

## 碳鋼與耐候鋼在多風都市八年半之大氣腐蝕行為研究

張耀南\*、劉宏義、魏豐義

### A Study of 8 1/2-year Atmospheric Corrosion of Carbon and Weathering Steels in a Windy Urban Area

Y. N. Chang\*, H. Y. Liou and F. I. Wei

#### 摘要

本研究是探討碳鋼、耐候鋼及熱浸鍍鋅碳鋼在多風都市經八年半的大氣腐蝕行為。研究方法包括實際曝露試驗與腐蝕生成物分析 (SEM / EDS 與 XRD)。結果顯示裸露鋼材的大氣腐蝕速率滿足  $C = At^B$  之定律 ( $C$  與  $t$  分別表腐蝕量與時間,  $A$  與  $B$  為常數), 且耐候鋼不僅在未生成銹層以前反應性比碳鋼低, 而且在生成銹層後, 其保護性也較佳。碳鋼的腐蝕生成物組成為  $FeOOH$  與保護性較差的  $Fe_3O_4$ , 耐候鋼則祇有  $FeOOH$  而沒有  $Fe_3O_4$ , 故耐蝕性較佳。至於熱浸鍍鋅碳鋼, 雖然腐蝕速率未滿足上述之定律, 但其經八年半的大氣曝露後, 僅  $\eta$  相有輕微腐蝕現象, 中間層  $\zeta$  及  $\delta$  相均尚未腐蝕, 故此鋼材在多風都市環境的使用壽命應仍很長。

關鍵詞：碳鋼；耐候鋼；熱浸鍍鋅。

#### ABSTRACT

This study is to investigate the 8 1/2-year atmospheric corrosion behaviors of carbon steel, weathering steel, and hot-dip galvanized carbon steel in a windy urban area. The experimental methods included actual exposure test and analyses of corrosion products (SEM/EDS and XRD). The results revealed that the corrosion rates of bare steels obeyed the law  $C = At^B$  ( $C$  and  $t$  represent corrosion amount and time, respectively, while  $A$  and  $B$  are constants). The weathering steel not only possessed lower initial reaction rate, but also possessed better protective rust than carbon steel. The corrosion product of carbon steel was composed of  $FeOOH$  and less protective  $Fe_3O_4$ . However, that of weathering steel was composed of  $FeOOH$  and no  $Fe_3O_4$  was observed at all. Therefore, its corrosion resistance was better. The corrosion of hot-dip galvanized carbon steel did not obey the above rate law. However, only  $\eta$ -phase of the hot-dip layer had been slightly attacked during the 8 1/2-year exposure. The intermediate  $\zeta$  and  $\delta$  phases were not corroded at all. Therefore, the life time of this steel in windy urban area is predicted to be very long.

Keywords: carbon steel; weathering steel; hot-dip galvanized.

## 1. 前言

台灣四面環海，又位處亞熱帶，是高溫高濕的海島型氣候國家，大氣腐蝕情形十分嚴重。許多學者指出，鋼材的抗大氣腐蝕性質，受到環境不同而有很大差異，因此，國外的實驗數據僅能當作參考，若直接引用來做設計工程標準，往往會付出慘痛的代價。中鋼公司幾乎是國內首先大規模進行一系列大氣曝露試驗之單位，也獲得良好的研究結果。近年來，為了瞭解中鋼公司擬開發之汽車用高耐蝕鋼的耐蝕性能，須進行此鋼材與碳鋼、熱浸鍍鋅碳鋼之比較研究。台灣大氣腐蝕環境，依其嚴苛程度一般可分為濱海工業區、工業區、濱海區、多風都市區與鄉村區，本研究是這些鋼材在多風都市區（清大）經八年半的大氣腐蝕試驗與分析，以建立資料庫，提供將來鋼結構設計者參考。

