

熱浸鍍鋅白銹生成之抑制研究

鍾時俊*、鮮祺振**、施漢章*

The Inhibition of the White Rust Formation on Hot Dip Galvanized Products

S.C. Chung* , C.C. Hsien** , H.C. Shih*

摘 要

熱浸鍍鋅表面會生成具良好保護性的碳酸鋅膜，保護鋅材在一般環境中不致腐蝕太快。但是在台灣這種高濕度的環境下，熱浸鍍鋅工廠的鍍件在戶外儲存時，卻遭遇到鍍件在表面上生成的白銹問題。本研究探討生成白銹的環境因子，諸如相對濕度、氯離子、硫酸根離子等的臨界條件。熱浸鍍鋅鍍件上為了防止白銹，一般以鉻酸鹽處理在表面形成保護膜來抑制白銹的生成。但是面對日趨嚴格的環保法規要求，發展對環境汙染度低的轉化膜處理方式就成為現今急需的工作。本研究開發使用非鉻酸鹽溶液的處理方式，以三價鉻代替鉻酸鹽中的六價鉻離子。藉著將處理過後的試片暴露在臨界環境—表面鹽類濃度分佈 $1.5 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ NaCl、相對濕度 80%，證實此種非鉻酸鹽轉化膜處理對白銹有成功的抑制效果。

關鍵詞：熱浸鍍鋅、白銹、非鉻酸鹽轉化膜處理

ABSTRACT

The good corrosion resistance of hot dip galvanized steel products in nature environments is due to the formation of a protective basic zinc carbonate film on the surface of the zinc coatings. However, in Taiwan, we face a severe white rust problem for freshly galvanized works stored in high humidity out-doors environments. This paper investigated the critical factors such as relative humidity, chlorides, sulfates for the formation of white rust. It was recognized that a simple chromate treatment of galvanized products results in the production of a passive film on the surface of zinc coating which inhibits white rust formation. However, in response to upcoming environmental regulations, we should give a considerable amount of resources and time in the development of environmental friendly manufacturing processes, particularly in the areas of chromate compound reduction and environmentally compatible conversion treatments. This work concentrates on non-chromate chemical conversion treatments of galvanized coatings to provide good resistance to the formation of white rust. The present study develops the optimum condition for determining the protective value of non-chromate conversion coating by exposing the zinc specimen contaminated with $1.5 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ NaCl particles to 80% RH at room temperature.

Keywords : hot dip galvanized steel, white rust, non-chromate chemical conversion treatment

*國立清華大學材料科學與工程學系

Department of Materials Science and Engineering, National Tsing Hua University

**工業技術研究院工業材料研究所

Materials Research Laboratories, Industrial Technology Research Institute

一、前言

在各類腐蝕引起材料劣化造成的損失中，大氣腐蝕的比例最為龐大。熱浸鍍鋅即是針對此種環境所發展出來的，它能提供鋼鐵結構一有效而經濟的腐蝕防護。

熱浸鍍鋅表面會生成具良好保護性的碳酸鋅膜，保護鋅材在一般環境中不致腐蝕太快。但是在台灣這種高濕度的環境下，熱浸鍍鋅工廠的鍍件在戶外儲存時，卻遭遇到鍍件在表面上生成的白銹問題。

有關熱浸鍍鋅在大氣中的腐蝕問題，已有許多研究指出熱浸鍍鋅表面腐蝕生成物的組成成份決定於暴露條件、污染物的種類及濃度、乾濕循環數等^(1,2,3)。鋅暴露在乾燥無污染的大氣中，會很快地在表面上形成一層灰色 ZnO 薄膜。當暴露環境中的相對濕度增加時， ZnO 會轉變為白色的 $Zn(OH)_2$ ，成為進一步轉變成其他腐蝕生成物的基礎。當 $Zn(OH)_2$ 和二氧化碳作用，即轉變為 $Zn_5(CO_3)_2(OH)_6$ ，以上的反應在數分鐘之內即可完成⁽⁴⁾。最終的腐蝕生成物根據暴露環境的不同，有不同的反應。在工業環境中，二氧化硫是主要具侵蝕性的污染物，則腐蝕生成物最初形成 $Zn_4SO_4(OH)_6 \cdot 4H_2O$ ，至終可能和氯離子反應生成 $Zn_4Cl_2(OH)_4SO_4 \cdot 5H_2O$ ⁽⁵⁾。當鋅長期暴露在海洋性環境時，曾發現腐蝕生成物包括 $Zn_5(CO_3)_2(OH)_6$ 、 $Zn_5(OH)_8Cl_2 \cdot H_2O$ 和 $NaZn_4Cl(OH)_6SO_4 \cdot 6H_2O$ 。

