塗漆鍍鋅鋼複合防蝕技術探討

Investigation of a duplex protection technology of steel via painting and galvanizing

張耀南★[1]、吳興練[1]、陳文彬[2]、潘宜明[3]、何芳元[4]

Yao-Nan Chang★[1], Hsing-Lien Wu[1], Wen-Ben Chen[2], Yi-Ming Pan[3], and Ho- Fang Yuan[4]

1：中國鋼鐵公司鋼鐵研發處

Iron & Steel R & D Dept., China Steel Corp.

2：柏林股份有限公司

Berlin Co., Ltd.

3：永記造漆工業股份有限公司

Yung Chi Paint & Varnish MFG Co., Ltd.

4：易宏熱鍍鋅工業股份有限公司

I Hong Hot-Galvanization Industrial Co., Ltd.

摘要

本研究是探討塗漆鍍鋅鋼複合防蝕技術的可行性，進一步比較多道塗漆與鍍鋅+塗漆的防蝕效果，期望此複合防蝕之方式及試驗結果能做為腐蝕環境嚴苛之廠房鋼構防蝕措施參考。研究方法包括鍍鋅、塗漆、循環腐蝕試驗與腐蝕試片解析。結果顯示塗漆鍍鋅鋼即使刮痕深及底材，鍍鋅層仍具犧牲保護之作用，耐蝕性仍優於多道塗漆未鍍鋅鋼。不同種類塗漆鋼雖然耐蝕性有差異，但如先鍍鋅再塗漆，則可沖淡其間之差異，確認就本研究使用之塗漆系，鍍鋅+塗漆鋼複合防蝕技術是可行的。

關鍵詞：腐蝕、塗漆、熱浸鍍鋅、複合防蝕

Abstract

The feasibility of a duplex protection - painted galvanized steel has been investigated. Furthermore, the protection capability between multi-painting and painting plus galvanizing has been compared. The technology and the test results are expected to be a guideline of anti-corrosion method of steel structures in severe environments. The experimental methods included galvanizing, painting, cyclic corrosion tests, and analyses of corroded specimens. The results revealed that all painted galvanized steels were corroded less severe than the corresponding multi-painted steels, because the sacrificial protection of the painted galvanized steel still existed even the scratch was intruded into the substrate. Although various painting systems possessed different

protection capabilities, prior galvanizing before painting really mitigated this difference significantly. Therefore, it has been demonstrated that the duplex protection systems in this investigation are feasible.

Keywords: corrosion, painting, hot-dip galvanizing, duplex protection

1. 前言

台灣四面環海，在濱海工業區，因腐蝕環境嚴苛，廠房鋼構容易產生嚴重銹蝕，各種鋼構的防蝕方法已行之多年，塗漆是以油漆隔絕鋼材與空氣中水、氧、污染物等接觸之反應；熱浸鍍鋅是將鋼材浸入熔融鋅液中，使鋼材與鋅液產生冶金反應，形成鐵鋅合金層以保護底材[1]，且在鍍層受到撞擊而破損時，藉著鋅之犧牲保護之功能可防止鋼鐵底材腐蝕。塗漆鍍鋅鋼複合防蝕依國外文獻報導[2]，具有比單一種類防蝕之總和更大的功效，甚至有人報導其使用壽命可達單一種類防蝕之總和的 1.5 至 2.5 倍[3,4]。至於在國內，雖然已有使用實績，但是對其防蝕效果則不清楚(有些案例成功，有些案例失敗)，乃因各種案例都是直接施工，經長期使用，無論成功或失敗，都已無從追察其成因。本研究目的是以實驗室可控因子較多的優勢探討塗漆鍍鋅鋼複合防蝕的可行性，且首次以 SEM/EDS(掃描式電子顯微鏡結合能量散佈光譜儀)解析橫截面腐蝕試片。此外，傳統觀念認為多道塗漆以增加塗層厚度也可強化防蝕效果，故本研究也同時比較多道塗漆與鍍鋅+塗漆的防蝕效果，期望此複合防蝕之方式及試驗結果能做為腐蝕環境嚴苛之廠房鋼構防蝕措施參考。

