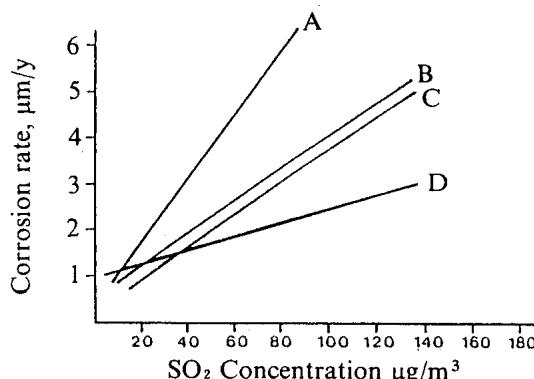


圖 5 在大氣環境中鋅腐蝕速率與  $\text{SO}_2$  濃度關係

Fig. 5 Relationship of zinc corrosion rate with  $\text{SO}_2$  concentration in atmosphere.

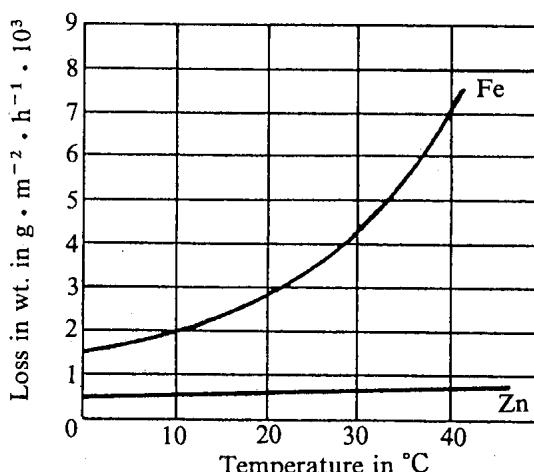


圖 6 溫度對鐵和鋅的大氣腐蝕效應

Fig. 6 Temperature dependence of the atmospheric corrosion of iron and zinc.

當溫度升高，而相對濕度和腐蝕促進因子濃度固定的狀況下，水蒸氣壓力（水的活性度）會上升，而壓抑腐蝕促進因子的動力學上的影響。鋅的腐蝕是直接與整個腐蝕促進因子與鋅表面腐蝕產物接觸的量有直接關係，因此溫度的效應不明顯。

#### 四、熱浸鍍鋅層的大氣腐蝕影響因子及壽命

在實際的大氣腐蝕，必須考慮的因素有很多，如：降雨情形、溫度、風速和風向等，其中

表 4 鋅與鍍鋅鋼鐵的腐蝕影響因子<sup>(14)</sup>  
Table 4 Corrosion of zinc and galvanized steel as a function of environmental parameters

參 考 公 式	參 數
Bartön等人 $K = 0.00076tw^{0.50}SO_2^{0.718}$	tw : 濕潤時間, $SO_2$ : $SO_2$ 沈積, $mg/m^2 \cdot day$ , K : 腐蝕速率, $g/m^2 \cdot day$
Haynie等人 $K = 0.001028(RH-48.8)SO_2$	$SO_2$ : 平均 $SO_2$ 濃度 $\mu g/m^3$ , RH : 平均相對濕度, K : 腐蝕速率, $\mu m/year$
Guttman $K = 0.005461(tw)^{0.8152}(SO_2 + 0.02889)$	tw : 電化學偵測試測出濕潤時間, $SO_2$ : $SO_2$ 濃度 ppm, K : 腐蝕速率, $g/15in^2$
Atteras等人 $K = 0.00SO_2 + 6.0$ $K = 0.27Cl^- + 0.22SO_2 + 4.5$	$SO_2$ : $SO_2$ 濃度 $\mu g/m^3$ , $Cl^-$ : 氯離子沈積 $g/m^2 \cdot yr$ , K : 腐蝕速率, $g/m^2 \cdot yr$
Hudson等人 $K = 0.16SO_2 + 6.32$	$SO_2$ : $SO_2$ 濃度 $\mu g/m^3$ , K : 腐蝕速率, $g/m^2 \cdot yr$
Kontkova等人 $K = 0.17SO_2 + 3.6$	$SO_2$ : $SO_2$ 沈積, $mg/m^2 \cdot day$ , K : 腐蝕速率, $g/m^2 \cdot yr$

$SO_2$  和  $Cl^-$  濃度一般被認為最重要。Bartön 的試驗則發現  $SO_2$  濃度對鐵的腐蝕比鋅來得明顯。依據在斯堪地那(Scandinavia)半島經4-8年的曝露試驗結果顯示，鋼鐵的腐蝕可以下式表之<sup>(20)</sup>，

$$K = at^n, a = 0.75 [ SO_2 ] + 0.51 [ Cl ] + 16 \quad (18)$$

K : 腐蝕的厚度,  $\mu m$

t : 曝露時間, year

[  $SO_2$  ] :  $SO_2$ 濃度,  $\mu m/m^3$

[ Cl ] : 氯化物沈積的速率,  $mg/m^2 \cdot day$

n : 0.5 - 0.6

而鋅的腐蝕量和曝露時間則成線性關係，

$$K = (0.023 [ SO_2 ] + 0.011 [ Cl ] + 0.53)t \quad (19)$$

當然當地溫度均較低，平均為  $1.3 \sim 7.5^\circ C$ ，而  $RH > 80\%$  的天數約佔  $40\%$  左右。在西班牙的8年曝露試驗，則顯示兩者的腐蝕均依  $K = at^n$  來進行<sup>(21)</sup>；在美國亦和西班牙試驗之趨勢相同。Legault<sup>(22)</sup>認為要成線性關係必須有固體酸性污染物沈積於鋅表面，以破壞保護性的腐蝕膜。

Slunder 和 Boyd<sup>(23)</sup>的報告指出，在鄉村或都市大氣環境中，腐蝕滲透深度與曝露時間成線性關係。Legault 與 Pearson<sup>(24)</sup>發現只有在都市地區，試片表面朝天空才成線性關係，若朝地面或

在海洋地區，則皆與曝露時間成非線性關係， $P = kt^n$ ，如圖 6 所示，k 與 n 為常數，隨曝露條件變動，而一般以朝天空試樣較朝地面試樣腐蝕速率為高，因此經由二年大氣曝露試驗結果，可以推導出鋅金屬的長期大氣腐蝕行為。

很多學者<sup>(25)</sup>提出鋅在含有  $SO_2$  空氣中的大氣腐蝕修正公式，及  $Cl^-$  的沈積公式如表 4 在這些方程式中，腐蝕損耗與  $SO_2$  含量多成直線關係，如圖 6。一般而言，熱浸鍍鋅鋼材耐大氣腐蝕性與環境和鋅附著量有關，如圖 7 所示<sup>(26)</sup>。

在許多腐蝕因子濃度高的地區，熱浸鍍鋅亦被發現仍易被腐蝕，因此必須再加塗裝。圖 8 和圖 9 即顯示  $Cl^-$  和  $SO_2$  含量超過某一臨界值時，鋅的腐蝕率就變得很髒<sup>(26)</sup>，此時就必須再用其它防蝕方法來加強防蝕。

近年來，酸雨的問題嚴重，因此 Goodwin<sup>(27)</sup>特別對降雨速率和雨水之 pH 值進行試驗，獲得圖 10 之預測關係；而 Roetheli<sup>(28)</sup>之浸漬試驗結果為：

溶液 pH 值	腐蝕速率 ( $g/m^2/\text{年}$ )
2.5	34,242
3.5	10,695
4.5	4,991

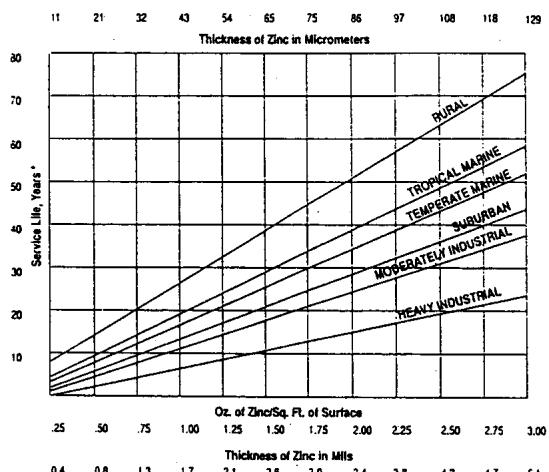


圖 7 鍍鋅保護鋼材之鋅層壽命和鋅層厚度與環境之關係

Fig. 7 Life of protection vs. thickness of zinc and type of atmosphere.