熱浸鍍鋅鍍件上為了防止上述的腐蝕問題，一般以鉻酸鹽處理在表面形成保護膜來抑制白銹的生成。但由於環保法規日趨嚴格，鉻酸鹽中的六價鉻離子對環境的威脅極大，發展對環境污染度低的轉化膜處理方式就成為現今急需的工作。近年來雖有一些針對人體健康及環保處理問題開發的非鉻酸鹽的轉化膜處理，但對取代六

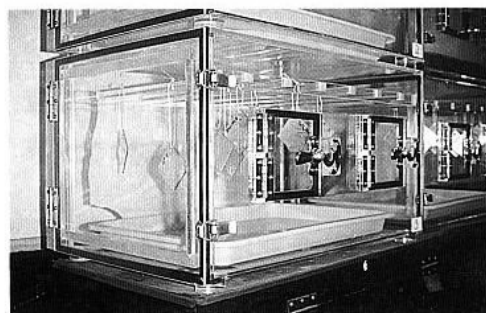


圖 1 本研究使用之控制濕度箱
Fig.1 the exposure box in this study

價鉻酸鹽處理的白銹抑制效果仍無法令人滿意。⁽⁶⁾

本研究目的在找出生成白銹的臨界環境因子，並發展在熱浸鍍鋅上抑制白銹生成的非鉻酸鹽轉化處理。

二、實驗方法

為了了解環境因子的影響，本研究將熱浸鍍鋅及純鋅(99.95%)切割成 50×50 mm 大小的試片，吊掛於控制濕度的壓克力箱中進行暴露實驗，如圖 1 所示，控制濕度範圍由 RH 40% ~ 100%⁽⁷⁾。箱內濕度控制以甘油和水以一定比例混合後置於箱子底部，靜置一段時間待箱內濕度平衡後開始實驗。試片上分別塗佈 $NaCl$ 、 $ZnCl_2$ 及 $(NH_4)_2SO_4$ 等鹽類以探討環境中污染物的影響，各試片表面氯離子及硫酸根離子的濃度從 0.25 到 $25 \mu g/cm^2$ 不等。暴露實驗後的試片，以光學顯微鏡及掃描式電子顯微鏡(SEM)配合電子微探儀(EPMA)作表面觀察，期能找出生成白銹的臨界條件及腐蝕生成物。

熱浸鍍鋅表面鉻酸鹽處理的目的，在於延遲暴露於濕氣中的鍍件表面白銹的生成。一般均沿用 ASTM B-117 鹽水噴霧試驗來鑑定鉻酸鹽處理的效果。然而由於鹽水噴霧的條件過於嚴苛，這種加速腐蝕試驗並不適合用來分析轉化膜對

白銹的抵抗性。因此本研究發展另一種測試方式來比較非鉻酸鹽處理及鉻酸鹽處理膜對白銹的抵抗性，即將兩種處理後的試片置於根據暴露實驗得到的白銹生成的臨界條件環境，比較在臨界環境中生成白銹的情形。

在電化學實驗方面，量測經不同轉化膜處理條件的純鋅試片的腐蝕電位及電化學交流阻抗頻譜經時的關係。電化學交流阻抗頻譜的頻率測量範圍為 40 mHz 到 100 kHz，振幅為 5 mV。不同轉化膜處理條件的純鋅試片和低碳鋼以零電阻安培計連接在一起，量測伽凡尼電流以了解不同轉化膜處理條件試片對鋼鐵的保護性，純鋅試片與低碳鋼表面積比例為 1:1。以上所有電化學實驗均在 0.03% NaCl 溶液中進行。