2. 研究方法

圖 1 是本計畫的研究流程。

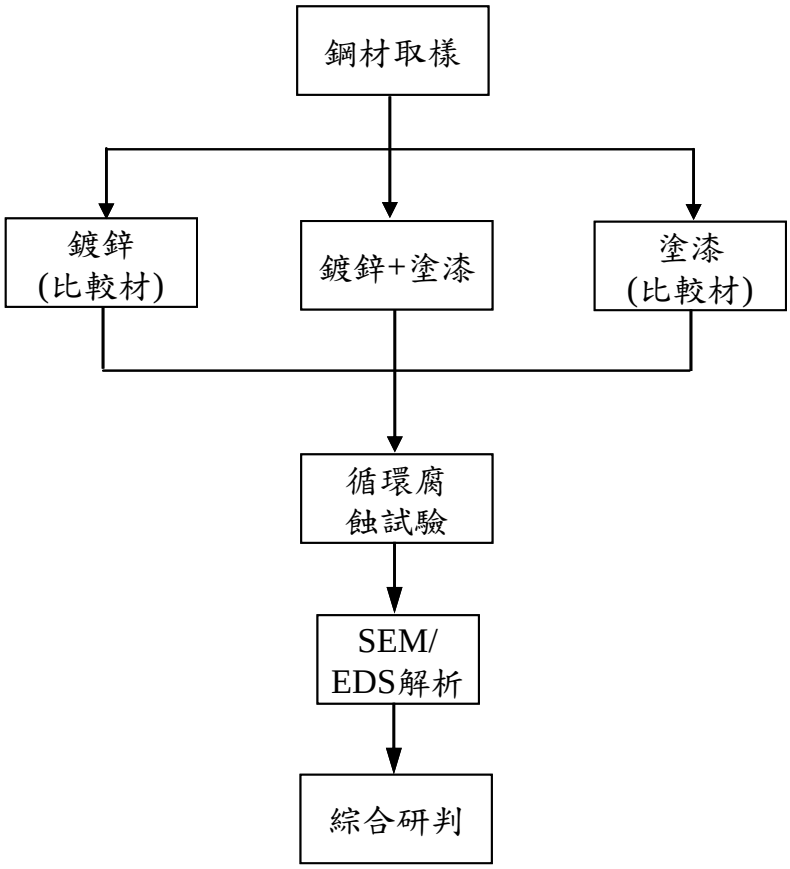


圖1. 本計畫研究流程

Fig.1 The flow chart of the experimental procedures in this investigation

2.1 鋼材取樣

取樣之鋼材為中國鋼鐵公司現場 2.6mm 厚之 SPHC 碳鋼熱軋材，其化學成分如表 1 所示，將鋼材裁成 15cm x 10cm x 厚度之試片，鑽一直徑 6mm 圓孔，以利後續鍍鋅作業。

表 1. 本計畫底材 SPHC 化學成分(wt%)

C	Si	Mn	P	S	Al	Fe
0.03	0.01	0.26	0.013	0.008	0.041	平衡

2.2 鍍鋅

熱浸鍍鋅作業在易宏熱鍍鋅公司進行，依該公司一般傳統製程，鍍鋅以前，先酸洗除銹，再以單一製程(445℃ x 1min)熱浸，以獲得 70～80 μm 鍍鋅層，完成鍍鋅後，一部份進行後續塗漆作業，另一部份留做循環腐蝕試驗比較材。

2. 3 塗漆

塗漆作業分別在柏林及永記兩家公司進行，並測漆膜厚度，每家公司都變化不同漆種類，且除了塗漆鍍鋅鋼外，也包括未鍍鋅之塗漆鋼，以做為比較材，表 2～12 是各塗漆系各道塗料名稱及乾膜厚，比較表 2 與表 6 或比較表 3 與表 7 可知不同塗漆厚度之差異;比較表 2 與表 3 或比較表 4 與表 5 可知不同面漆之差異;比較表 8 與表 11 或比較表 9 與表 12 可知不同塗漆厚度之差異；比較表 8 與表 9 可知不同面漆之差異；比較表 8 與表 10 可知不同中塗漆之差異。上述未鍍鋅之鋼材塗漆以前先噴砂處理 SIS-Sa 2 1/2 以上；鍍鋅之鋼材塗漆以前先清除表面塵埃、污泥、油漬，再輕微磨砂，以製造些微的粗糙度並去除表面可能已經生成之氧化膜，提升漆膜附著性[5~7]。

表 2. 塗漆系 A 各道塗料名稱及乾膜厚

	塗料名稱	乾膜厚
第一道	環氧樹脂合金底漆 36A-666	50 μm
第二道	環氧樹脂 MIO 中塗漆 AR-910	75 μm
第三道	氟素樹脂中塗漆 46F-2000M	30 μm
第四道	氟素樹脂面漆 46F-2000	30 μm
	總乾膜厚	185 μm

表 3. 塗漆系 B 各道塗料名稱及乾膜厚

	塗料名稱	乾膜厚
第一道	環氧樹脂合金底漆 36A-666	50 μm
第二道	環氧樹脂 MIO 中塗漆 AR-910	75 μm
第三道	聚胺脂面漆 36I-350	35 μm
第四道	聚胺脂面漆 36I-350	35 μm
	總乾膜厚	195 μm

表 4. 塗漆系 C 各道塗料名稱及乾膜厚

	塗料名稱	乾膜厚
第一道	環氧樹脂合金底漆 A-412	20 μm
第二道	環氧樹脂 MIO 中塗漆 AR-910	75 μm
第三道	氟素樹脂中塗漆 88F-2000M	30 μm
第四道	氟素樹脂面漆 88F-2000	30 μm
	總乾膜厚	155 μm

表 5. 塗漆系 D 各道塗料名稱及乾膜厚

	塗料名稱	乾膜厚
第一道	環氧樹脂合金底漆 A-412	20 μm
第二道	環氧樹脂 MIO 中塗漆 AR-910	75 μm
第三道	聚胺脂面漆 1I-350	35 μm
第四道	聚胺脂面漆 1I-350	35 μm
	總乾膜厚	165 μm

