

# 扣件

## 熱浸鍍鋅

### 技術實務

文/王維銘

#### 1. 前言

鋼鐵材料為今日人類生活中不可或缺的重要資源。然而鋼鐵材料本身特性使然，「銹蝕」的嚴重性，據估計，因防蝕所造成的損失，在日本一年約達國民生產毛額(GNP)的3.5%，在美國，則為4.2%，在英國為3.5%，德國為3%，而台灣則遠超過以上國家。先進國家均成立了有關的防蝕技術研究機構，以採取各種有效的措施，來避免或減少其損失。熱浸鍍鋅防蝕技術是目前各先進國家，使用最廣泛，也是最有效的大氣防蝕方法，熱浸鍍鋅的使用已有170年以上的歷史了，其原理至今無改變。且因有無數的研究報告針對其作業流程作詳細檢討，因此才有從最原始的濕式鍍鋅演變至今的乾式及連續式等作業。其防蝕效果也被公認為是目前最好的，其性能、特點及且最具經濟效益的。據估計，全世界每年經熱浸鍍鋅保護的鋼材約有20,000,000噸，當然熱浸鍍鋅防蝕技術也大量地應用於螺栓、螺絲、螺帽等扣件產品，台灣在扣件方面具有良好的競爭力，所以很多扣件是經過熱浸鍍鋅後再銷往世界各地，每年熱浸鍍鋅扣件(含鐵釘)外銷量約有17,000噸以上，這些扣件包括普通螺栓、高強度等級之螺栓、螺旋樁、螺帽、鐵釘、自攻螺絲、尖尾螺絲、鑽尾螺絲等。

熱浸鍍鋅的原理，簡單的說即是將已清洗潔淨的鐵件，經由Flux的潤濕作用，浸入鋅浴中，使鋼鐵與熔融鋅反應生成一合金化的皮膜。其作業流程如圖1所示。

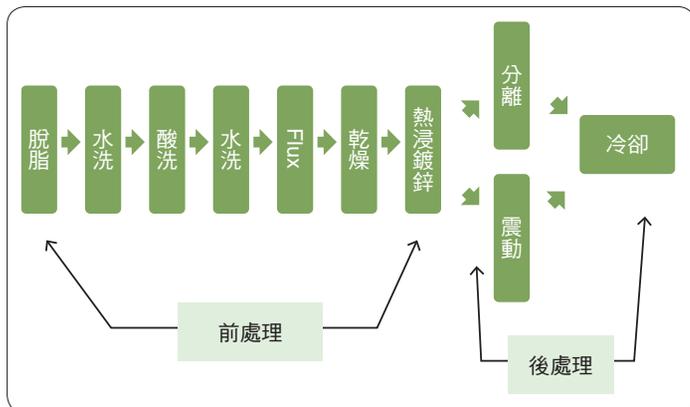


圖1 熱浸鍍鋅作業流程

扣件產品熱浸鍍鋅作業，應是各製程均在嚴格的管制下，徹底發揮該製程的功能。若前一製程的不良，會造成後續製程的連鎖不良反應，而大量增加作業成本或造成熱浸鍍鋅不良品。若前處理不良，則熔鋅無法與鋼鐵正常完全反應形成完美的鍍鋅層組織。若後處理不良，則容易破壞鍍鋅層外觀，降低鍍鋅扣件產品的商品價值。

#### 2. 與扣件產品相關之熱浸鍍鋅作業技術標準

扣件產品熱浸鍍鋅作業浸入鋅浴中，使鋼鐵與熔融鋅反應，因此對不同類型之扣件產品，其技術考量觀點不同，考量因子包括：扣件基本之螺紋公差或極限偏差(threads tolerances)、機械性質(mechanical properties)、覆蓋層厚度、均勻性及附著性(thickness, uniformity & adhesion of coatings)，與扣件產品有關之技術標準如表1。