三、結果與討論

3.1 環境因子對白銹生成的影響

在熱浸鍍鋅工廠中，主要的污染源來自 ZnCl₂、NaCl、NH₄Cl 和 (NH₄)₂SO₄。其中 ZnCl₂ 和 NH₄Cl 是助鍍劑的主要成份，NH₄Cl 遇熱分解成 NH₃ 和空氣中的 SO₂ 反應成 (NH₄)₂SO₄，另外由於台灣四面環海，空氣中也含一定量的 NaCl。當污染物沈積到熱浸鍍鋅件表面，即開始吸收空氣中的水氣以便起始腐蝕反應。表一顯示這四種鹽類的吸濕性，可以看出 ZnCl₂、NaCl、NH₄Cl 均具良好吸濕能力，唯 (NH₄)₂SO₄ 吸濕的臨界相對濕度為 81%，所以在相對濕度 80% 的大氣中並沒有吸濕的功能。在生成白銹的過程中，污染物鹽類的侵蝕性及相對濕度均扮演重要的角色。

表 2 是熱浸鍍鋅試片表面塗佈 NaCl，在不同濕度下暴露實驗的結果。當試片表面塗佈之 NaCl 濃度或暴露的相對濕度增高時，生成白銹的時間相對縮短。在相對濕度 80% 的環境中，

表 1 不同鹽類吸濕性與相對濕度的關係

Table1 Variation of the weight gain(%) of different salts as a function of relative humidity.

salt	exposure time (hr.)	relative humidity		
		70%	80%	100%
NaCl	24	0	2.78	14.06
	48	0	5.38	26.13
NH ₄ Cl	24	0	3.67	26.38
	48	0	6.95	49.69
ZnCl ₂	24	*68.34	194.78	—
	48	*69.01	205.19	—
(NH ₄) ₂ SO ₄	24	0	0.03	1.66
	48	0	0.06	3.15

* at 40% RH.

表 2 鋅表面白銹生成的時間和 NaCl 表面濃度及相對濕度的關係

Table2 Variation of white rust formation time of zinc specimens as a function of the amount of NaCl deposit and relative humidity.

amount of NaCl (μg/cm ²)	relative humidity			
	40%	60%	80%	100%
12	25	15	2.5	1
48	7.5	5	2	0.5
72	2.5	1.5	1.5	—

表 3 表面污染鹽類不同的鋅試片，白銹生成時間相對濕度的關係

Table3 Variation of white rust formation time of different zinc specimens as a function of relative humidity.

salt	formation time	relative humidity			
		40%	60%	80%	100%
ZnCl ₂		60	—	48	48
(NH ₄) ₂ SO ₄		96	60	36	36
NaCl		72	60	12	12

* zinc specimen contaminated with 2.5 μg/cm² of different salts.

表 4 表面汙染鹽類不同的鋅試片，暴露在相對濕度 80 % 的環境中，72 小時後出現白銹所需的表面鹽類濃度

Table4 The amount of different salts needed for the formation of white rust on zinc after 72 hours exposure at 80 % RH.

salt	amount ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)
ZnCl ₂	0.9
NaCl	1.5
(NH ₄) ₂ SO ₄	0.8