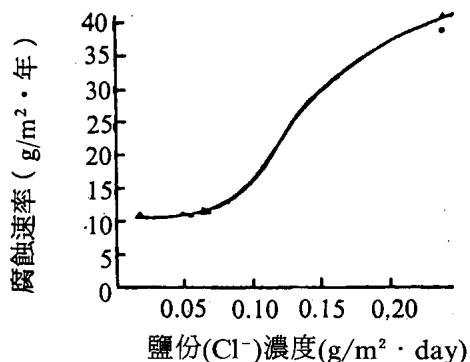


圖 8 大氣中鹽份濃度對鋅腐蝕速率之效應

Fig. 8 Effect of atmospheric saline concentration on corrosion rate of zinc.

可見浸漬試驗之腐蝕速率約較大氣腐蝕快3至4個級次(Order)。而在與其它實際暴露之數據做一比較，可得表5。

Burns和Bradley<sup>(29)</sup>編著之書中亦提及鍍鋅鋼材的腐蝕隨環境之不同而不同。表6為試驗環境和鋅的腐蝕速率，此結果顯示腐蝕速率和降雨量沒有太大關係，同時與總固體含量亦無直接關係，但雨水之PH值則具明顯意義。圖10為在不同地區鍍鋅層腐蝕失重和開始生鏽時間之關係，圖11則為鍍鋅層附著量和其用在農場籬笆開始生

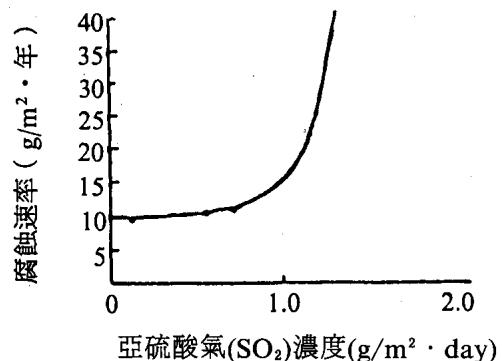


圖 9 大氣中SO₂濃度對鋅腐蝕速率之效應

Fig. 9 Effect of atmospheric SO<sub>2</sub> concentration on corrosion rate of zinc.

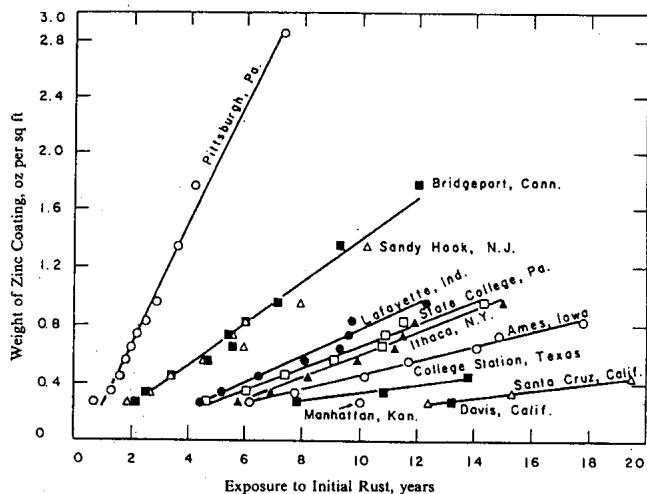


圖10 熱浸鍍鋅在各地區開始生鏽時間和腐蝕失重之關係

Fig. 10 Years of exposure to initial rust of galvanized wires vs. weight of zinc coating.

鏽時間之關係。表7則在不同地區，鋅的腐蝕速率和鍍 $610.4\text{g}/\text{m}^2(2.0\text{ oz}/\text{ft}^2)$ 的鋅，在各地區的壽命預估<sup>(31)</sup>。表8亦為不同鍍鋅量在不同地區之壽命<sup>(32)</sup>。

Tonini在1960年代在下列環境進行曝露試驗：

地點	環境	簡稱
State College, Pa.	鄉村	SC
Newark/Kearny, N.J.	工業	NK

表 5 各類大氣腐蝕量測研究摘要

Table 5 Summary of the results of corrosion rate of zinc from various atmospheric, immersed and cyclic tests

研究學者・地方	實驗期間	二氧化硫沈積速率每天mg/m <sup>2</sup>	腐蝕速率每年g/m <sup>2</sup>
Kucera, 斯德哥摩爾(Stockholm)	8年	42	7.62
Kucera, 哥德堡(Gothenburg)	8年	42	12.50
美礦物局, 華盛頓局	3個月	6.24溼式被覆 6.95乾式被覆	9.27
Hodson & Stanners, 歌德曼(Godalming)英國		合計13.20	
Hodson & Stanners, 泰德頓(Teddington)英國		18.4	7.62
Goodwin條件一	2.5個月	65.6 10.24溼式被覆 54.85乾式被覆	15.06 8.2~13.2
Goodwin條件二	2.5個月	合計65.09 25.60溼式被覆 54.85乾式被覆	10.7~17.3
Goodwin條件三	2.5個月	合計80.45 5.97溼式被覆 54.85乾式被覆	10.1~10.6
Roeteli ( 浸漬腐蝕 )	—	合計60.82	4,991~34,242
Belisle & Dufresne ( 浸漬腐蝕 )	—		7,300

表 6 雨水對各地鍍鋅腐蝕的影響

Table 6 Effect of rain quality on corrosion rate of zinc in various environments.

	Woolwich	Lanwrtyd Wells	Calshot	Sheffield
降雨量(吋)	1.65	5.94	2.48	1.97
平均pH	4.8	6.5	6.9	4.3
可溶性固體物總量	548	269	411	324
不溶性固體物總量	560	63	238	3133
固體物總含量	1108	331	650	3456
硫酸鹽(SO <sub>4</sub> )	163	32	37	86
氯化物(Cl)	35	78	133	88
鋅腐蝕速率( 盎斯/平方呎/年 )	0.089	0.071	0.079	0.344
地區型態	鄉村工業區	海濱	海濱	重工業區

註：所有雨量、固體物、硫酸鹽和氯化物的數據，皆以每月平均值的中間數表示，固體物為每平方公寸沈積克數。

Kure Beach, N.C.	海洋(距海244公尺)	KB
Point Reyes, Calif.	海洋(距海588公尺)	PR
Brazos River, Tex.	海洋(距海1,189公尺)	BR

結果顯示在工業區之腐蝕速率最快，如圖12所示<sup>(33)</sup>，同時得知其腐蝕速率和鋅附著量無關，其它地區者則和附量有關，如圖13所示，後者之現象被認為和鍍層不均或上下面腐蝕不一樣有關。若利用圖12之資料來做鍍鋅層壽命預估，則可得

## 圖14之結果。

Townsend和Borzillo<sup>(34)</sup>在不同環境下進行了13年的試驗，結果顯示鍍浴之鋁含量大幅影響鍍層之抗大氣腐蝕能力，如圖15所示，當鋁含量增加，鍍層壽命增加，至5%以後又下降，而在近於45%時又急速增加，至近於55%時，即呈飽和狀態。在四種不同環境：嚴重海洋環境(Kure Beach，離海25公尺)，中度海洋環境(Kure Beach，離海250公尺)，鄉村環境(Pocono

表 7 鋅和鐵的大氣腐蝕速率及壽命預估  
Table 7 Atmospheric corrosion rate of zinc and iron.

試驗站	地區型態	鋅之腐蝕速率 ( 盎斯 / 平方呎 / 年 )	鐵對鋅之腐蝕 速率比	預估鍍鋅 2 盎斯 / 平方呎之壽命(年)
England				
Llanwrtyd Wells	濱海鄉村	0.073	19.0	27
Woolwich	工業城市	0.089	26.4	22
Motherwell	工業城市	0.103	21.0	19
Sheffield	工業城市	0.405	7.5	5
Calshot	海濱	0.080	20.1	25
Dove Holes Tunnel	鐵路隧道	1.92	1.0	1
Overseas				
Khartoum	乾燥熱帶區	0.012	3.6	165
Basrah	乾燥內陸	0.026	14.3	77
Apapa	熱帶濱海	0.025	23.9	80
Singapore	熱帶濱海	0.021	16.8	95
Congella	海濱	0.095	20.4	21
United States				
State College, Pa.	鄉村	0.021	30.9	95
Sandy Hook, N.J.	海濱	0.062	30.6	32
Pittsburgh, Pa.	工業城市	0.181	15.1	11

表 8 鍍鋅物件在大氣環境中的預估壽命  
Table 8 Estimated protective life of galvanized layer in different environments.