表 6. 塗漆系 E 各道塗料名稱及乾膜厚

	塗料名稱	乾膜厚
第一道	環氧樹脂合金底漆 36A-666	50 μm
第二道	環氧樹脂合金底漆 36A-666	50 μm
第三道	環氧樹脂 MIO 中塗漆 AR-910	75 μm
第四道	環氧樹脂 MIO 中塗漆 AR-910	75 μm
第五道	氟素樹脂中塗漆 46F-2000M	30 μm
第六道	氟素樹脂面漆 46F-2000	30 μm
	總乾膜厚	310 μm

表 7. 塗漆系 F 各道塗料名稱及乾膜厚

	塗料名稱	乾膜厚
第一道	環氧樹脂合金底漆 36A-666	50 μm
第二道	環氧樹脂合金底漆 36A-666	50 μm
第三道	環氧樹脂 MIO 中塗漆 AR-910	75 μm
第四道	環氧樹脂 MIO 中塗漆 AR-910	75 μm
第五道	聚胺脂面漆 38I-350	35 μm
第六道	聚胺脂面漆 38I-350	35 μm
	總乾膜厚	320 μm

表 8. 塗漆系 G 各道塗料名稱及乾膜厚

	塗料名稱	乾膜厚
第一道	永保新合金底漆(#1020)	50 μm
第二道	MIO 防銹底漆(#1050)	60 μm
第三道	PU 面漆(UP-04)	30 μm
第四道	PU 面漆(UP-04)	30 μm
	總乾膜厚	170 μm

表 9. 塗漆系 H 各道塗料名稱及乾膜厚

	塗料名稱	乾膜厚
第一道	EPOXY 合金底漆(#1020)	50 μm
第二道	MIO 防銹底漆(#1050)	60 μm
第三道	氟樹脂面漆(5400F)	30 μm
第四道	氟樹脂面漆(5400F))	30 μm
	總乾膜厚	170 μm

表 10. 塗漆系 I 各道塗料名稱及乾膜厚

	塗料名稱	乾膜厚
第一道	EPOXY 合金底漆(#1020)	50 μm
第二道	EPOXY 高固型物漆(EP-999GF)	130 μm
第三道	PU 面漆(UP-450)	60 μm
	總乾膜厚	240 μm

表 11. 塗漆系 J 各道塗料名稱及乾膜厚

	塗料名稱	乾膜厚
第一道	永保新合金底漆(#1020)	50 μm
第二道	永保新合金底漆(#1020)	50 μm
第三道	MIO 防銹底漆(#1050)	60 μm
第四道	MIO 防銹底漆(#1050)	60 μm
第五道	PU 面漆(UP-04)	30 μm
第六道	PU 面漆(UP-04)	30 μm
	總乾膜厚	280 μm

表 12. 塗漆系 K 各道塗料名稱及乾膜厚

	塗料名稱	乾膜厚
第一道	永保新合金底漆(#1020)	50 μm
第二道	永保新合金底漆(#1020)	50 μm
第三道	MIO 防銹底漆(#1050)	60 μm
第四道	MIO 防銹底漆(#1050)	60 μm
第五道	氟樹脂面漆(5400F)	30 μm
第六道	氟樹脂面漆(5400F)	30 μm
	總乾膜厚	280 μm

2. 4 循環腐蝕試驗

熱浸鍍鋅鋼在模擬大氣循環腐蝕環境下之耐蝕性，JIS G0594(2004)採用鹽霧(5% NaCl x 35℃ x 95～98%RH) 1h + 乾燥(50℃) 4h + 潤濕(40℃ x 90%RH) 3h，本計畫為了模擬嚴苛環境之耐蝕性，試驗條件搭配中鋼腐蝕測試中心(CSCTC)所採用較嚴苛之鹽霧(5% NaCl x 35℃ x 100%RH) 2h + 乾燥(60℃) 4h + 潤濕(50℃ x 90%RH) 2h，評估之試片除上述之鍍鋅+塗漆鋼及未鍍鋅之塗漆鋼外，也包括未塗漆之鍍鋅鋼。試驗以前，各試片以美工刀將觀察面刮出一 X 痕，深度達底材，以模擬漆膜或鍍層剝落之銹蝕狀況，將上述含刮痕之各種試片放置於此循環腐蝕試驗機內，完成試驗後，取出觀察、照相。

2.5 SEM/EDS 解析

將(1)未鍍鋅多道塗漆鋼及(2)鍍鋅+塗漆鋼，完成循環腐蝕試驗後之試片，選擇含刮痕且銹蝕最嚴重之部位切下，進行橫截面 SEM/EDS 解析，解析前，試片先機械拋光至 0.05 μm，再鍍金以利導電。