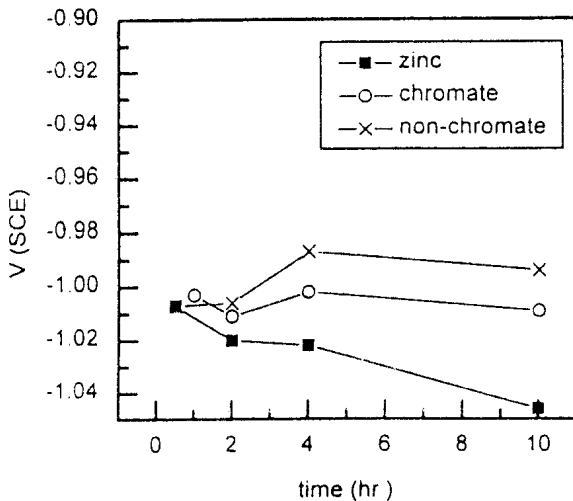


圖 2 純鋅試片、經鉻酸處理純鋅試片及經非鉻鹽轉化處理純鋅試片在 0.03 % NaCl 溶液中的腐蝕電位對時間的關係

Fig.2 Variation of corrosion potentials of zinc, chromate treated zinc and non-chromate treated zinc specimens with time in 0.03 % NaCl solution.

表面 NaCl 氯離子濃度 1.5 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 的試片在暴露三天後就觀察到白銹生成。

根據表 3 可以發現，表面塗佈 2.5 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 氯離子或硫酸根離子的熱浸鍍鋅試片，當暴露環境相對濕度由 40% 增加到 100% 時，對塗佈 ZnCl₂、(NH₄)₂SO₄ 和 NaCl 的熱浸鍍鋅試片，生成白銹的時間分別縮短了 1.25、2.66 和 6 倍。由此可知 NaCl 的侵蝕性對濕度變化的敏感度最高。另外比較相對濕度 80% 和 100% 的條

件可以發現，塗佈三種鹽類的試片白銹生成的時間都不因濕度改變而有變化。所以測試白銹生成的臨界環境，選擇在相對濕度 80% 的環境中，選擇 NaCl 作為侵蝕因子。

表 4 顯示雖然 ZnCl₂、NaCl 和 (NH₄)₂SO₄ 的臨界相對濕度不同，但生成白銹所需的時間約略相等。

根據以上的結果，本研究使用塗佈 1.5 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ NaCl 暴露在室溫下相對濕度 80% 的環境作為臨界條件，根據在此臨界條件下白銹生成所需的時間判定熱浸鍍鋅化學處理轉化膜對白銹的保護性。

3.2 非鉻酸鹽轉化處理

本研究使用三價鉻離子和氧化劑取代傳統六價鉻的鉻酸鹽處理，以延緩熱浸鍍鋅表面白銹的生成。非鉻酸鹽轉化處理是在室溫下將熱浸鍍鋅鍍件浸在 pH 5.1 的三價鉻離子處理液中 10 分鐘，之後試片在 70 °C 下烘乾一個小時。

在本研究中首先使用電化學試驗來測試非鉻酸鹽轉化處理的成效。

圖 2 示純鋅試片、經鉻酸鹽處理純鋅試片及經非鉻酸鹽轉化處理純鋅試片在 0.03% NaCl 溶液中的腐蝕電位對時間的關係。經過 10 小時的浸置後，經鉻酸鹽處理純鋅試片及經非鉻酸鹽轉化處理純鋅試片的腐蝕電位較未經處理的純鋅的腐蝕電位向貴重方向移動約 50 mV，顯示兩種處理生成的膜對純鋅都產生有效的保護作用。

近年來，電化學交流阻抗頻譜的測試被廣泛地運用來測量覆蓋一層電解液薄膜的金屬的腐蝕速率⁽⁸⁾。電化學交流阻抗頻譜中高頻的部份反應電解液的阻抗值，低頻的部份則反應電化學極化阻抗與電解液阻抗值的總和，而極化阻抗值又和腐蝕電流成反比的關係。所以對熱浸

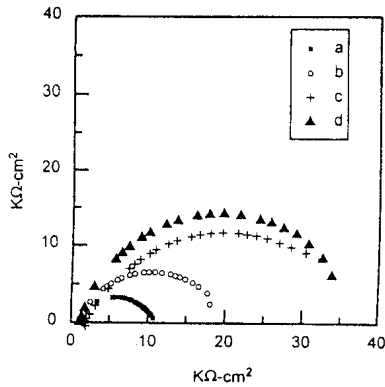


圖 3 不同表面處理的純鋅試片在 0.03 % NaCl 溶液中的 Nyquist 圖。(a)未經處理純鋅(浸置 240 分鐘後)。(b)未經處理純鋅(浸置 120 分鐘後)。(c)經非鉻酸鹽處理純鋅(浸置 120 分鐘後)。(d)經鉻酸鹽處理純鋅(浸置 120 分鐘後)。

