

熱浸鍍鋅、鋁鋅之核廢料貯存鋼桶材 在蘭嶼貯存壕溝中之耐蝕評估

林光隆*、鍾富智*、楊春風*，李汝桐*

The Evaluation of the Corrosion Resistance of the Hot Dip Zn, Al-Zn Coated Steel for Radiowaste Canister in the Lan-Yu Storage Trench

Kwang-Lung Lin, Fu-Chi Chung*, Chun-Feng Yang*, Ju-Tung Lee**

摘 要

蘭嶼核廢料貯存壕溝中所用之核廢料貯存鋼桶，經研議採用熱浸鍍鋅技術以增進其耐蝕力。於決定採行熱浸鍍鋅之前曾進行各項研究，以確定材料耐蝕力以及熱浸鍍技術之可行性。本研究延續實驗室之模擬研究，進行蘭嶼壕溝內現場暴露試驗，將歷經七年試驗之試片，以化學分析電子光譜(Electron Spectroscopy for Chemical Analysis, ESCA 或稱 XPS)之結果進行腐蝕因子分析，並依據金相分析結果以瞭解熱浸鍍鋅、熱浸鍍5%鋁鋅、以及熱浸鍍55%鋁鋅三種鍍層之腐蝕形態以及腐蝕速率。根據分析結果顯示：腐蝕速率以熱浸鍍55%鋁鋅者最低，但熱浸鍍55%鋁鋅有嚴重之孔蝕現象。熱浸鍍鋅與熱浸鍍5%鋁鋅則未見孔蝕，其腐蝕速率分別為 2.9 微米/年以及 1.4 微米/年。

ABSTRACT

A policy has been decided to apply hot dip galvanization for enhancing the corrosion resistance of the radiowaste canisters to be stored in Lan-Yu radiowaste storage trench. A series of investigations have been conducted for the feasibility of the galvanization technology prior to the decision making. The present study stepped follow the laboratory simulation research on performing the field test of the corrosion resistance of the hot dip Zn, Al-Zn canister steel in the Lan-Yu storage trench. The results of a seven year exposure test are discussed in this present work. ESCA (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis) was applied for investigating the corrosion factors. The corrosion behaviors and corrosion rates of the Zn, 5%Al-Zn, and 55%Al-Zn coatings were investigated with the aid of metallography. The experimental results indicate that 55%Al-Zn exhibits the lowest corrosion rate, yet pitting occurred for this coating while not for the Zn and 5%Al-Zn coatings. The corrosion rates were estimated to be 2.9 and 1.4 μ m/year for the Zn and 5%Al-Zn coatings, respectively.

關鍵字：熱浸鍍鋅，熱浸鍍5%鋁鋅，熱浸鍍55%鋁鋅，耐蝕

* 國立成功大學材料科學及工程學系

Department of Materials Science and Engineering, National Cheng Kung University, Tainan, Taiwan 701, R.O.C.

Keywords: Hot Dip Zn, Hot Dip 5%Al-Zn, Hot Dip 55%Al-Zn, Corrosion Resistance

一、簡 介

蘭嶼貯存場使用之核廢料貯存桶，早期之防蝕設計以油漆防蝕為主，為期提升貯存桶之防蝕壽命，相關單位於十年前開始探討不同之防蝕技術，熱浸鍍鋅是當時所研議的防蝕鍍層之一種；研究之始，曾提議熱浸鍍鋅、熱浸鍍 5%鋁鋅、以及熱浸鍍 55%鋁鋅等，並藉實驗室模擬蘭嶼貯存壕溝之腐蝕溫濕條件，評估不同鍍層的耐蝕力，實驗室評估之結果，提供選擇防蝕技術之理論依據，但仍需考量其它實際因素之配合度，例如國內工業界生產鍍層鋼桶之可能性，綜合各項因素考量之結果，其在規範所製訂的鋼桶製程上，容或有些爭議，但現今所採行之規範則已確定為使用熱浸鍍鋅鋼桶。