厚度 ( 吋 × 1000 )	重量 ( 盎斯 / 平方呎表面 )	鍍鋅在大氣中之壽命					
		鄉村	熱帶海濱	溫帶海濱	城郊	城區	高度工業化區
3.6	2.00	50	40	35	30	25	15
2.3	1.25	35	30	25	20	17	9
1.8	1.00	25	20	15	12	10	7
1.1	0.60	10	8	7	5	4	3
0.66	0.37	7	6	5	4	3	2
0.44	0.25	5	4	3	3	2	1

\* 對於熱浸鍍鋅鋼片，鍍鋅重量指鋼片兩面的鍍鋅重量，例如 2 盎斯鋼片係每平方呎表面鍍 1 盎斯鋅，因此以此表估計熱浸鍍鋅鋼片壽命時，鍍屨厚度與重量皆應減半。

( 註 : 1 oz/ft<sup>2</sup> = 305.2g/m<sup>2</sup> 約相當於 0.0017 吋鍍鋅層厚度 )

Mountains at Saylorsburg, PA), 工業環境 ( Bethlehem Steel廠周 , PA ) 的腐蝕失重和曝露時間之關係，如圖16~19所示，其中顯示了鍍鋅層的腐蝕嚴重的受氯離子所影響 ( 圖16 ) 。

作者亦就鍍鋅鋼材在台灣六個地區進行一年的曝露試驗，結果如表 9 所示。林口和麥寮地區則因鹽害和鹽塵害，腐蝕失重均特別高，另外，中山大學海邊鹽份稍高，其腐蝕失重即較中鋼、

清大和樹林者高，可見鹽份對鋅之抗腐蝕性相當敏感；清大和樹林遠離海邊，因此鍍鋅之失重即較低。圖20顯示了曝露一年後之外觀，於中鋼、清大和樹林者仍可見到鋅花，在含鹽份高的環境，則有明顯的腐蝕現象。表10在台灣三個地區曝露四年之腐蝕失重，其結果稍有異於表9者，可能跟放置之季節的海風有關，以致中山大學之鍍鋅失重稍低；另外，由此來推估在此三個地

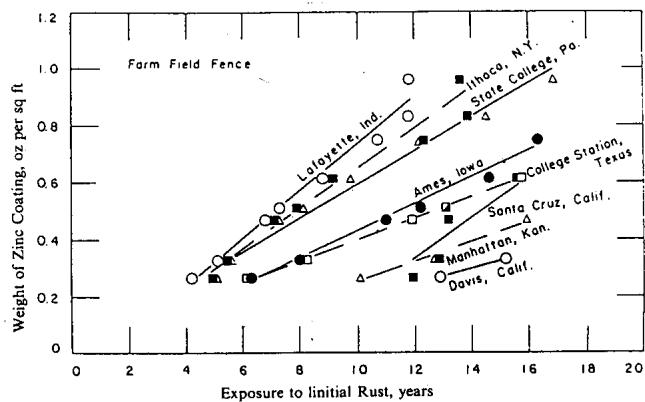


圖11 農場籬笆鍍鋅量不同於各地區之開始生鏽之時間也不同

Fig. 11 Years of exposure to initial rust of galvanized farm field fence vs. weight of zinc coating.

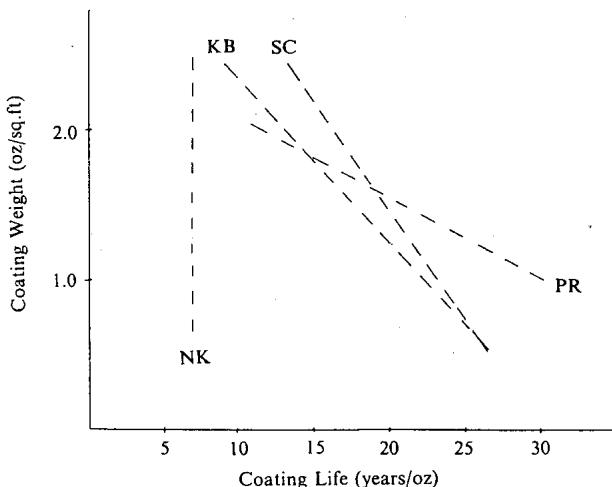


圖13 鍍鋅層壽命和附著量之關係(1 oz = 28g)

Fig. 13 Relationship of coating life as a function of coating weight (1oz = 28g).

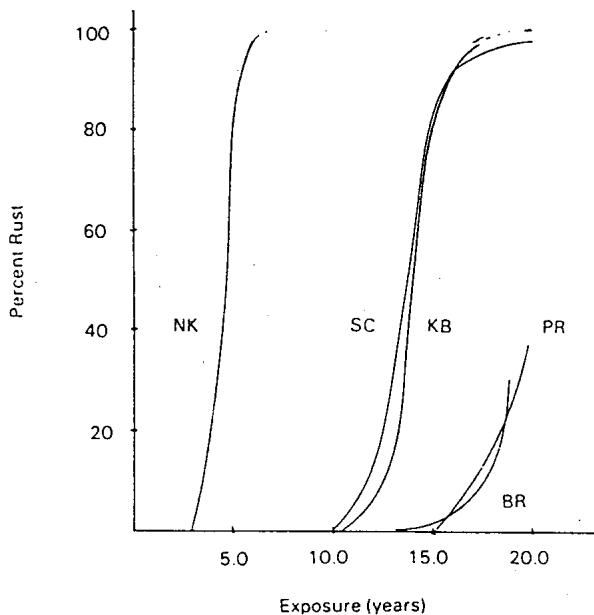


圖12 鋅附著量為 $311\text{g}/\text{m}^2$ 之試片在不同地區生鏽面積和曝露時間之關係

Fig. 12 Curves showing coating depletion of panels with  $311\text{g}/\text{m}^2$  coating zinc in different environments.

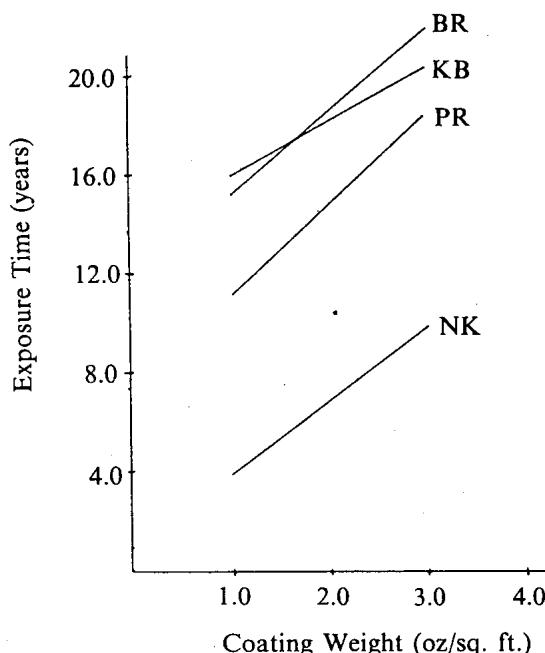


圖14 在不同地區之開始生鏽時間之比較( $1 \text{ oz}/\text{ft}^2 = 305.2\text{g}/\text{m}^2$ )

Fig. 14 Comparison of time to first rust in different environments ( $1\text{oz}/\text{ft}^2 = 305.2\text{g}/\text{m}^2$ ).

方， $500\text{g}/\text{m}^2$ 鋅的附著量可維持40年，而若再與表9相比較，其壽命將遠超過40年。致於鍍 $5\%$ Al-Zn者，可能因表面狀態不同，以及亦同樣使用 $\text{CrO}_3$ 洗液來清洗，導致腐蝕失重較鍍鋅者

高，或其在此種環境下抗蝕性原就會較差，有待進一步證實，因一般文獻均顯示鍍 $5\%$ Al-Zn之抗蝕性會較鍍Zn者佳，尤其在含氯離子之環境下。

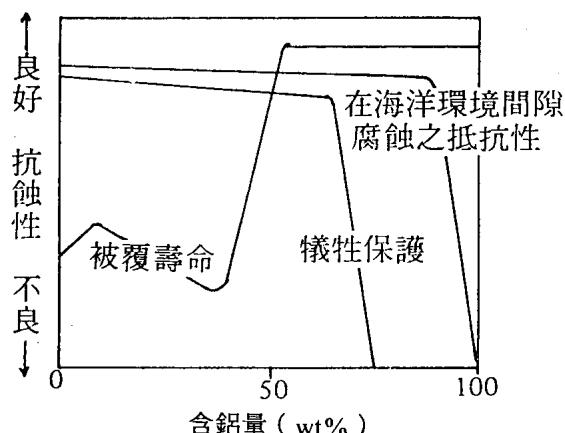


圖15 Al-Zn合金被覆大氣腐蝕性質示意圖

Fig. 15 A schematic diagram of atmospheric corrosion property of Al-Zn alloys as a function of Al content.