Fig.3 The Nyquist plots of zinc with various surface treatments immersed in 0.03 % NaCl solution . (a) untreated zinc (after 240 minutes) , (b) untreated zinc (after 120 minutes) , (c) non-chromate treated zinc(after 120 minutes) (d) chromate treated zinc (after 120 minutes).

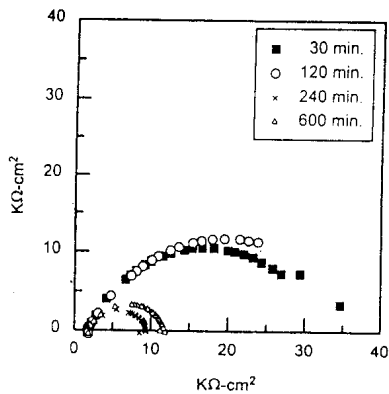


圖 4 經非鉻酸鹽處理純鋅浸置在 0.03 % NaCl 溶液中 Nyquist 圖隨時間變化的關係

Fig.4 The Nyquist plots of non-chromate treated zinc obtained at various immersion time in 0.03 % NaCl solution.

鍍鋅表面鈍態轉化膜的保護性的監測，交流阻抗頻譜是非常有用的工具。圖 3 示經不同轉化膜處理的純鋅試片的 Nyquist 圖。圖中活態鋅(線 a)的極化阻抗(R_p)值較未經處理的鋅(線 b)小，顯示即使鋅表面不經任何轉化膜處理，在暴露

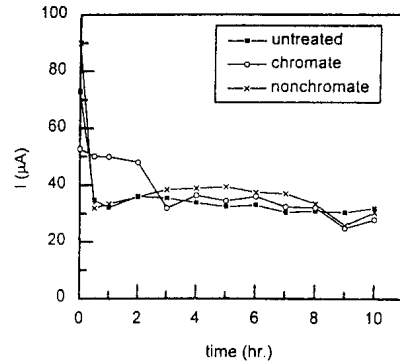


圖 5 三組伽凡尼耦合試片浸置在 0.03%NaCl 溶液中，伽凡尼電流對時間關係。(■)鋅-鐵，(○)經鉻酸鹽處理鋅-鐵，(×)經非鉻酸鹽處理鋅-鐵。

Fig.5 Galvanic currents of three couples (■)zinc-steel, (○)chromate treated zinc-steel and (×)nonchromate treated zinc-steel in 0.03% NaCl solution.

於大氣時鋅表面會自動形成一層保護膜。經鉻酸鹽處理純鋅(線 d)及經非鉻酸鹽轉化處理純鋅(線 c)和未經處理的純鋅(線 a)比較都具較高的極化阻抗值，顯示經過轉化膜處理的試片具有較穩定的鈍態膜以抑制白銹的生成。圖 4 示經非鉻酸鹽轉化處理的純鋅的極化阻抗隨浸置時間降低的情形，經過四小時浸置在 0.03% NaCl 溶液中之後，經非鉻酸鹽轉化處理的純鋅的極化阻抗降低至接近活態鋅的狀態。這顯示此種轉化處理形成的鈍態膜會遭到氯離子的侵蝕。

在熱浸鍍鋅的系統中，鋅和底材鋼鐵間必須有伽凡尼電流通以發揮陰極保護的效果，所以伽凡尼電流成爲鍍鋅層保護能力的一種度量。圖 5 示在 0.03% NaCl 溶液中，鋅-鐵、經鉻酸鹽處理之鋅-鐵及經非鉻酸鹽處理之鋅-鐵三組伽凡尼耦合試片分別之伽凡尼電流。有趣的是，轉化膜處理過的鋅的伽凡尼電流和未經處理的鋅幾乎沒有什麼差別，這顯示非鉻酸鹽轉化處理不僅有抑制白銹生成的作用，且不影響鋅對鋼鐵的犧牲保護效果。