## 2. 實驗方法

### 2.1 試驗鋼材

包括 SS400（碳鋼）、耐蝕鋼 AS1、AS2 及 SS400 + Zn（弘儀鍍鋅 SS400 鋼板），合計四種，底材的化學成分如表 1 所示。

### 2.2 腐蝕試驗

將鋼材加工成 150 mm x 100 mm x 厚度之大小，經研磨、去脂、清洗、（或加鍍鋅）、稱重並量尺寸後，依 ASTM G50 規定之方式，放置於清大（環境條件如表 2）進行大氣曝露試驗，試片與地面成 30° 角，且面向南方。完成試驗後，將腐蝕生成物洗淨，裸露鋼材酸洗液為含抑制劑之 20% 鹽酸，鍍鋅鋼材酸洗液則為 20 g 鉻酸 + 50 ml 磷酸稀釋至 1000 ml (80°C)，洗淨後烘乾稱重，以計算腐蝕失重。

### 2.3 腐蝕生成物分析

包括 SEM / EDS 與 XRD。SEM / EDS 是將曝露試驗後之試片側面銹皮機械拋光至 0.05 μm，以

3% Nital 蝕刻，用掃描式電子顯微鏡（SEM）觀察顯微組織，結合能量散佈光譜儀（EDS）做元素分佈分析。XRD 是將腐蝕生成物刮下，磨成粉末，以 X 光繞射儀做繞射，以鑑定其組成，掃描速度為 3° / 分鐘。

## 3. 結果與討論

圖 1 是腐蝕失重對曝露時間的關係圖，顯示腐蝕量 SS400 > AS1 > AS2 > SS400 + Zn。在前置研究（中鋼 TE86018 研究報告）中，各鋼材在此地區前三年的腐蝕量都比非多風的樹林地區高，顯示風速快應會提高鋼材的大氣腐蝕速率。早在 1984 年，Townsend 和 Zoccola<sup>[1]</sup> 已利用線性迴歸方法，證實腐蝕損失量 C 與曝露時間 t 之關係可表為

$$C = At^B \text{-----} (1)$$

A、B 為常數。

$$\log C = \log A + B \log t$$

故 log C 對 log t 之關係圖應為一直線，由其斜率及在縱軸之截距可分別求出 B 及 A 之值。圖 1 中 log C 對 log t 之關係如圖 2 所示，線性迴歸顯示 SS400、AS1 及 AS2 之一次線性迴歸之相關係數的平方 (R<sup>2</sup> 值) 均 ≥ 0.99，腐蝕失重應滿足 Eq. (1)，依此方法求得之 A、B 值如表 3 所示。A 值愈大，表示在未生成銹層以前，裸鋼的起始反應性愈強；B 值愈大，表示銹層生成以後，其保護性愈差。由表中可看出，不論是 A 值或 B 值，三種鋼材的大小關係均是 SS400 > AS1 > AS2，且其 B 值都接近 0.5 或小於 0.5，顯示其銹皮應有相當不錯的保護性。Townsend 和 Zoccola<sup>[1,2]</sup> 也曾以達到 250 μm 之腐蝕深度所需的曝露時間 t\* 來評估鋼材耐大氣腐蝕性能，假設 Fe 的比重為 7.87，則 t\* (year) = (196.75/A)<sup>1/B</sup>，可算出各鋼材的 t\* 值，亦列於表 3。依 ASTM A242-87 的要求，加磷耐蝕鋼之抗大氣腐蝕能力必須為一般碳鋼的四倍，而表 3 中之 AS1 的 t\* 值並未達到此標準，祇有 AS2 的 t\* 值有達到要求，故在此多風的都市，耐蝕鋼之 P 含量不宜太低。至於 SS400 + Zn 鋼，雖然其腐蝕損失量未滿足 Eq. (1)，但其腐蝕失重遠比上述三種鋼材低，也是