2.6 綜合研判

依上述循環腐蝕試驗結果，做：(1)塗漆鍍鋅鋼與多道塗漆鋼耐蝕性比較及(2)鍍鋅+不同種類塗漆鋼耐蝕性比較。

3. 結果與討論

3.1 循環腐蝕試驗

3.1.1 鍍鋅未塗漆鋼

圖 2 是鍍鋅未塗漆鋼材經循環腐蝕 161 週期後外觀，已經嚴重產生紅色銹蝕，確認此腐蝕環境確實為嚴苛環境，且 161 週期應可算足夠之曝露時間。

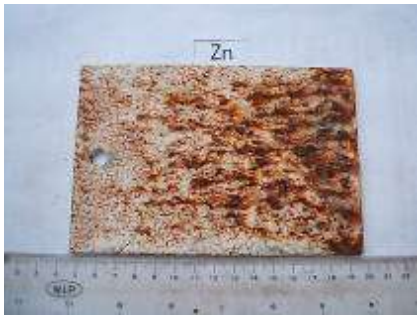
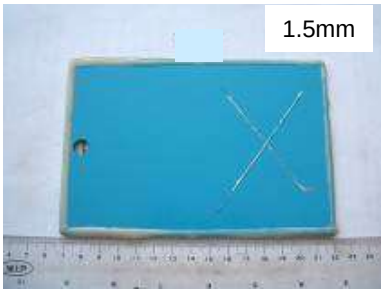


圖2. 鍍鋅未塗漆鋼材經循環腐蝕161週期後外觀

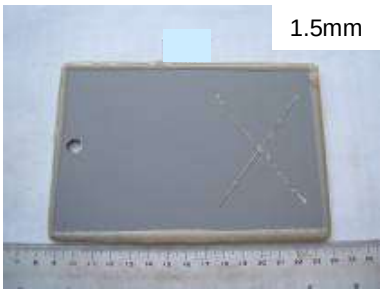
Fig.2 Surface appearance of galvanized steel after cyclic corrosion for 161 cycles

3.1.2 鍍鋅+塗漆鋼

圖 3 是鍍鋅+塗漆鋼經循環腐蝕 161 週期後外觀，顯示試片左半部無刮痕部位仍完好，右半部有刮痕部位有起泡和銹蝕現象，依 JIS K 5600 Testing Methods for Paints (1999)，定義起泡區或銹蝕區與刮痕線最大垂直深度為「割線剝離距離」(Creep)，則各試片顯示之 Creep 值如圖之標示，雖然各值有些微差異，但銹蝕程度應可視為相當，且只有白色腐蝕生成物，沒有紅棕色鐵銹，意味只有鍍鋅層最外層之純鋅有受到銹蝕，確認複合防蝕鍍鋅+塗漆應具良好之耐蝕性。

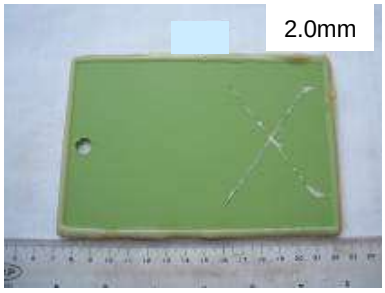


(a) 塗漆系A



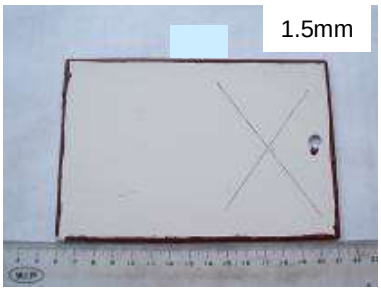
(b) 塗漆系B

(c) 塗漆系C

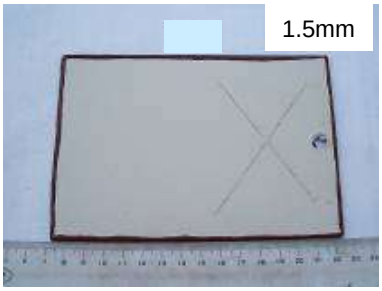


(d) 塗漆系D

(e) 塗漆系G



(f) 塗漆系H



(g) 塗漆系I

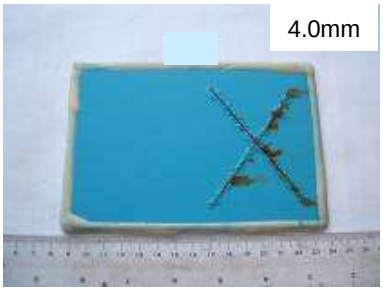
圖3. 鍍鋅+塗漆鋼經循環腐蝕161週期後外觀

Fig.3 Surface appearance of painted galvanized steel after cyclic corrosion for 161 cycles