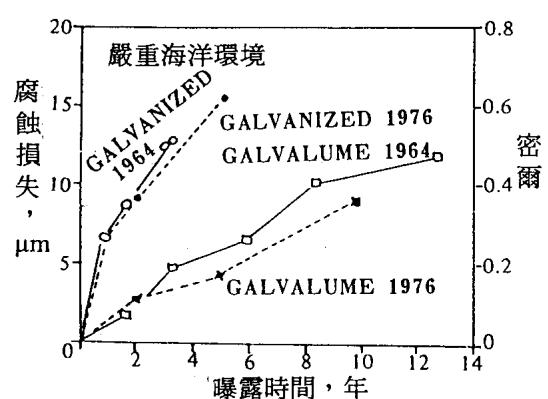


圖16 在嚴重海洋環境中被覆鋼材之性能。Galvanized表示鍍鋅者；Galvalume表示鍍55%Al-Zn  
 Fig. 16 Corrosion loss of galvanized and galvalume steels in severe marine environment.

表 9 热浸镀锌钢材在台湾六個地區曝露一年(1993.12~1994.12)之腐蝕失重( $10^{-2}\text{g/cm}^2$ )  
 Table 9 Corrosion loss ( $10^{-2}\text{g/cm}^2$ ) of galvanized steel exposed for one year (1993/12~1994/12) at six sites in Taiwan

中鋼公司	中山大學	清華大學	樹林	林口	麥寮
0.223	0.327	0.204	0.178	1.408	1.479

備註：1. 試片鋅之附著量為： $6.515 \times 10^{-2} \text{ g/cm}^2 \approx 91.37 \mu\text{m}$ （以鋅之密度換算）  
2. 鋅之密度為 $7.13 \text{ g/cm}^3$

## 五、熱浸鍍鋅鋼材在水溶液之抗蝕性

鋅在溶液中的最初反應，一般被認為是<sup>(35,36)</sup>

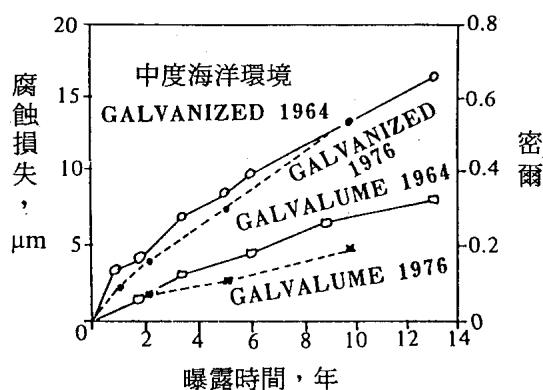


圖17 在中度海洋環境中被覆鋼材之性能。說明同圖  
16

Fig. 17 Corrosion loss of galvanized and galvalume steels in moderate marine environment.

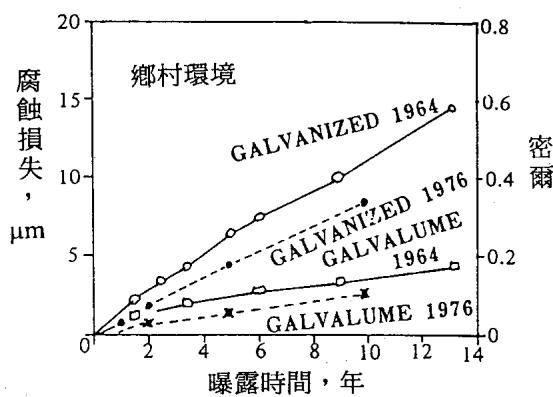
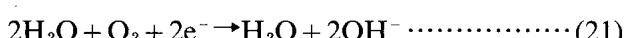


圖18 在鄉村環境中被覆鋼材之性能。說明同圖16—

Fig. 18 Corrosion loss of galvanized and galvalume steels in rural environment.



接著 $Zn^{+2}$ 再被水解，在25°C下的水解能量爲

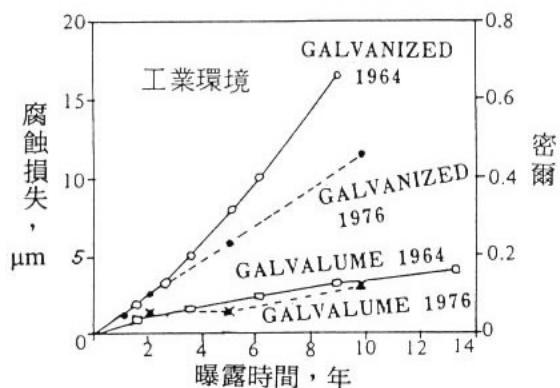
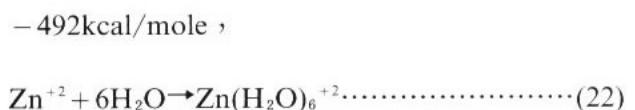
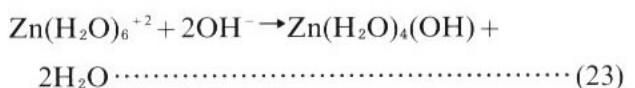


圖19 在工業環境中被覆鋼材之性能。galvanized表示鍍鋅者；Galvalume表示鍍55%Al-Zn者  
Fig. 19 Corrosion loss of galvanized and galvalume steels in industrial environment.



此一水解產物會再和水溶液中的OH<sup>-</sup>作用，  
其所需之能量僅約 5~7 仟卡，反應式為，



這鋅的氫氧化物為一非晶質的腐蝕產物，在含有碳酸的水溶液會生成Disordered pentazinc hexahydroxydicarbonate (PZHC)，