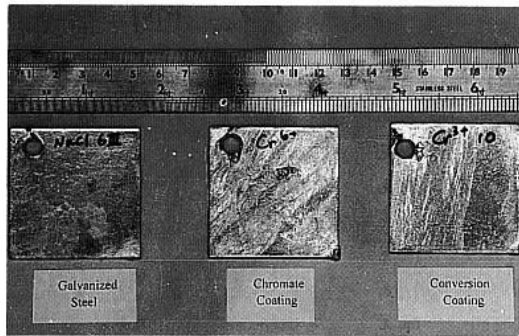


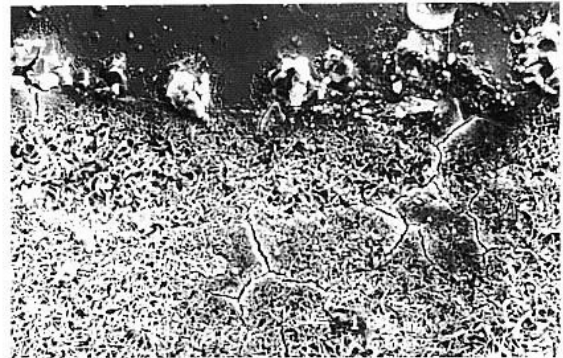
圖 6 暴露在相對濕度 80% 表面塗佈 $1.5 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ NaCl 的熱浸鍍鋅試片的試驗結果。圖左：未經處理試片(暴露三天後)，圖中：經鉻鹽轉化處理試片(暴露七天後)，圖右：經非鉻酸鹽轉化處理試片(暴露七天後)。

Fig.6 Galvanized steel samples contaminated with $1.5 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ RH. Left : untreated specimen after 3 days exposure. Center : chromate treated specimen treated specimen after days exposure.

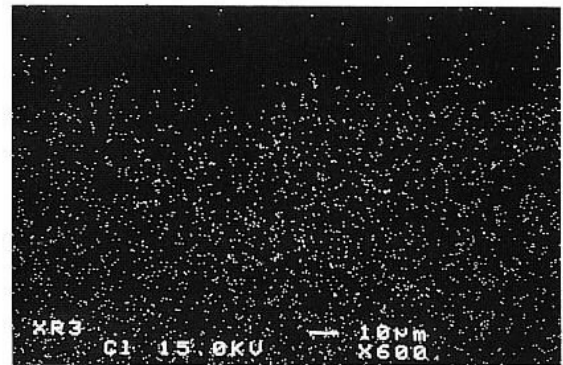
由以上的討論可知，電化學測試對研究熱浸鍍鋅的腐蝕現象有相當的幫助，但並不適用於預測經轉化處理產生的鈍態膜抑制白銹生成的有效保護時間。

在本研究中，轉化處理產生的鈍態膜在抑制白銹生成的保護效果使用暴露在臨界環境—表面鹽類濃度分佈 $1.5 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ NaCl、相對濕度 80%—的試片生成白銹的時間來判定。經過在臨界環境三天的暴露後，未經任何處理的熱浸鍍鋅表面出現白銹；但經鉻酸鹽處理及經非鉻酸鹽處理的熱浸鍍鋅在暴露七天之後，表面仍然光亮沒有白銹生成，如圖 6 所示。