此環境的可用材質之一。

圖 3~6 是鋼材經八年半大氣曝露後，側面銹皮的 SEM / EDS 分析結果。圖 3 顯示 SS400 鋼內、外層銹皮除了含 Fe、O 外，也含有 S 及 Mn 成分，S 乃因大氣中含有 SO<sub>2</sub>，與鋼材反應，產生 FeSO<sub>4</sub> 所致<sup>[3]</sup>，i.e. S 是一般大氣腐蝕銹層常見之成分，碳鋼如此，耐候鋼也很難避免。至於 Mn 與內層銹皮中的 Si，應是選擇性氧化所造成的富集現象，而各圖之銹層中並沒有發現容易影響大氣腐蝕之 Cl，乃因曝露試驗的環境之 Cl<sup>-</sup> 含量本來就不高（見表 2）。依文獻<sup>[3-6]</sup>報導，耐候鋼因含 P、Cu、Ni 等合金，富集在內層銹皮或銹皮/底材界面附近之底材，可使其保護性更佳，但是圖 4 與圖 5 之 AS1 與 AS2 的 SEM / EDS 分析祇顯示有 P 成分富集在內層銹皮，可能也有 Cu 成分富集在銹皮/底材界面附近之底材，沒有 Ni 之富集，應是 EDS 對 Ni 的靈敏度不夠所造成。至於 SS400 + Zn 鋼，EDS 分析可鑑定最外層（約 9 μm 厚）為含 Zn、O、S、C 之化合物，沒有 Fe，應是鍍鋅層中的 η 相（六方晶系純鋅層）之腐蝕產物。中間層與內層都是 Fe、Zn 合金層，應分別是 ζ 相（單斜晶系）及 δ 相（六方晶系），EDS 顯示此二層尚未腐蝕，厚度約分別為 75 μm 及 25 μm，最內層為很薄的一層 Γ 相（體心晶系）<sup>[7]</sup>，故整體顯示祇有 9 μm 厚之最外層才是腐蝕銹層。一般熱浸鍍鋅鋼的耐蝕機構是在大氣中，Zn 的氧化物比 Fe 氧化物穩定，具有隔絕保護作用，同時當鍍鋅層被刮傷時，Zn 又具有犧牲保護的效果。本研究顯示經 8 年半的大氣曝露後，未腐蝕的中間層仍很厚，故熱浸鍍鋅鋼材在清大多風都市環境的使用壽命應仍很長。

圖 7~10 是各鋼材經八年半大氣曝露後，腐蝕生成物的 XRD 分析結果。SS400 的銹皮組成（圖 7）有 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (Iron Oxide)、γ-FeOOH (Lepidocrocite) 與 α-FeOOH (Goethite)，但是 AS1 與 AS2 的銹皮組成（圖 8、9）沒有 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>，有 γ-FeOOH 與 α-FeOOH 等主要組成，及少量的 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · 1.2 H<sub>2</sub>O，它也是一種 Goethite，此結果與一般大氣腐蝕生成物相符<sup>[3,6,8]</sup>，i.e. 一般碳鋼的銹皮組成為 FeOOH 與保護性較差的 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>，耐候鋼則祇有 FeOOH 而沒有 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>。

依幸 英昭等人<sup>[9]</sup>之研究指出，耐候鋼因添加了 Cu、Cr、Ni、P 等合金，經長期曝露試驗後，將比一般碳鋼較容易在 γ-FeOOH 與底材間生成保護性較佳的 α-FeOOH，而本文中，AS1 與 AS2 銹皮含有少量的 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · 1.2 H<sub>2</sub>O，又不含 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>，這應也是其保護性較 SS400 更佳的原因，故 AS1 與 AS2 之銹層保護性較 SS400 佳，除了因上述之 P 和 Cu 之富集外（圖 4、5），另一原因是 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 受到抑制，與少量的 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · 1.2 H<sub>2</sub>O，合金可能也會造成這種銹皮組成的改變。圖 10 顯示 SS400 + Zn 鋼經曝露後，外層的主要組成仍是 Zn，真正的腐蝕產物 ZnO 與 ZnO · 2ZnSO<sub>4</sub> 含量甚微，這也是此鋼材具有最佳耐蝕性的原因。至於 EDS 中所分析到之 C 的化合物，可能是其含量太少，XRD 無法顯現。