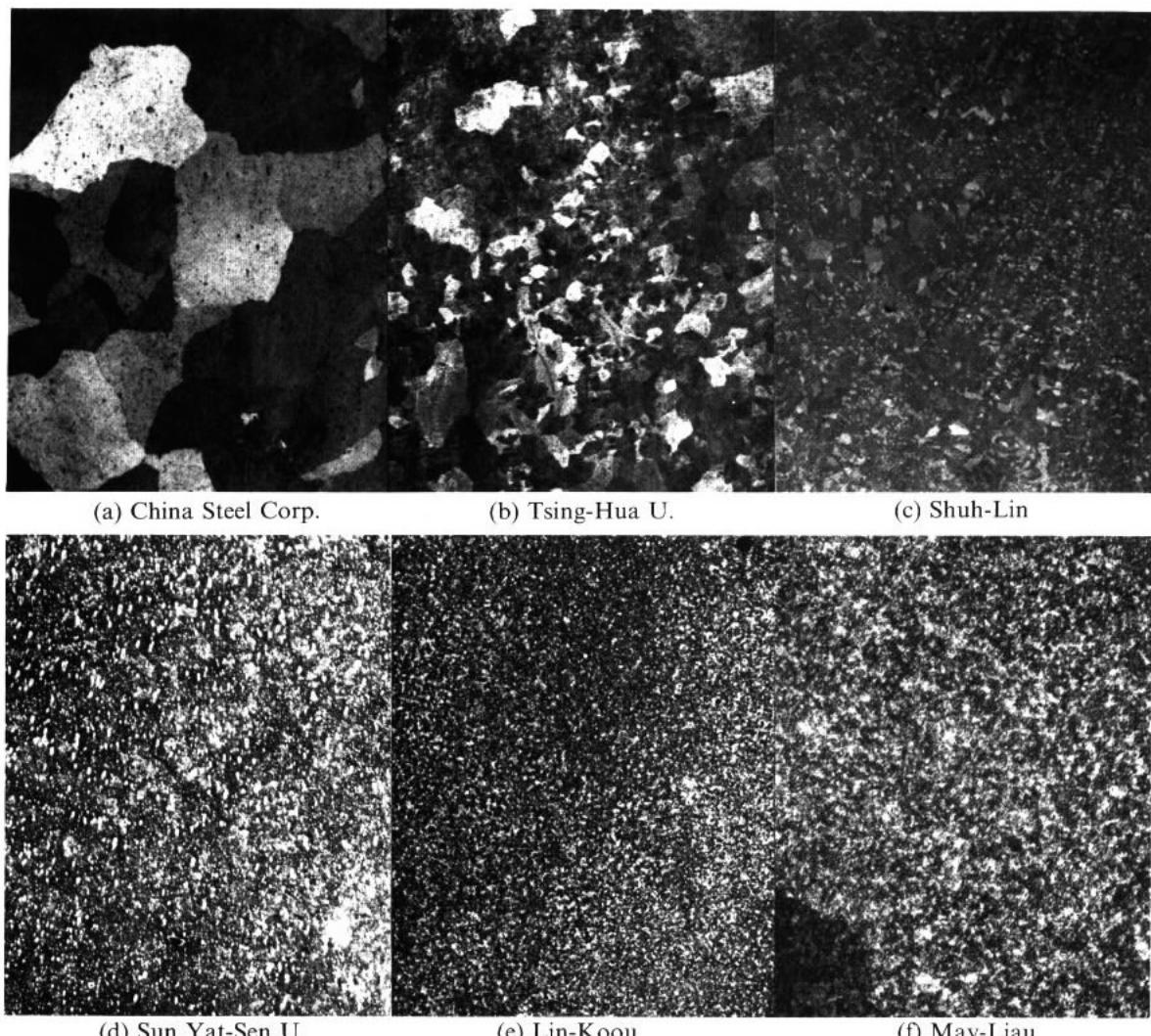


圖20 熱浸鍍鋅鋼材在不同地區曝露一年後之外觀

Fig. 20 Appearance of galvanized steels exposed for one year at various sites.

表10 热浸鍍鋅和鍍5%鋁鋅鋼材在台灣三個地區曝露四年(79.7~83.7)之腐蝕失重( $\text{mg}/\text{cm}^2$ )Table 10 Corrosion loss ( $\text{mg}/\text{cm}^2$ ) of galvanized and galvanan steels exposed for four years (1990/7~1994/7) at three sites in Taiwan

中 鋼 公 司		中 山 大 學		清 華 大 學	
Zn	5%Al-Zn	Zn	5%Al-Zn	Zn	5%Al-Zn
5.02	7.30	4.36	8.99	5.00	8.17

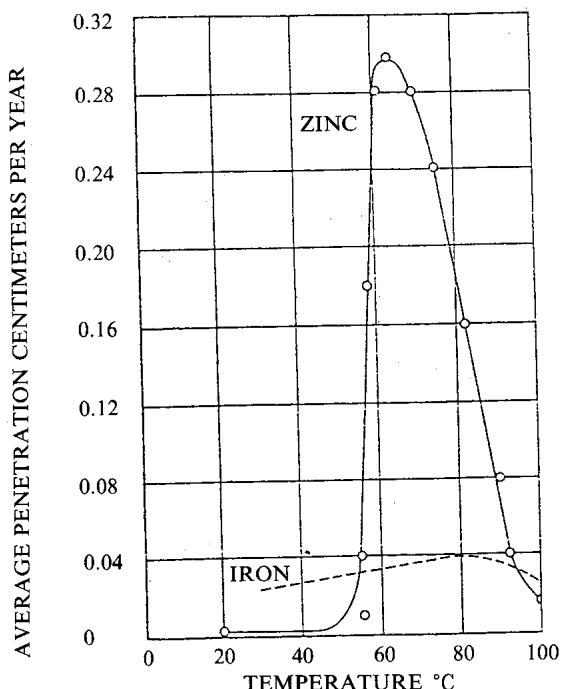
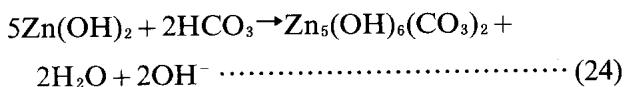
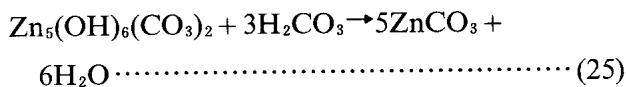
備註：利用鋅之密度換算， $0.71\text{mg}/\text{cm}^2$ 附著量 $\approx 1\mu\text{m}$ 厚度

圖21 鋅和鐵在不同溫度之水中的腐蝕曲線

Fig. 21 Temperature dependence of the corrosion of zinc and iron in aqueous solution.



當溶液中含有大量的碳酸時，則會生成碳酸鋅，



此被認為在自來水中為一穩定的腐蝕產物，但在實際上，PZHC被發現是主要的腐蝕生成物，此可能是鋅溶解速率降低所引起的。

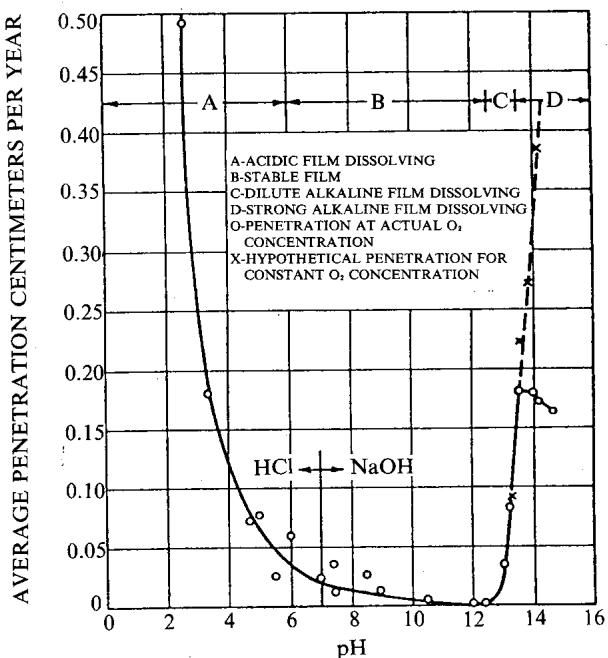


圖22 鋅的腐蝕速率和水溶液之pH值的關係

Fig. 22 Effect of pH value on the corrosion of zinc in aerated ( $\text{CO}_2$ -free) solutions (in dilute  $\text{HCl}$  and dilute  $\text{NaOH}$  at  $30^\circ\text{C}$ ).

在許多研究報告<sup>(37-40)</sup>均顯示鋅的腐蝕速率約在 $60^\circ\text{C}$ 會達一最大值，如圖21所示<sup>(13)</sup>，其原因被認為是1. 在水中，溫度有加速腐蝕的效應，2. 降低了氣體氧在熱水中的量，3. 提高了氧從空氣中溶解進入水中的量，以替代因腐蝕鋅所消耗的氧，4. 在鋅表面生成之保護性鋅氫氧化物膜轉換成沒有保護性的氧化鋅膜等。事實上，鐵的腐蝕亦有同樣的趨勢，如圖21所<sup>(41)</sup>，而此均在溶液上方的空氣為一大氣壓下，所得之試驗結果。然而Weast等人<sup>(35)</sup>和Cox<sup>(37)</sup>均發現當氣氛之氧含量或壓力改變時，則無法得到如圖21的結果，而認為圖

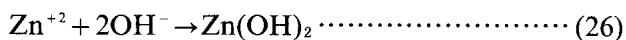
表11 热浸鍍鋅鋼材於海水中的耐蝕性（數值係依ASTM之試驗結果）

Table 11 Corrosion rate of galvanized steel in sea water (According to ASTM test method)

熱浸鍍鋅種類 (g/m <sup>2</sup> )	浸漬期間 (年)	腐蝕速度	
		μm / 年	g/m <sup>2</sup> /年
鋅附著量1,129	0.5	48	345
鋅附著量1,160	1	23	162
鋅附著量1,312	3.5	15	107
鋅附著量1,372	5	13	92

21僅在大氣壓力下之稀釋水溶液中，空氣或氧可逃出或進入水溶液之情形下才會發生。Weast等人<sup>(35)</sup>發現溶液中的氧含量增加，鋅的腐蝕速率有增加的現象發生。