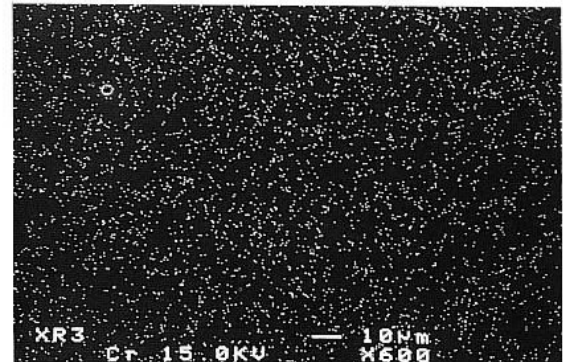
爲了了解暴露在實際應用環境下非鉻酸鹽處理的轉化膜抑制白銹生成的效果，將熱浸鍍鋅試片暴露在熱浸鍍鋅工廠之儲存區作觀察。經暴露 48 小時後，未經處理的熱浸鍍鋅試片表面被白銹完全覆蓋，但經鉻酸鹽處理及非鉻酸鹽轉化處理的熱浸鍍鋅試片表面僅出現幾個水滴狀的白銹區，其餘部份保持光亮。使用電子微探儀 (EPMA) 檢查非鉻酸鹽處理試片表面生成的白



(a)



(b)



(c)

圖 7 經非鉻酸鹽轉化處理的熱浸鍍鋅試片，暴露在熱浸鍍鋅場區生成白銹的元素分佈。(a) SEM (b) Cl mapping (c) Cr mapping。

Fig.7 SEM-WDS of non-chromate treated galvanized steel samples exposed in galvanizing plant atmosphere for 48 hours. (a) SEM (b) Cl mapping (c) Cr mapping。

銹，如圖 7 所示，可以發現在白銹生成部位主要的污染物是氯離子。鉻在試片表面分佈均勻，即使在白銹生成的部位仍有鉻的均勻分佈，這暗示

即使白銹生成在試片表面，轉化處理產生的的鉻保護膜仍繼續抑制白銹的生成。在試片上並沒有發現造成白銹的另一污染源—硫的存在，這可能是因為生成含硫的白銹所需時間較長，而在熱浸鍍鋅工廠中氯離子的污染較為嚴重之故。

四、結論

1. 本研究發展出判定熱浸鍍鋅轉化處理生成保護膜對白銹的抑制效果的方法，即將試片暴露在臨界環境—表面鹽類濃度分佈 $1.5 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ NaCl、相對濕度 80%—中，觀察白銹的生成時間。
2. 本研究成功地使用三價鉻鹽及適當的氧化劑，作熱浸鍍鋅在大氣中抑制白銹的非鉻酸鹽轉化處理。並以臨界環境測試，證實具良好的抑制白銹生成效果。

誌謝

本研究承蒙力鋼工業股份有限公司經費的支持及實驗上的協助，特此致謝。

參考文獻

1. J.M. Costa and M. Vilarrasa, " Effect of Air Pollution on Atmospheric Corrosion of Zinc", British Corrosion Journal, Vol. 28, No. 2, p.117 (1993)
2. J.E. Svensson and L.G. Johansson, "A Laboratory Study of the Initial Stages of the Atmospheric Corrosion of Zinc in the Presence of NaCl, Influence of SO_2 and NO_2 ", Corrosion Science, Vol. 34, No. 5, p.721 (1993)
3. M.J. Justo and M.G.S. Ferreira, "The Corrosion of Zinc in Simulated SO_2 Containing Indoor Atmospheres", Corrosion Science, Vol. 34, No. 4, p.533 (1993)
4. I. Odnevall and C. Leygraf, "The Formation of $\text{NaZn}_4\text{Cl}(\text{OH})_6\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ in a Marine Atmosphere.", Corrosion Science, Vol. 34, No. 8, p. 1213 (1993)
5. I. Odnevall and C. Leygraf, "The Formation of $\text{Zn}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ in a Rural Atmosphere.", Corrosion Science, Vol. 36, No. 6, p. 1077 (1994)
6. C. Barnes, J.J.B. Ward and T.S. Sehmbi, "Non-chromate White Rust Inhibitor", Institute of Metal Finishing, Annual Technical Conference, Brighton (1982)
7. ASTM D5032-90, "Maintaining Constant Relative Humidity by Means of Aqueous Glycerin Solutions."
8. A . Nishikata, Y . Ichihara and T . Tsuru , " An Application of Electrochemical Impedance Spectroscopy to Atmospheric Corrosion Study . ", Corrosion Science, Vol. 37, No. 6, p.897 (1995)