#### 4. 結論

1. 鋼材的大氣腐蝕速率滿足  $C = At^B$  之定律，且耐候鋼不僅在未生成銹層以前反應性比 SS400 低，而且在生成銹層後，其保護性也較佳。
2. 加磷耐候鋼之 P 含量須  $\geq 0.11\%$  才能使抗大氣腐蝕能力達到一般碳鋼的四倍之標準。
3. SS400 的腐蝕生成物組成為 FeOOH 與保護性較差的 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>，耐候鋼則祇有 FeOOH 而沒有 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>。
4. SS400 + Zn 雖然腐蝕速率未滿足上述之定律，但其經八年半的大氣曝露後，僅 η 相有輕微腐蝕現象，中間層 ζ 及 δ 相均尚未腐蝕，故此鋼材在多風都市環境的使用壽命應仍很長。

#### 參考文獻

1. H. E. Townsend and J. C. Zoccola, ASTM Spec. Tech. Pub. 767 (1982) pp. 45 ~ 59.
2. H. E. Townsend and J. C. Zoccola, Proc. 9th Congress on Metallic Corrosion, Toronto, Vol.3 (1984, June) pp. 216 ~ 219.

3. 陸志鴻譯，材料科學技術報導，第4卷，第4期，1972，第279~282頁。
4. F. I. Wei, Br. Corrosion J., 26 (1991) pp. 209~214.
5. Satoshi Ito, CAMP-ISIJ, 11 (1998) 451.
6. H. Okada, Y. Hosoi, and H. Naito, Tetsu-to-Hagane, 56 (1970) pp. 133~140 (BISI 8848).
7. Y. Wakamatsu and M. Onishi, Tetsu-to-Hagane, 64 (1978) pp. 117~125.
8. T. Misawa, Bulletin of The Iron and Steel Inst. of Japan, 6 (2001) pp. 25~31.
9. 幸英昭、上村隆之、土井教史、山下正人、三澤俊平，Materia Japan, 41 (2002) pp. 39~41.

表1. 試驗鋼材化學成分。

Table. 1 Chemical compositions of the investigated steels.

鋼材	C	Si	Mn	P	S	Cu	Cr	Ni	Ti	Al
SS400	.130	.19	.81	.015	.008	.06	.02	.05	-	.024
AS1	.005	.30	1.23	.069	.011	.28	-	.16	.02	.026
AS2	.012	.30	1.24	.110	.010	.29	-	.16	.02	.018

Unit : wt% Balance : Fe

表2. 曝露地點的環境條件。

Table.2 The environmental conditions of the location of exposure.

平均氣溫	平均降雨量	平均相對濕度	平均風速	平均[Cl]	平均[SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup> ]
22.2°C	1999 mm/year	81%	4.0 m/s	11 mg/m <sup>2</sup> · day	90 mg/m <sup>2</sup> · day

表3. 鋼材的腐蝕失重方程式之A、B和t\*的值。

Table.3 The calculated values of A, B, and t\* from the weight loss equation of each steel.

鋼材	SS400	AS1	AS2
A 值(mg/cm <sup>2</sup> · year <sup>B</sup> )	37.9	34.0	30.4
B 值(無單位)	0.52	0.42	0.40
t* 值	23.7 years	65.4 years	106.6 years
t* 比值(對 SS400)	1	2.8	4.5