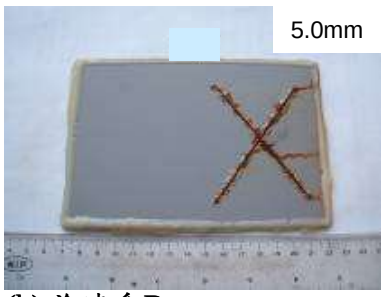
3.1.3 塗漆鋼

圖 4 是塗漆鋼經循環腐蝕 161 週期後外觀，雖然 Creep 值有 4.0mm～5.0mm 之差異，但此四種塗漆鋼如有先鍍鋅，則耐蝕性差異甚微(圖 3(a)、(b)、(e)、(f))，i.e. 塗漆前如有先鍍鋅，可以沖淡不同塗漆系間防銹能力之差異，確認鍍鋅在此防蝕系統扮演重要的角色。至於多重塗漆鋼，因漆膜總厚度超過 250 μm(表 6、7、11、12)，故不以 Creep 值當評估耐蝕性指標。比較圖 4(a)與圖 4(c)可看出雖然多重塗漆耐蝕性優於單一塗漆，但因漆膜起泡較嚴重，耐蝕性仍不如複合防蝕鍍鋅+塗漆系(比較圖 3(a)與圖 4(c))。比較其他塗漆系圖 4(b)與圖 4(d)、圖 4(e)與圖 4(g)、圖 4(f)與圖 4(h))也有類似結果。

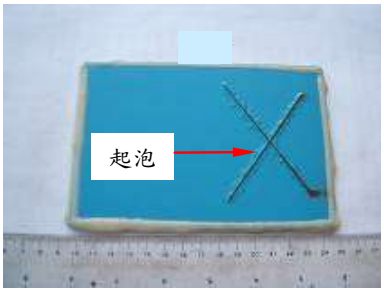
此外，比較圖 3(e)與圖 3(g)可看出只有中塗漆不同(表 8、10)的兩個鍍鋅+塗漆鋼耐蝕性相當。圖 4(a)顯示耐蝕性較圖 4(b)佳，乃因面漆氟素樹脂的分子結構具備較大氟原子及鍵結強度[8]，故耐蝕性較聚胺脂面漆佳(表 2、3)，其他如圖 4(f)耐蝕性較圖 4(e)佳，也是氟樹脂面漆較 PU 面漆佳(表 8、9)。由這些結果也可知只有一種漆膜不同所造成之耐蝕性差異，也會因複合防蝕鍍鋅+塗漆而沖淡，故最佳塗漆系的選擇應優先考慮價格(包括漆價與施工費)。



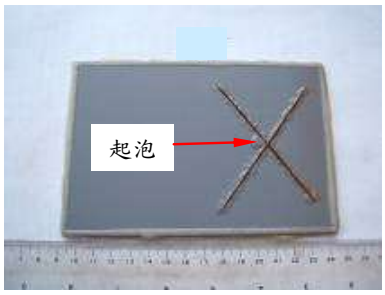
(a) 塗漆系A



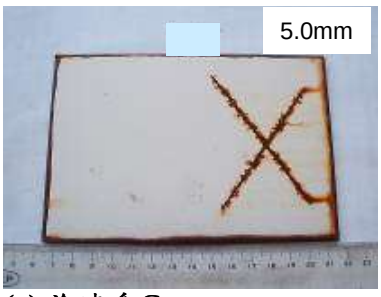
(b) 塗漆系B



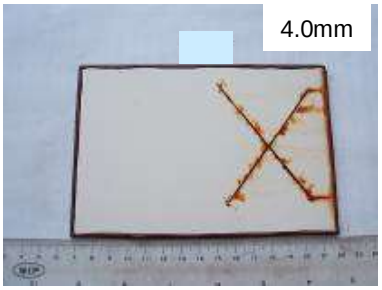
(c) 塗漆系E



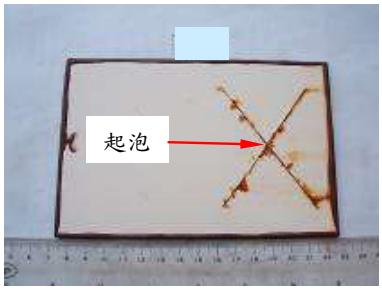
(d) 塗漆系F



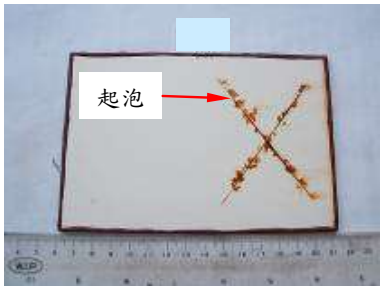
(e) 塗漆系G



(f) 塗漆系H



(g) 塗漆系J



(h) 塗漆系K

圖4. 塗漆鋼經循環腐蝕161週期後外觀

Fig.4 Surface appearance of painted galvanized steel after cyclic corrosion for 161 cycles