本系列研究於評估熱浸鍍鋅時，除進行實驗室之試驗外，亦曾進行壕溝內之現場暴露試驗，暴露試驗之樣品包括兩只熱浸鍍鋅鋼桶以及試片，樣品置於蘭嶼貯存場編號 16-1 壕溝內，暴露試驗已進行七年，空桶至今仍置於壕溝內，將來若有機會，將再檢視試驗結果，本文則是針對試片部份之試驗結果，分析其腐蝕情形，並估算腐蝕速率。

二、實驗方法

本研究使用之熱浸鍍鋅、5%鋁鋅、55%鋁鋅(含 1.5%矽)試片是由本實驗室自行浸鍍，鋼板是 JIS G3141 低碳鋼材(0.03C, 0.02Si, 0.20Mn, 0.02P, 0.02S, Fe Balance)，鋼板大小是 100mm x 200mm x 2mm。鋼板於熱鹼溶液(100 g/l NaOH, 40 g/l Na₂CO₃, 40 g/l Na₂SiO₃, 70 °C)脫脂，經 17 wt% HCl 溶液酸洗除鏽，並以氯化銨-氯化鋅⁽¹⁾溶液為助熔劑，經預浸助熔劑並烘乾預熱之鋼板，立即進行熱浸鍍鋅、5%鋁鋅、以及 55%鋁

鋅⁽¹⁻³⁾等表面處理，本研究浸鍍之鍍層厚度分別為 44 μm (熱浸鍍鋅)，22 μm (5%鋁鋅)，以及 25 μm (55%鋁鋅)。

試片於民國七十八年四月置放於蘭嶼核廢料貯存場編號 16-1 壕溝，選擇該壕溝是因為：當時該壕溝正在放置核廢料貯存桶，作業較方便。試片安置方式如圖 1 所示，其以包覆塑膠之鋼架組，將試片安排成 45° 斜角，鋼架組置於壕溝內已貯放之核廢料桶上，該壕溝曾於民國八十年四月開啓以檢視試片狀況，當時試片狀況良好，但沒有鍍層之對照組鋼片則已全面生鏽；鍍層試片繼續置於壕溝內進行試驗，至民國八十五年四月取出。

歷經七年現場暴露之試片，取回後分別以 ESCA(Electron Spectroscopy for Chemical Analysis)分析試片表面元素，以了解壕溝環境內之腐蝕因子，同時對試片進行表面觀察與橫截面金相分析，以瞭解腐蝕行為、評估耐蝕力及腐蝕速率。

三、結果與討論

根據瞭解，蘭嶼貯存壕溝於放置貯存桶作業時間之外，貯存壕溝以蓋板密閉，有防水措施，壕溝內大氣並無特殊控制，其有四季與日夜溫濕



圖1 蘭嶼貯存壕溝內現場暴露試驗

Fig.1 Field test inside the Lan-Yu storage trench.

循環變化；貯存場背山面海，因此其大氣中不免有鹽份，此鹽份可能隨水氣附著於試片表面，白天升溫水氣蒸發後，鹽份將殘留於試片表面，此鹽份是試片腐蝕的重要因子，圖 2 之 ESCA 分析結果顯示，試片表面確有氯離子存在，但是氯之波峰強度極低，因此殘留在試片表面之氯離子量似不多，亦即在壕溝內之鹽份含量不大；反之，氧之波峰很強，表示試片表面已有大量氧化物生成。鋅與大氣及濕氣之腐蝕反應及其可能生成之腐蝕產物，已為相關領域者所熟知，因此本研究並未就此詳加探討。