註：因 SS400 + Zn 之線性迴歸的 R2 值祇有 0.79，故無數據。

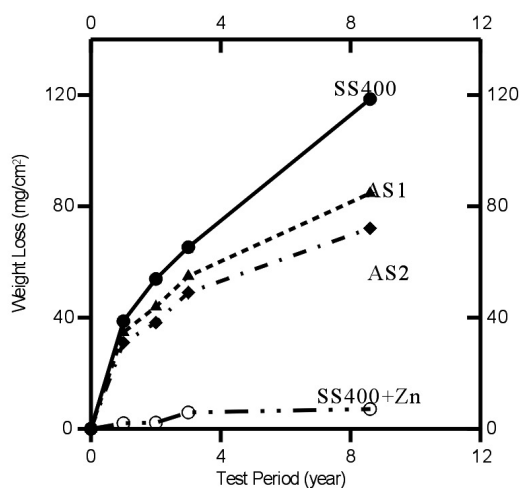


圖1. 各鋼材腐蝕失重對曝露時間之關係圖。  
Fig.1 Test results of weight loss vs test period of each steel.

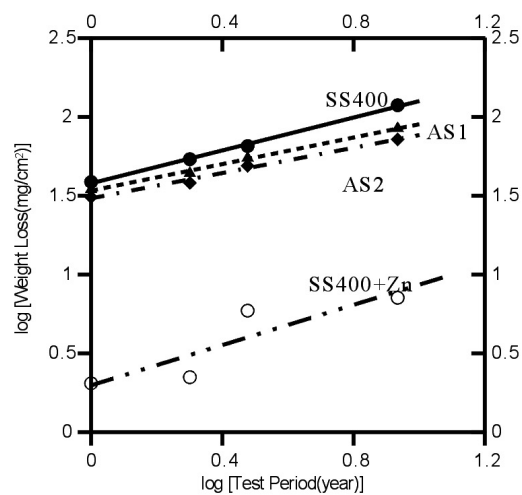


圖2. 圖 1 中腐蝕失重的對數對曝露時間之對數的關係圖。  
Fig.2 Relation of the logarithm of weight loss to that of test period from Fig.1.

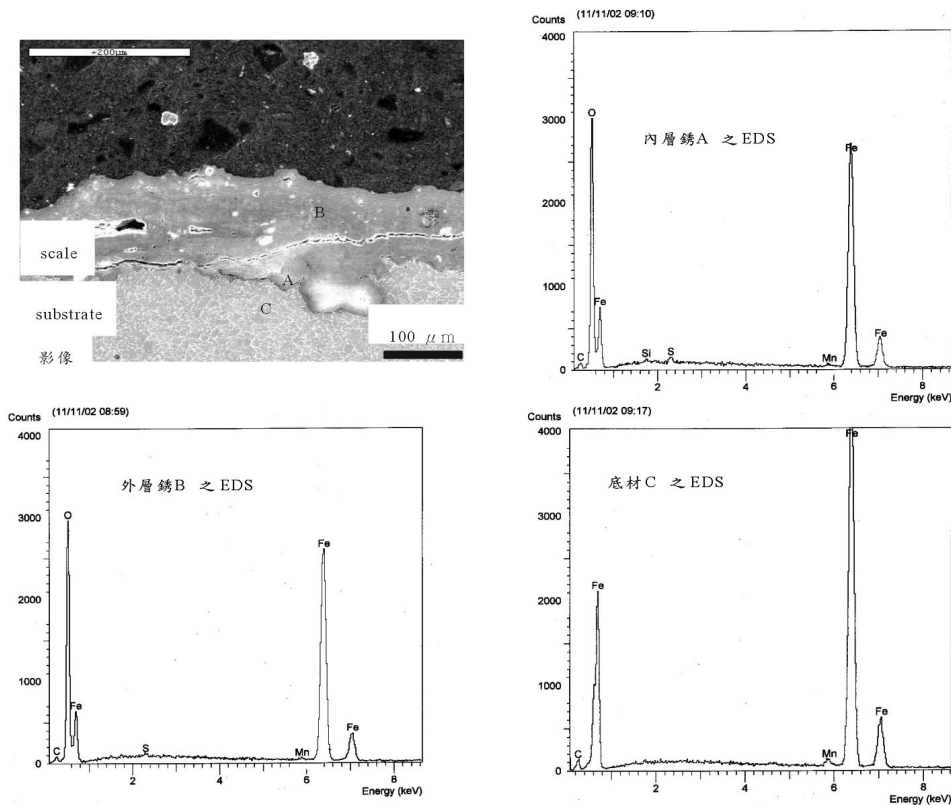


圖3. SS400 鋼經八年半曝露側面銹皮的SEM / EDS 分析結果。  
Fig.3 SEM / EDS analysis of the cross-sectional scale on the steel SS400 after exposure for 8 1/2 years.