3.2 SEM/EDS 解析

3.2.1 未鍍鋅多道塗漆鋼

圖 5 是未鍍鋅之多道塗漆系 E 鋼材經循環腐蝕 161 週期後橫截面 SEM/EDS 解析結果，其中 V 字形缺口為原來之刮痕所造成，最外層(Ⅰ)是面漆，EDS 顯示含 Cl、C、O、Ti、V 等元素，Cl 應來自外界腐蝕致銹物，C、O 來自樹脂，Ti、V 來自漆膜之封孔劑(pigment)；第二層(Ⅱ)是中塗漆，含 Si、C、O、Al、K、Mg，C、O 也來自樹脂，Si、Al、K、Mg 也來自封孔劑；第三層(Ⅲ)是底漆，含 Si、C、Al、K、Mg、Ti、V，因沒有 O，所以 Si 與 C 應來自樹脂中的 silane(CSi_4)，Al、K、Mg、Ti、V 也來自封孔劑；第四層(Ⅳ)只含 Fe 和 O，應是底材腐蝕生成物，顯示原來之 V 字形刮痕即使有深及底材，經 161 週期循環腐蝕後，有大量氧化鐵生成，其深度超過刮痕深入底材之深度，甚至延伸至非刮痕部位的塗漆層下，因各種氧化鐵(FeO、Fe_3O_4、Fe_2O_3、$Fe_2O_3 \cdot xH_2O$)的密度都比 Fe 的密度(7.86 g/cm^3)低[9]，氧化後體積膨脹產生應力，而厚的漆膜使應力不易消除，故漆膜易起泡。

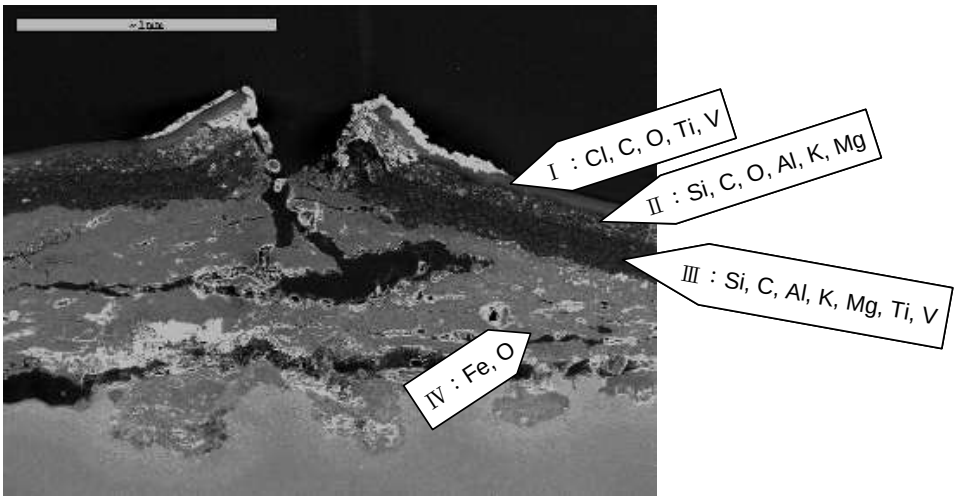


圖5. 未鍍鋅之多道塗漆系E鋼材經循環腐蝕161週期後橫截面SEM/EDS解析結果

Fig.5 Cross-sectional SEM/EDS analysis result of the specimen from multi-painting system E and cyclically corroded for 161 cycles

圖 6 是未鍍鋅之多道塗漆系 F 鋼材經循環腐蝕 161 週期後橫截面 SEM/EDS 解析結果，也顯示有類似結果，i.e.經 161 週期循環試驗，有大量腐蝕產物在塗漆層下生成，使漆膜起泡。

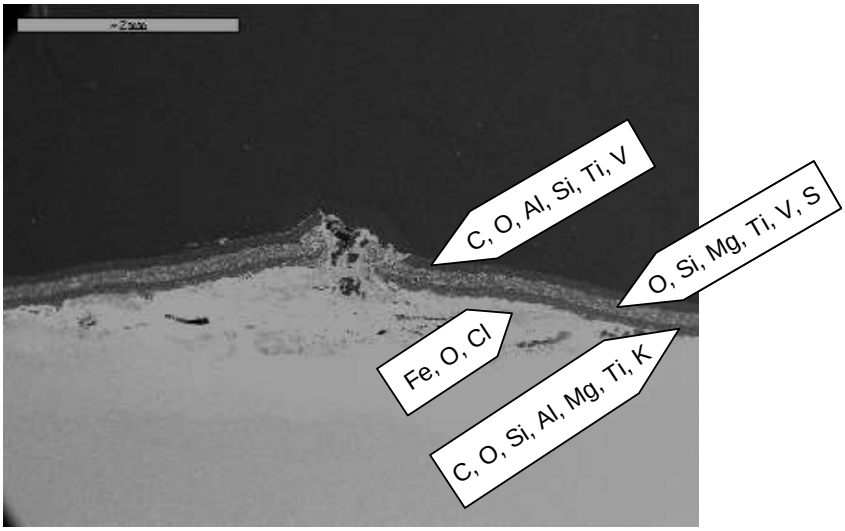


圖6. 未鍍鋅之多道塗漆系F鋼材經循環腐蝕161週期後橫截面 SEM/EDS解析結果

Fig.6 Cross-sectional SEM/EDS analysis result of the specimen from multi-painting system F and cyclically corroded for 161 cycles