三種熱浸鍍層試片，於壕溝中經七年暴露試驗後之外觀分別如圖 3 (熱浸鍍鋅)、圖 4 (熱浸鍍 5% 鋁鋅)、以及圖 5 (熱浸鍍 55% 鋁鋅) 所示，對

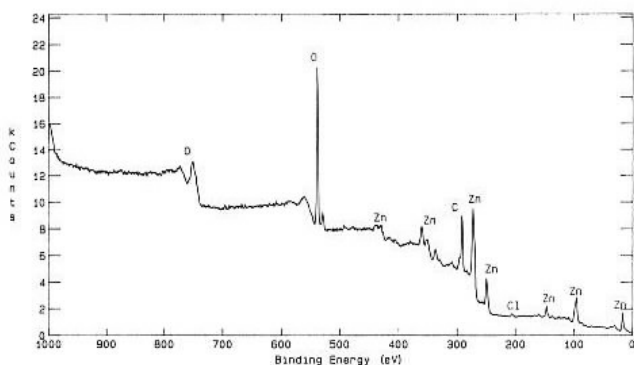


圖 2 暴露試驗後之熱浸鍍鋅試片表面 ESCA 分析
Fig.2 The ESCA surface analysis of the Zn coated steel panel after field test.

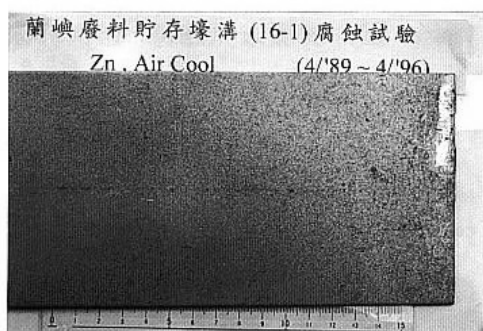


圖 3 暴露試驗後之熱浸鍍鋅試片表面外觀
Fig.3 The surface appearance of the hot dip Zn coated steel panel after field test.

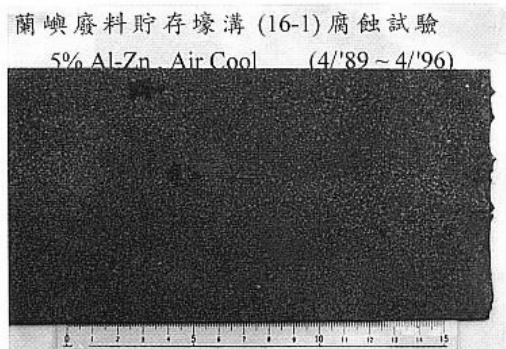


圖 4 暴露試驗後之熱浸鍍 5% 鋁鋅試片表面外觀
Fig.4 The surface appearance of the hot dip 5% Al-Zn coated steel panel after field test.

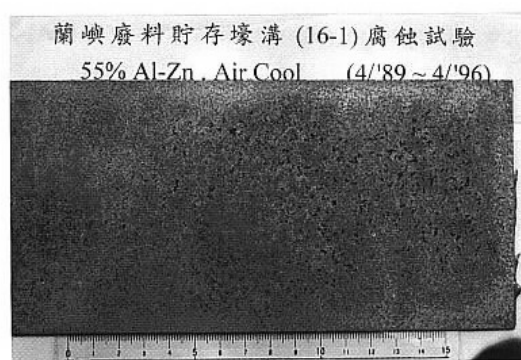


圖 5 暴露試驗後之熱浸鍍 55% 鋁鋅試片表面外觀
Fig.5 Surface appearance of the 55% Al-Zn coating after field test.

照之鋼片則已全面生鏽，於此不敘述其外觀。此三種鍍層於各自厚度之下，經七年暴露試驗之後，55% 鋁鋅鍍層試片表面大約有 50% 面積出現鐵鏽斑點，但是鋅及 5% 鋁鋅二者則未出現任何鏽斑。

55% 鋁鋅鍍層原厚度約 $25 \mu\text{m}$ ，經兩年試驗未見鐵鏽，七年試驗之後則出現大量鏽斑，鏽斑部位呈現孔蝕(Pitting)現象，如圖 6 所示之蝕孔有約 $20 \mu\text{m}$ 深，直徑為 $55 \mu\text{m}$ ，蝕孔上方則仍見有殘留未剝落，呈"懸空延伸"狀之鍍層，此結果顯示 55% 鋁鋅鍍層在蘭嶼貯存壕溝環境中，易出現孔蝕，55% 鋁鋅鍍層之孔蝕電位為 $-424\text{mV}(\text{SCE})^{(2)}$ ，鍍層對鋼鐵不具有伽凡尼保護作用，即使有伽凡尼保護作