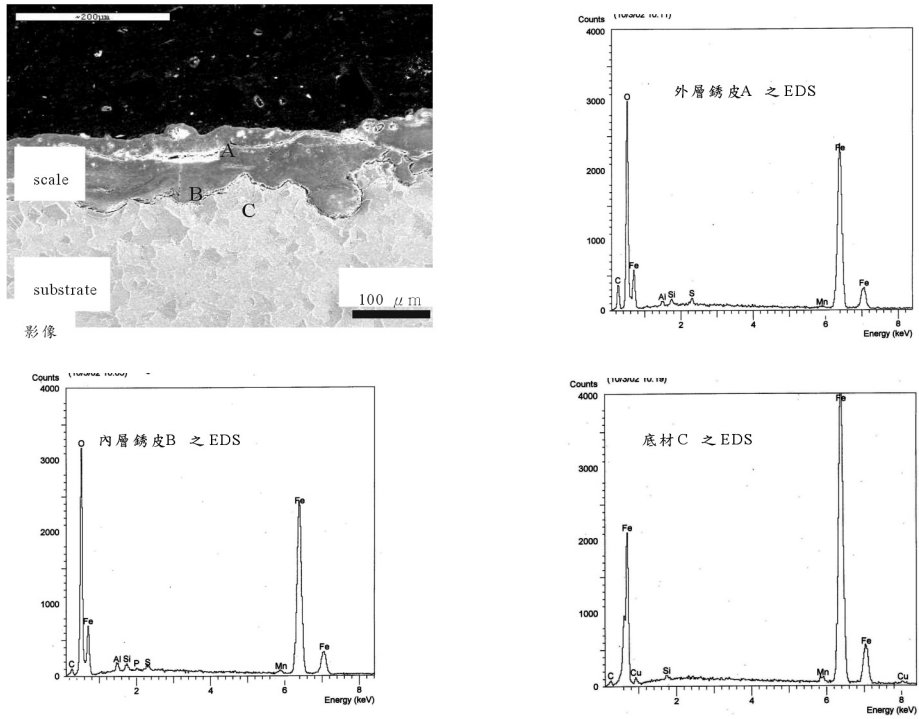


圖4. AS1 鋼經八年半曝露側面銹皮的 SEM / EDS 分析結果。  
 Fig.4 SEM / EDS analysis of the cross-sectional scale on the steel AS1 after exposure for 8 1/2 years.