3.2.2 鍍鋅+塗漆鋼

圖 7 是鍍鋅+塗漆系 C 鋼材經循環腐蝕 161 週期後橫截面 SEM/EDS 解析結果，V 字形缺口刮痕已深入底材，但只看到接近底材之部位(Ⅰ)的腐蝕生成物有

Fe、Zn、O 成分，其他部位(Ⅱ、Ⅲ)的腐蝕生成物只有 Zn、O、Cl，沒有 Fe 成分，有些在漆膜下，因體積膨脹使漆膜起泡，有些 Zn 的腐蝕生成物甚至還經刮痕缺口流至漆膜外(Ⅲ)，圖 3(c)之外觀也顯示刮痕處只有白色腐蝕生成物，深入底材刮痕處生成的紅棕色鐵銹則未能觀察到，顯示鍍鋅層之銹蝕以 Zn 之腐蝕為主，且因腐蝕產物(ZnO、$ZnCl_2$)的密度都比 Zn 密度(7.14g/cm^3)甚大[9]，體積會膨脹而顯示其量相當大。

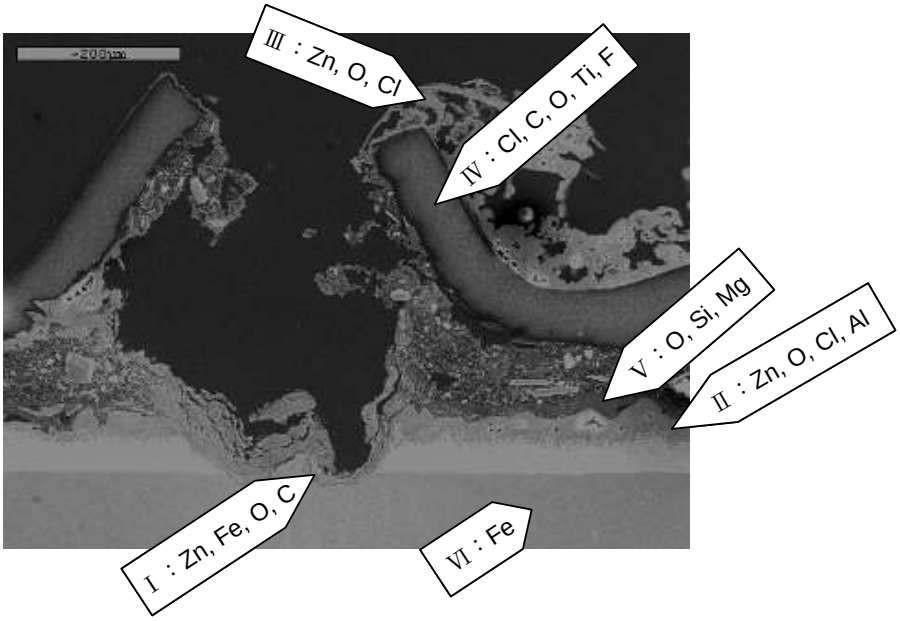


圖7. 鍍鋅+塗漆系C鋼材經循環腐蝕161週期後橫截面SEM/EDS解析結果

Fig.7 Cross-sectional SEM/EDS analysis result of the specimen from galvanizing plus painting system C and cyclically corroded for 161 cycles

圖 8 顯示鍍鋅+塗漆系 D 鋼材也有類似結果，V 字形缺口刮痕已深入底材，但只看到深入底材之部位(Ⅰ)的腐蝕生成物有 Fe、Zn、O 成分，其他部位(Ⅱ、Ⅲ)的腐蝕生成物只有 Zn、O、Cl，沒有 Fe 成分，也顯示其量相當大，且大多凝聚在 V 字形缺口上方之空隙，反之，圖 8 之腐蝕產物則經刮痕缺口流至漆膜外，圖 3(d)之外觀也顯示刮痕處只有白色腐蝕生成物，且數量相當大，深入底材生成的紅棕色鐵銹則未能觀察到，鍍鋅層之銹蝕以 Zn 之腐蝕為主。

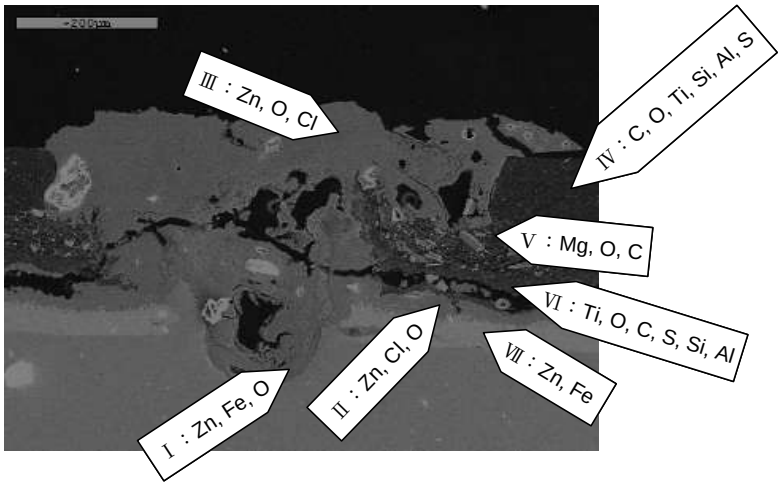


圖8. 鍍鋅+柏林塗漆系D鋼材經循環腐蝕161週期後橫截面SEM/EDS解析結果

Fig.8 Cross-sectional SEM/EDS analysis result of the specimen from galvanizing plus painting system D and cyclically corroded for 161 cycles