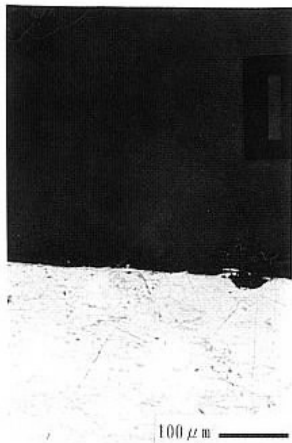


圖 6 暴露試驗後熱浸鍍 55 % 鋁鋅鍍層孔蝕現象
Fig.6 The pitting phenomenon of the 55 % Al-Zn coating after field test.

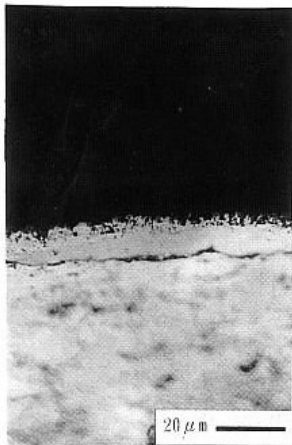


圖 7 暴露試驗後熱浸鍍 55 % 鋁鋅試片鍍層橫截面金相圖
Fig.7 The of the 55 % Al-Zn coated steel panel after field test.

用，其效力亦極微弱，此導致鋼板蝕孔快速增大，其腐蝕延伸至鍍層覆蓋部份。55%鋁鋅鍍層，除了孔蝕之外，以殘留鍍層厚度為 $17\ \mu\text{m}$ 左右估之(圖 7)，鍍層本身之腐蝕速率約為 $1.1\ \mu\text{m}/\text{年}$ ，此腐蝕速率為本研究所試驗三種鍍層中最慢者。

根據文獻資料⁽⁴⁻⁸⁾報導，熱浸鍍鋅及鋁鋅系列鍍層，尤其是針對一般大氣防蝕之應用而言，鋁含量愈高者，耐蝕性愈佳，55%鋁鋅鍍層為

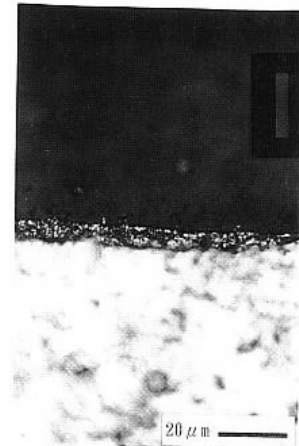


圖 8 暴露試驗後之熱浸鍍 5 % 鋁鋅試橫截面金相圖
Fig.8 The cross sectional metallograph of the 5 % Al-Zn coated steel panel after field test.

α 、 β 相樹枝狀組織，其與鋼鐵可能有介金屬層，但一般鋼捲之鍍層通常含有 1.5%左右之矽以抑制此介金屬層之成長， α 、 β 相由於是合金相，可預期其耐蝕性優於純鋅鍍層；但針對某些分批式產品而言，此介金屬層或有更進一步延緩腐蝕速率之作用，前此之研究⁽²⁾曾發現此介金屬層會導致類似電化學鈍化行為。但由上述本研究之試驗結果顯示：合金組織與介金屬化合物均無法防止鍍層發生孔蝕行為，因此即使其平均腐蝕速率是本研究所探討三種鍍層中最低者，此孔蝕現象大幅減低了 55%鋁鋅在蘭嶼貯存場之適用性。

5%鋁鋅鍍層試驗後殘留厚度約為 $12.5\ \mu\text{m}$ ，如圖 8 所示，試片表面未見鏽斑，鍍層亦未見蝕孔，因此 5%鋁鋅鍍層呈現均勻腐蝕，其腐蝕速率約為 $1.4\ \mu\text{m}/\text{年}$ ；5%鋁鋅之孔蝕電位為 $-396\text{mV (SCE)}^{(1)}$ ，5%鋁鋅是共晶組織，其鍍層未若 55%鋁鋅及鋅鍍層有層次分明之組織，浸鍍過程，鍍層成長緩慢，成長機構受浸鍍溫度影響甚大⁽³⁾，於本研究之浸鍍條件下，形成之介金屬化合物量很少，因之鍍層主要為單一層次之共晶組織，此共晶組織為緻密之層狀雙相組織⁽²⁾，腐