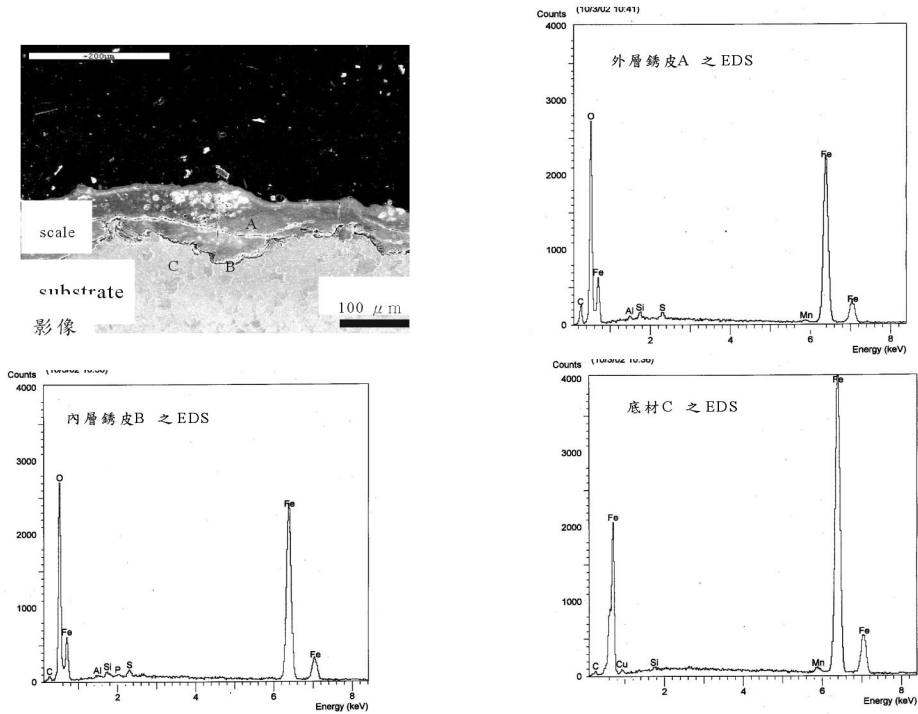


圖5. AS2 鋼經八年半曝露側面銹皮的 SEM / EDS 分析結果。  
 Fig.5 SEM / EDS analysis of the cross-sectional scale on the steel AS2 after exposure for 8 1/2 years.

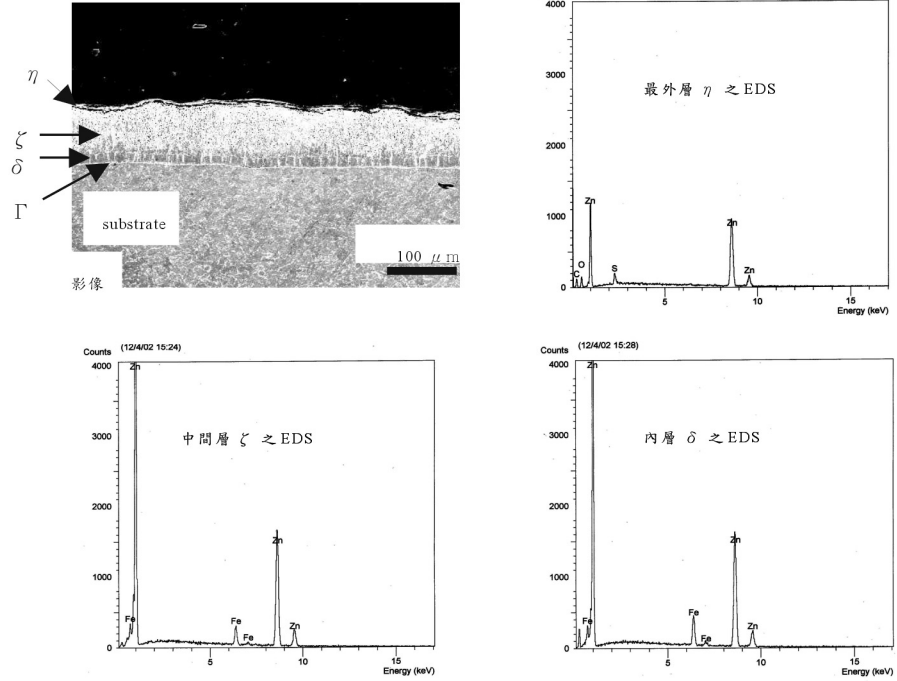


圖 6. SS400 + Zn 鋼經八年半曝露側面銹皮的 SEM / EDS 分析結果。

Fig.6 SEM / EDS analysis of the cross-sectional scale on the steel SS400+Zn after exposure for 8 1/2 years.