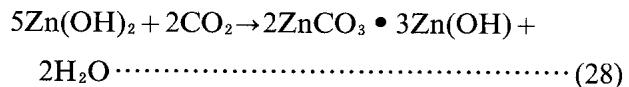
有關水溶液中，鋅的腐蝕產物被受爭議。Shiozawa<sup>(42)</sup>發現在低於40°C時，會生成氫氧化鋅和氧化鋅，而在40°C以上僅有氧化鋅生成；Gilbert<sup>(38)</sup>在85°C的溶液中卻發現鋅屑會生成氧化鋅，而鋅片則生成50% 氧化鋅和50% 氢氧化鋅。其他人則認為在較低溫會生成具保護性的連續氫氧化鋅層，而在60~90°C會生成不具保護性的顆粒狀氧化鋅；然而Cox<sup>(37)</sup>卻發現在95°C下，會生成緻密而具保護性的氧化鋅。Gilbert<sup>(38)</sup>認為最初反應為



在60°C左右會轉換成氧化鋅。



若存有CO<sub>2</sub>或碳酸，則發生下列之反應



在West等人<sup>(35)</sup>的研究中，指出鋅的腐蝕生成物的種類和時間、溶液有關，與溫度無明顯關係；但在88°C生成之腐蝕產物的導電性卻約為25°C者的1000倍。

圖22明顯的說明了鋅在不同PH值水溶液中的被侵蝕速度<sup>(43)</sup>，此一狀況頗值參考。一般海水的PH值均落在B的穩定區中，但因含有氯離子故會被侵蝕。表11為熱浸鍍鋅鋼材於日本海水中浸漬之試驗結果，隨著浸漬時間的延長而腐蝕速率逐漸降低，這是起因於海水中所含之鎂鹽、鈣鹽賦予保護作用。由此試驗得知在海水中的腐蝕速度約為100g/m<sup>2</sup>/年。

然而，經常處於被海水沖洗，或由飛沫沾上而無法乾燥之飛沫區(Splash Zone)比浸於一般海水中者之腐蝕速度快2~3倍，如此處於嚴酷的腐蝕環境之浮橋等，不但要施以熱浸鍍鋅的防蝕處理，也有必要施以柏油環氧樹脂塗裝等雙重防蝕措施。

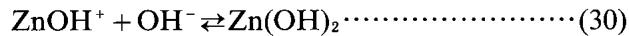
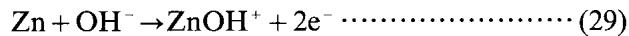
## 六、鋼筋上之熱浸鍍鋅層的腐蝕行為

表12 13年曝露腐蝕面積平均值  
Table 12 Average value of corrosion area in concrete rebar exposed for 13 years.

試 驗 體 種 類	標準調		貧調合		富調合		鹽水混合		海水混合	
	水 灰 比 (%)	50	65	—	—	—	45	58	58	58
鹽份含有量 (%)	—	—	—	—	—	—	—	0.27	0.34	0.34
中性化深度 (%)	6.7	—	18.5	—	—	1.0	—	6.7	—	6.4
保護層厚度 (mm)	10	20	10	20	10	20	10	20	10	20
普通鋼筋腐蝕面積率(%)	12.0	3.6	39.3	29.7	6.2	4.6	54.4	48.7	51.2	48.5
熱浸鍍鋅鋼筋腐蝕面積率(%)	0	0	0.3	0	0	0	0	0	1.2	0.4

有關鋼筋混凝土的腐蝕，國內已舉辦過數次研討會<sup>(44-46)</sup>，並有論文集出版，因此一些腐蝕因子及來源均曾詳細的被敘述過，而在此僅就熱浸鍍鋅鋼筋在混凝土之鹼性溶液中，可能產生之反應及生成鈍化膜的機構作一整理。

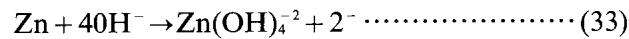
依據熱力學資料及實際觀察，均顯示鋅在鹼性溶液會溶解生成 $Zn(OH)_4^{2-}$ ，直至鈍化膜生成為止，此膜的生成受到溫度、液體的攪動等所影響。Feitknecht<sup>(47,48)</sup>發現存有非晶質的 $Zn(OH)_2$ 和一些其它晶質物，有時亦發現 $ZnO$ 會以活性和不活性態出現<sup>(49)</sup>。Powers和Breiter<sup>(50)</sup>認為最初生成之 $ZnO$ 為白色柔毛狀的，屬於第一型的 $ZnO$ ，而後會生成緻密的第二型 $ZnO$ ，此具保護特性。但Breiter<sup>(51)</sup>和Liu等人<sup>(52)</sup>，認為第一型氧化物為非晶質氧化物，而第二型才是 $ZnO$ ；不過一般均認同第二型氧化物才具有保護性。Devanathan和Lakshmanan<sup>(53)</sup>建議其生成反應為，



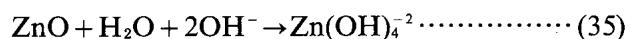
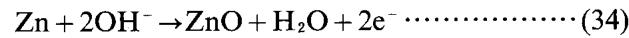
由於 $Zn(OH)_2$ 的析出，導致 $Zn^{2+}$ 傳送的困難，而促進鈍化 $ZnO$ 層的生成，



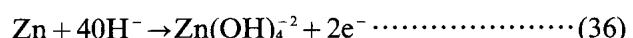
此反應因需有 $ZnOH^+$ 當中間介質，而其在鹼性溶液中是不穩定的，因此引起爭議。Mckubre和McDonald<sup>(54)</sup>則認為最初鋅先溶解，



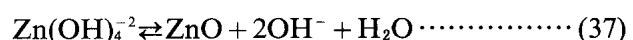
當電位達到和 $ZnO$ 生成電位一樣時，溶解過程即變為，



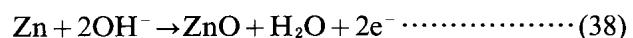
而在試片表面之 $Zn(OH)_4^{2-}$ 為過飽和時， $Zn(OH)_2$ 即析出，以生成多孔的第一型氧化物，然後再經(31)式溶解，因而降低PH值，以致生成第二型緻密之鈍化型氧化物。另外Liu等人<sup>(52)</sup>提出最初溶解是經由，



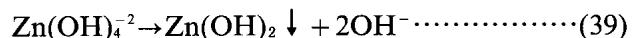
當 $Zn(OH)_4^{2-}$ 過飽和時，即會析出第一型氧化物，



此氧化物為多孔質，可使鋅繼續溶解，進行質量傳遞，此時這氧化物層的厚度將成為此反應之限制要因，而會導致第二型氧化鋅，經下式生成，



Macias和Andrade<sup>(55)</sup>則對生成鈍化膜於鍍鋅鋼材上有下列之看法，首先鋅經由(33)式溶解生成 $Zn(OH)_4^{2-}$ ，且同時經(34)式生成 $ZnO$ ，此 $ZnO$ 在較高PH值時再經(35)式連續地轉換成 $Zn(OH)_4^{2-}$ ，當 $Zn(OH)_4^{2-}$ ，達到過飽和時，即經下式生成 $Zn(OH)_2$ ，



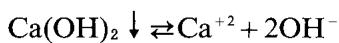
此生成連續層之 $Zn(OH)_2$ 晶粒即具鈍化和保護之作用。當PH值一直增加時，鋅的溶解速率變得較高，同時鋅的氫氧化物的析出亦將在溶液中生成，以致緻密之 $Zn(OH)_2$ 晶體無法在表面生成。

在前人的報告中已指出由添加 $NaOH$ 或 $KOH$ 生成之 $PH : 12.6 \sim 13.8$ 之 $Ca(OH)_2$ 飽和溶液可模擬鋼筋混凝土內之液相組成<sup>(56,57)</sup>。在 $PH$ 值小於 $13.3 \pm 0.1$ 時，會生成鈍化膜， $Ca(Zn(OH)_3)_2 \bullet 2H_2O$ ；而當溶液中之 $Ca^{2+}$ 含量減少時， $PH$ 值會增加，因此當 $PH$ 值大於 $13.3 \pm 0.1$ 時，無足夠

的 $\text{Ca}^{+2}$ 去生成鈍態膜，而繼續溶解鍍鋅層，生成 $\text{Zn(OH)}_2$ 和 $\text{ZnO}$ 。因此控制生成連續緻密的 $\text{Ca}(\text{Zn(OH)}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 保護層之因子為PH值和 $\text{Ca}^{+2}$ 的濃度<sup>(56-58)</sup>。