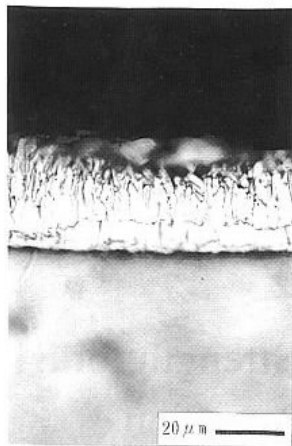


圖 9 暴露試驗後之熱浸鍍鋅試片橫截面金相圖
Fig.9 The cross sectional metallograph of the Zn coated steel panel after field test.

蝕為自鋅相開始，但其腐蝕產物會陷於鍍層組織內，形成一種緻密保護層，如此作用，延緩腐蝕之繼續發生。與 55%鋁鋅相較，5%鋁鋅之鋁含量極少，同時，腐蝕產物亦發揮阻絕腐蝕因子之作用，因此 5%鋁鋅未出現孔蝕現象。

熱浸鍍鋅鍍層經暴露試驗後，鍍層亦未見鏽斑或孔蝕，因此熱浸鍍鋅層之腐蝕行為係一般腐蝕(General Corrosion)，其殘留鍍層之橫截面(圖 9)呈現典型熱浸鍍鋅之多層合金組織，其 Γ 、 δ 及 ζ 層仍清晰可見，但最上層之 η 層(即純鋅層)則大抵腐蝕殆盡，此現象或許顯示純鋅層腐蝕之後，因鐵鋅合金層之耐蝕力較強，延緩了進一步之腐蝕；以上述之鍍層殘留厚度估算，則熱浸鍍鋅層於蘭嶼貯存壕溝內之腐蝕速率為 $2.9 \mu\text{m}/\text{年}$ 。

四、結 論

熱浸鍍鋅、5%鋁鋅、55%鋁鋅鍍層，於蘭嶼核廢料貯存壕溝內，經七年之暴露試驗結果顯示，腐蝕產物含有少量氯化物；55%鋁鋅會發生孔蝕現象，鍍層平均腐蝕速率為 $1.1 \mu\text{m}/\text{年}$ ，熱浸鍍鋅與 5%鋁鋅則沒有發生孔蝕現象，鍍層平

均腐蝕速率分別為 $2.9 \mu\text{m}/\text{年}$ (熱浸鍍鋅)以及 $1.4 \mu\text{m}/\text{年}$ (熱浸鍍 5%鋁鋅)。

誌謝

本研究進行期間承原子能委員會物料管理局經費支援，以及臺灣電力公司蘭嶼貯存場協助取、置試片，謹此誌謝。謹以此文紀念楊春風先生。

參考資料

1. K. L. Lin, C. F. Yang and J. T. Lee, CORROSION, Vol. 47, No. 1, 1991, p.9.
2. K. L. Lin, C. F. Yang and J. T. Lee, CORROSION, Vol. 47, No. 1, 1991, p.17.
3. K. L. Lin, J. K. Ho, C. S. Jong and J. T. Lee, CORROSION, Vol. 49, No. 9, 1993, p.759.
4. L. Allegra and H. E. Townsend, Metal Progress, Vol. 124, No. 4, 1981, p.33.
5. H. E. Townsend and J. C. Zoccola, Materials Performance, Vol. 18, No. 10, 1979, p.13.
6. H. E. Townsend and A. R. Borzillo, Materials Performance, Vol. 26, No. 7, 1987, p.37.
7. G. H. Harvey, BHP Technical Bulletin, Vol. 25, No. 2, 1981, p. 63.
8. Y. Uchida, Y. Miyoshi, and Y. Hirose, Proc. Fourth Asian-Pacific Corrosion Control Conference (Tokyo, Japan: Chiyoda Printing Co., 1985), p. 483.