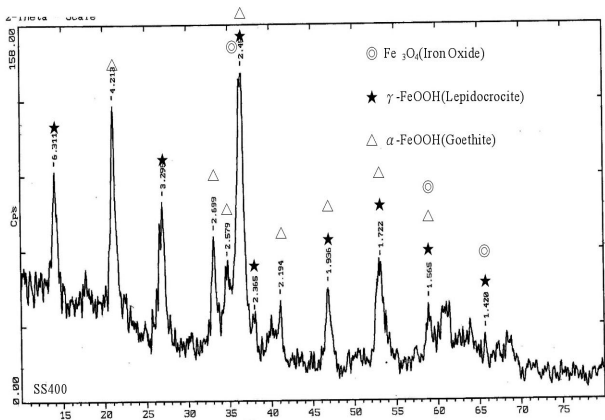


圖 7. SS400 鋼經八年半曝露腐蝕生成物之 XRD 分析結果。

Fig.7 XRD analysis of the corrosion product on the steel SS400 after exposure for 8 1/2 years.

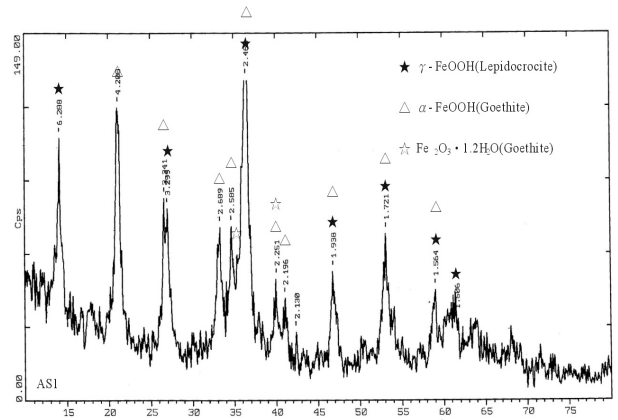


圖 8. AS1 鋼經八年半曝露腐蝕生成物之 XRD 分析結果。

Fig.8 XRD analysis of the corrosion product on the steel AS1 after exposure for 8 1/2 years.

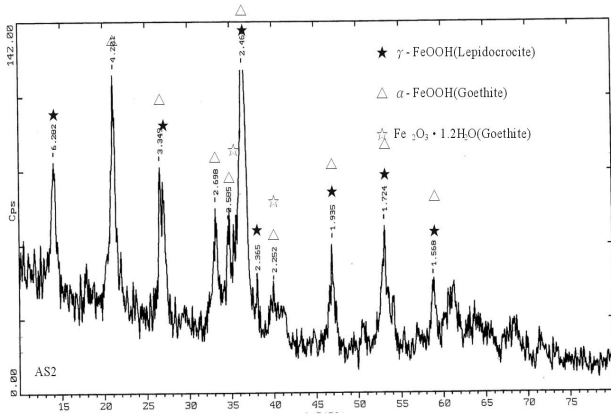


圖9. AS2 鋼經八年半曝露腐蝕生成物之 XRD 分析結果。

Fig.9 XRD analysis of the corrosion product on the steel AS2 after exposure for 8 1/2 years.

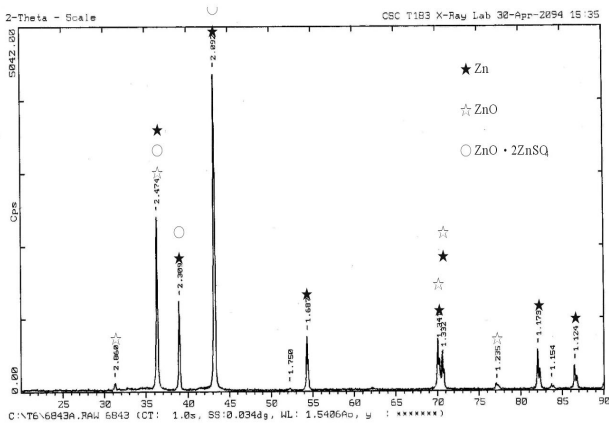


圖10. SS400 + Zn 鋼經八年半曝露腐蝕生成物之 XRD 分析結果。

Fig.10 XRD analysis of the corrosion product on the steel SS400+Zn after exposure for 8 1/2 years.