鋅層在單純之 $\text{NaOH}$ 或 $\text{KOH}$ 之鹼性溶液中，在(1) $11 \pm 0.1 < \text{PH} < 12 \pm 0.1$ 下，會產生孔蝕現象，並生成多孔之 $\text{ZnO}$ ，(2) $12 \pm 0.1 < \text{PH} < 3.4 \pm 0.1$ 下為穩定區，在 $12 \pm 0.1 < \text{PH} < 2.8 \pm 0.1$ 時，會生成緻密 $\text{ZnO}$ 層及一些 $\varepsilon\text{-Zn(OH)}_2$ ；在 $12.8 \pm 0.1 < \text{PH} < 3.4 \pm 0.1$ 下，在二十天內會產生鈍化現象，生成一層緻密之 $\varepsilon\text{-Zn(OH)}_2$ 晶體之緻密層。(3) $\text{PH} > 3.4 \pm 0.1$ 時，鍍鋅層會一直被溶解，生成的為多孔質 $\text{ZnO}$ 和一些 $\text{Zn(OH)}_2$ 晶體。

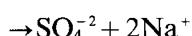
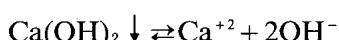
$\text{SO}_4^{-2}$ 離子有時會存於混凝土中，影響鍍鋅鋼筋的腐蝕。 $\text{Gouda}$ 等人<sup>(59)</sup>曾指出在中性溶液中， $\text{SO}_4^{-2}$ 對鋅的腐蝕比 $\text{Cl}^-$ 來得嚴重；而 $\text{Augustynski}$ <sup>(60)</sup>證實在 $\text{PH} : 8 \sim 11$ 之溶液中， $\text{SO}_4^{-2}$ 對鋅會產生去鈍化的現象。情形和 $\text{Cl}^-$ 者相同。在模擬之混凝土水中（以 $\text{CaSO}_4$ 添加於 $\text{Ca(OH)}_2$ 之飽和溶液），其平衡式為，



$$K_s = 3.35 \times 10^{-5}$$



可見兩者之溶解度積( $K_s$ )相當相近，因此當加入 $\text{CaSO}_4$ 時， $\text{Ca}^{+2}$ 濃度會提高，而 $\text{H}$ 值會稍下降。若添加 $\text{K}_2\text{SO}_4$ 或 $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 於 $\text{Ca(OH)}_2$ 時，則會產生下列反應，使PH值升高，



但一般PH值均會小於 $13.3 \pm 0.1$ ， $\text{Macias}$ 和 $\text{Andrade}$ <sup>(61)</sup>發現在此狀況下不會有孔蝕發生，而有 $\text{CaSO}_4$ 沈澱析出，因此有 $\text{K}_2\text{SO}_4$ 存在，不會對鍍鋅層有不利之影響，且反而有益。

熱浸鍍鋅鋼筋在國外已被使用多年， $\text{Molina}$ 等人<sup>(63)</sup>研究影響熱浸鍍鋅鋼筋腐蝕的因素有三，即水泥的型態、鍍鋅層的冶金學上的結構和混凝土持有的濕度，添加2% $\text{CaCl}_2$ 於水泥中會使PH值降低，對含0.88% $\text{N}_2$ 者，會使腐蝕速率降低，但對含0.31%和0.55% $\text{NaO}_2$ 者則有反效果，原因被認為是在較高PH值下，有較多的非晶質 $\text{Zn(OH)}_2$ 生成<sup>(63,64)</sup>，而 $\text{Zn(OH)}_2$ 再轉換成 $\text{ZnO}$ ， $\text{C}-\text{aluminum hydroxizincate}$ 或與氯化物反應生成水合氯化鈣鹽類，降低自由氯離子含量所致，因一般氯離子含量高，腐蝕速率會增加；另外未添加2% $\text{CaCl}_2$ 者，PH值較高，對鍍鋅鋼筋之侵蝕性較強。在鍍鋅層方面，厚度愈厚抗蝕性愈佳，同時 $\text{Fe-Zn}$ 合金晶粒被認為無法生成緻密腐蝕生成物層來阻止後續之侵蝕；但日本溶融亞鉛鍍金協會在含高濃度之海鹽粒子場所和海水中進行實際試驗發現 $\text{Fe-Zn}$ 合金層耐蝕性優於純鋅層兩倍的程度<sup>(65)</sup>。

熱浸鍍鋅鋼筋混凝土的長期曝露試驗，已有研究報告問世，岸谷孝一等人<sup>(66)</sup>進行13年的實際試驗結果，如表捲所示，其所用之熱浸鍍鋅層厚度為 $70 \sim 120\mu\text{m}$ ，未鍍鋅者在含有鹽份環境下，約有55%發生腐蝕，熱浸鍍鋅者僅1%以下，而後者主要以孔蝕形態出現。另外由此亦可看出保護層(Cover)厚度之顯著影響，此相似的結果亦為其它研究者所發現，利用(62~68)之文獻資料，後藤春雄<sup>(66)</sup>整理出鹽份含有量對熱浸鍍鋅鋼筋之腐蝕狀態結果，如表13所示，由此可看出氯化鈉對混凝土之重量百分率小於0.1%，熱浸鍍鋅鋼筋處於鈍態區，而於0.3%下為可使用之低腐蝕區。一般鋼筋可使用海砂之鹽份限制值0.04%為鈍態區，0.1%為可使用之低腐蝕區，此

表13 混凝土試驗體之曝露試驗結果  
Table 13 Exposure test results of rebar in concrete

NO.	曝露期間	裂縫	鹽份含有量	保護層	腐蝕面積	腐蝕的狀態
	年	有無	NaCl/conc.%	cm	%	
1	5	有	0.27	1,2	0	皮膜健全
	5	有	0.34	1,2	2	腐蝕已進行
2	13	無	0.27	1,2	0	皮膜健全
	13	無	0.34	1	1.2	有部份孔蝕發生
3	13	無	0.34	2	0.4	僅發生孔蝕
	3.6	無	0.26	3	—	沒有異常
4	15	無	0.26	3	—	稍微侵蝕
	3	有	1.0	2	13	1.6年後裂縫即發生
5	3	有	0.7	3	1	鋼筋表面沒變化
	4.8	無	0.35~0.8	2	—	有相當的孔蝕狀腐蝕
6	2	無	0.31~0.4	1~5	—	有黑斑點但無其他異狀
7	3	有	0.4~1.4	2~7	1.4以下	發生白銹
8	7~23	無	0.22~0.33	5~12	—	大部份鋅膜均健全
9	促進試驗	無	0.1	2,4	—	無異常

表14 混凝土中氯化鈉含有量之臨界值

Table 14 Critical value of NaCl content in concrete

鋼筋的種類	鈍態區	可使用之低腐蝕領域
普通鋼筋	0.014%	0.035%
熱浸鍍鋅鋼筋	0.1%	0.3%

經換算，可得如表探之結果。依據其它文獻資料，在PH：11~12之試驗液，含腐蝕之鹽份臨界值，對一般鋼筋為0.1%，熱浸鍍鋅鋼筋為0.8%，此電化學測試結果和表14者很接近。

鋅不耐強鹼，因此PH值高時，會產生氫氣和氧化鋅鹽或Zn(OH)<sub>2</sub>等，但這些反應在硬化後即停止，硬化之混凝土的鋼筋腐蝕是直接與鋼筋表面接觸之空隙內的液體作用產生的，然而此液體的置換非常緩慢；鋅在鹼性溶解生成鋅化鈣，在PH值12.5以下會附著在鋅的表面形成擴散阻礙層，這可能是硬化後，鋅不再被腐蝕的原因。

由以上資料可知有無鍍鋅鋼筋可在何種濃度之鹽份下使用，而至於在海邊使用，則由一般鹽份含量（表15）亦可推知其適用性，另外保護層

表15 海邊構造物推定鹽份到達之濃度  
Table 15 Estimated saline content in offshore concrete structure

(單位：NaCl%混凝土)

混凝土構造物之設置場所	鹽份濃度
海水飛沫區	0.2~1.5%
浸入海水區	0.2~0.5%
經常吹濕海風之地區	0.05~0.3%

註：混凝土的保護層厚度在3~4cm附近之濃度。

厚度的影響亦甚為明顯，一般以3~4cm來使用，水灰比以60%，鍍鋅量則在550g/m<sup>2</sup>以上，此依使用年限和環境而定。鋅鍍層在鈍態區的損失量，推測為每年5~15g/m<sup>2</sup>，在生成鈍態膜之前約會消耗10~100g/m<sup>2</sup>的鋅層。

## 參考文獻

1. H.H.Lee and D. Galvez-Sosa; Corrosion/88, NACE, Paper No.44.
2. M. Pourbaix; "Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solution", NACE, Houston, (1974).
3. K. Bartön; "Protection Against Atmospheric