圖 9 是鍍鋅+塗漆系 H 鋼材經循環腐蝕 161 週期後橫截面 SEM/EDS 解析結果，V 字形缺口刮痕也已深入底材，但也只看到鍍鋅層有銹蝕，未看到底材有銹蝕，且腐蝕產物(Ⅰ)大多已流失，V 字形缺口底部的完整性說明了其鄰近之底材確實沒有腐蝕，圖 3(f)之外觀也顯示刮痕處只有白色腐蝕生成物，沒有紅棕色鐵銹，確認鍍鋅層仍具犧牲保護之功能。

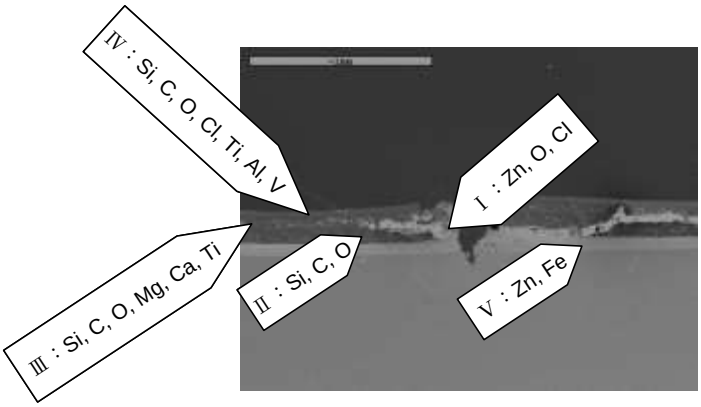


圖9. 鍍鋅+塗漆系H鋼材經循環腐蝕161週期後橫截面SEM/EDS解析結果

Fig.9 Cross-sectional SEM/EDS analysis result of the specimen from galvanizing plus painting system H and cyclically corroded for 161 cycles

總之，SEM/EDS 解析顯示未鍍鋅多重塗漆鋼之底材腐蝕產物延伸至塗漆層下，因氧化後體積膨脹產生應力在厚的漆膜下不易消除，故漆膜易起泡，加速底

材銹蝕。反之，鍍鋅+塗漆鋼雖然也有起泡現象，但即使刮痕有深入底材，鍍鋅層對底材有犧牲保護作用，故耐蝕性較佳。

4. 結論

本研究顯示塗漆鍍鋅鋼即使刮痕深及底材，鍍鋅層仍具犧牲保護之作用，耐蝕性仍優於多道塗漆未鍍鋅鋼，而不同種類塗漆鋼雖然耐蝕性有差異，但如先鍍鋅再塗漆，則可沖淡其間之差異，故就本研究使用之塗漆系，鍍鋅+不同種類塗漆鋼耐蝕性差異不大。故鍍鋅+塗漆鋼如施工得宜，應是一個可行的複合防蝕技術。

誌謝

本文作者感謝中鋼公司王耀通、黃瑞明協助實驗室試片製作，李繼淵協助SEM/EDS 操作。

參考資料

1. 蔡明達，「熱浸鍍鋅鋼結構耐磨性及濱海地區防蝕設計」，鋼結構工程，43 期，Sept.(2011) pp 36 - 46
2. K. G. Mottram and F. M. Petchell, “Surface preparation for painting new galvanized structural steel”, J. Oil Colour Chem. Assoc., vol.69, No.4, (1986) pp 89 – 94
3. M. Stencel, “Double the Protection – Duplex coating systems enhance surface life and reduce maintenance”, Bridge Builder, 6, 2, Apr. – June (2003) pp 26 – 28

4. M. Selvaraj, P. S. Mohan, K. Chandran, and S. Guruvlah, “Performance of paint coatings on zinc coated steel”, Bull. Electrochem., 5(7), July (1989) pp 502 – 504
5. K. J. Dunham, “Preparing Ho-Dip Galvanized Steel Surfaces for Painting or Powder Coating: A Primer”, Metal Finishing, 100, 9, Sept.(2002) pp 20 – 25
6. 黃盈綾、李順吉、柯千禾，「鍍鋅素材上的塗裝應用與研究」，柏林季刊，58期，Sept.(2011) pp 7 – 13
7. D. G. Jones, “Painting of Galvanized Steel – A Fourth Phase?”, Industrial Corrosion, No.5, (1989) pp 15 - 21
8. 廖肇昌，in: 「鋼結構橋梁防蝕塗裝技術手冊」，中華民國鋼結構協會/中華民國鋼防蝕工程學會，台灣，May (2010) Ch.3
9. R. C. West, in: “CRC Handbook of Chemistry and Physics”, 56th ed., CRC Press, USA, (1976) B103 – B159