- Corrosion", Wiley, New York,(1976).
4. "Handbook of Chemistry and Physics", The Chemical Rubber Co., Cleveland, Ohio, (1975).
  5. J.H.F. Van Eijnsbergen; Verzinken, 6(1977)41.
  6. U.R. Evans; British Corrosion Journal, 7(1972)10.
  7. M. Farnsworthand C.H. Kline; "Zinc Chemicals", I.L.Z.R.O., New York, (1973).
  8. E. Kendler; Report Series 16/17, VHB Metalleichtbaukom-binat, Dresden, (1975).
  9. E. Mattsson; NACE Plenary Lecture-1982, Mater. Perform., 21, 7(1982)9.
  10. E. Hogfeldt and L.G. Sillen; "Tentative Equilibrium Constants for 25°C (on Infinite Dilution Scale)", The Royal Institute of Technology, Stockholm, (1966).
  11. R. Grauer and W. Feitknecht; Corrosion Science, 7(1967)629.
  12. K. Bartön; "Schutz gegen atmospharische korrosion", Verlag Chemie, Weinheim, (1972).
  13. K. Bartön; Intergalva 70, Industrial Newspaper Limited, (1970) 199.
  14. V. Kucera and E. Mattsson; "Atmospheric Corrosion", in "Corrosion Mechanisms" Ed. by F. Mansfeld, Marcel Dekker, Inc., New York, (1992) 255~265.
  15. E.A. Anderson; "Symposium on Atmospheric Corrosion of Non-Ferrous Metals", ASTM. STP 175, American Society for Testing and Materials, Philadelphia, (1955) 126.
  16. G. Schikorr; "Atmospheric Corrosion Resistance of Zinc", Zinc Development Association, London, (1965).
  17. O.B. Ellis; ASTM Proceedings, American Society for Testing and Materials, Volume 49, (1949) 152.
  18. H.H. Uhlig; "Corrosion and Corrosion Control", Wiley, New York, (1967).
  19. R.M. Evans; "An Assessment of the Atmospheric Corrosion Resistance of Hot-DippedGalvanized Steel After Five Years Exposure", British Steel Corporation, Port Talbot, (1974).
  20. V. Kucera, etal., "Corrosion of Steel and Zinc in Scandinavia with Respect to the Classificationof the Corrosivity of Atmosphere" in Degradation of Metals in the Atmosphere, ASTM STP 965", Ed by S.W. Dean and T.S. Lee, ASTM, (1988) 264.
  21. S. Feliu and M Morcillo, "Atmospheric Corrosion Testing in Spain in "Atmospheric Corrosion", Ed. by. W.H. Ailor, John Wiley & Sons, Inc., New York, (1982) 913.
  22. R.A. Legault; "Atmospheric Corrsson of Galvanized Steel", in "Atmospheric Corrsson", Ed. by W.H. Ailor, John Wiley & Sons, Inc., New York, (1982) 607.
  23. C.J. Slunderand W. K. Boyd; "Zinc: Its Corrosion Resistance" Zinc Institute Inc., New York, (1971).
  24. R.A. Legaultand V.P. Pearson; "Atmospheric Factors Affecting the Corrosion of Engineering Metals", ASTM STP 646, (1978) 83.
  25. "TheCosts and Benefits of Sulphur Oxide Control", A Methodological Study, OECD, Paris, (1981).
  26. 潘建成 ; 金屬表面技術雜誌 , 98(1985)91 ; 101(1986)85.
  27. F.E. Goodwin; "The Effect of Environmental Acidification on Atmospheric Corrosionof Zinc", Intergalva 91, EGGA, (1991) GH 1/1~GH 1/12.
  28. B.E. Roethalic, G.L. Cocks and W.B. Littreal; Metals and Alloys, March (1932) 73 ~ 76.
  29. R.M. Burns and W.W. Bradley; "Protective Coatings for Metals", 3rd. edition, Reinhold Pub. Co., (1967) 139~151.
  30. J.C. Hudson; 4th Rept. Corrosion Comm. Iron and Steel Inst (London), Special Report, No. 13, (1936) 43.
  31. J.C. Hudson; Iron and Steel Inst. (London), 148, 2(1943)161.
  32. J.P. Hubbell and W.H. Finkelday; Trans. Am. Inst. Chem. Eng. 18(1926)51; E.A. Anderson; Mech.Eng., 58(1936)799.
  33. F.M. Reinhart; Am. Soc. Testing Mater., Spec. Tech. Pub., No. 290, (1961).
  34. H.E. Townsend and A.R. Borzillo; "Twentyyear Atmospheric Corrosion Tests of Hotdip Coated Sheet Steel".
  35. R.C. Weast, L.J. Kotnik andD. M. Geehan; Proceedings of 6th International Conference on Hot Dip Galvanizing Interlaken, June(1961)155.
  36. C.L. Kruse; Intergalva 70, Industrial Newspapers

- Limited, (1970) 207.
37. G.L. Cox; Ind. Engng. Chem., 23(August, 1931)902.
38. P.T. Gilbert; Sheet Metal Ind., 25(Oct. 1948)2003, 25(Nov. 1948)2243, and 25(Dec. 1948)2441.
39. H. Grubitsch and J. Sinigoj; Korrosion und Metallschutz, 16(1940)194.
40. J.E. Maconachie; Trans. of Electrochemical Soc., 66 (1934).
41. F.N. Speller; "Corrosion Causes and Prevention", McGraw-Hill Book Co., New York, 3rd Edition, (1951) 158.
42. L. Shiozawa, "Corrosion of Zinc", Case Institute of Technology Thesis, (1950).
43. B.E. Roetheli, G.L. Cox and W.B. Littreal; Metals and Alloys 3(1992)73; K.F. Lorking and J.E.O. Mayne; Intern. Congr. Metallic Corrosion, 1st, London, (1961) 144.
44. "港灣鋼筋混凝土結構物防蝕技術研討會", 20 ~21, 8, (1985)港灣技術研究所, 梧棲。
45. "材料與腐蝕研討會", 16~20, 6, (1986), 港灣技術研究所, 梧棲。
46. "海洋混凝土工程研討會", 20~21, 10, (1987), 港灣技術研究所, 梧棲。
47. W. Feitknecht; Helvetica Chimica Acta., 13(1930) 314.
48. ibid.; 32(1949)2294.
49. R. Giovanoli, H.R. Oswald and W. Feitknecht; ibid., 49(1966)1971.
50. R.W. Powers and M.W. Breiter; J. Electrochem. Soc., 116(1969)719.
51. M.W. Breiter; Electrochimica Acta, 15(1970)1297.
52. Ming-Biann Liu, G.M. Cook and N.P. Yao; J. Electrochem. Soc., 128(1981)1663.
53. M.A.V. Devanathan and S. Lakshmanan; Electrochimica Acta, 13(1968)667.
54. M.C.H. McKubre and D.D. McDonald; J. Electrochem Soc., 128(1981)524.
55. A. Macias and C. Andrade; Br. Corros, J., 22(1987)119.
56. Yibid., 18(1983)82.
57. M.T. Blanco, C. Andrade and A. Macias; ibid., 19(1984)41.
58. V.K. Gonda, M.G.A. Khedr and A.M. Shams El Dim; Corrosion Science, 7(1967)221.
59. D.M. Brasher, J.G. Beynon, A.D. Mercer and J. E. Rhoades-Brown; Proceedings of 2nd European Symposium on Corrosion Inhibition, Ferrara, Italy, (1965) 61.
60. J. Augustynski, F. Dalard and J.C. Sohm; Corrosion Science, 12(1972)713.
61. A. Macias and C. Andrade; Cement and Concrete Research, 17(1987)307.
62. A. Molina, M.T. Blanco and C. Andrade; The Proceedings of 9'th International Metallic Congress, Toronto, Canada, Vol.1 (1984) 412.
63. G. Arliguie, J.P. Ollivier and Grandet; Cement and Concrete Research, 12(1982)79.
64. M.T. Blanco, A. Macias and C. Andrade; will be published in British Corrosion J.
65. 後藤春雄; 鉛と亜鉛, 128(Nov., 1985)1.
66. 岸谷孝一, 木堅野紀元, 飛板基夫; 日本建築學會關東支部, (1985)研究報告集。
67. 小林一輔, 伊東利治, 武若耕司; 混凝工學, 21, 2(1983).
68. David Stark, William Perenchio; Portland Cement Association, Oct (1975).