表1 與扣件產品熱浸鍍鋅有關之國際技術標準

技術考量觀點	相關之技術標準
Threads Tolerances	ISO 965-1, ISO 965-2, ISO 965-3, ISO 965-4, ISO 965-5, ISO 7413, ISO 7417, AS B193, AS 1214
Mechanical Properties	ISO 898-1, ISO 898-2, ISO 898-3, ISO 898-5, ISO 898-6, ISO 1459, ISO 14713-1 ASTM A143, ASTM A385,
Coatings Measurement	ISO 1460, ISO 1461, ISO 2064, ISO 2178, ISO 10684 ASTM A123/A123M, ASTM A153/A153M, ASTM A385, ASTM A896/A896M

#### 3. 影響扣件熱浸鍍鋅品質之因子

##### (1) 脫脂及酸洗

熱浸鍍鋅前，需去除鋼鐵扣件表面、油污、油脂、灰塵及其他污染物等，通常以浸泡方式來脫脂，鹼性脫脂處理不論加熱或不加熱皆可，加熱處理比不加熱處理有較多的優點。例如：較能有效率去除大量的油污和雜質。酸洗大部份都使用鹽酸，在某些狀況用硫酸進行，兩者各有其特性，工業用鹽酸濃度一般是 28-32% w/w，再加水以 50:50 比例稀釋，得到濃度約 14-16% w/w 的鹽酸。使用鹽酸通常在 18~21°C 之室溫下，若溫度在 18°C 以下酸洗反應非常緩慢。用硫酸 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 酸洗比起鹽酸(HCl)快很多，但必須在 65°C 的高溫。如果 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 是未經稀釋的純酸，使用時稀釋 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液濃度至 10~14%。通常在酸洗槽周圍有吸煙設備。酸的濃度會影響酸洗槽的效果，鐵離子的含量也有影響。為了獲得最佳的酸洗效率，酸洗液中必須含有一定數量的鐵離子。鹽酸濃度愈低、鐵離子容許含量愈高，當然此時酸洗速度亦愈趨緩慢。事實上，酸洗時間基本上是取決於鹽酸/鐵離子的濃度以及酸洗液的溫度。最佳化酸洗發生在鹽酸濃度和吸出鐵離子平衡時，不過整體而言酸洗速率隨鹽酸濃度降低而降低。測量酸濃度及鐵離子含量及調整對酸洗之品質相當重要。

酸洗的目的是清除鋼鐵扣件上的鐵銹，而不是侵蝕扣件；因此過度酸洗將導致螺紋公差或極限偏差過大、扣件表面粗糙，造成鍍鋅效果不佳。一般會於酸洗過程添加抑制劑，其作用在於防止侵蝕乾淨的金屬表面，減少酸液中鐵的含量；延長酸洗槽的壽命。在酸液中加入少量的抑制劑，抑制作用將有效防止潔淨鋼件受侵蝕，且不會影響鐵銹的去除效率，可以預防當扣件有難去除的鐵銹移除之前，已除銹的部份也能免除酸液進一步的侵蝕。在酸洗槽中加入抑制劑，也可以得到較光滑的扣件表面，同時也會有較好的鍍鋅表面；且也減低鐵在酸液的累積，使酸洗液能使用更久。

酸洗後的扣件，再以清水清洗，清洗之目的在於減低過量的酸被帶入助熔劑及減低過量的鐵被帶入助熔劑。過量的酸帶入助熔劑將導致助熔劑PH降低，這個轉變將使在助熔劑處理時，增加鐵離子分解到助熔劑，鐵離子的增加雖不會減低助熔劑效用，但將增加鍍鋅槽鋅渣的產生。

## (2) 助熔劑(Flux)

助熔劑是鍍鋅過程必要的一部份，助熔劑能使熱浸鍍鋅之鋅層的厚度均勻，改善成品品質，增加產能及降低成本。助熔劑溶液本身是以氯化鋅組成，助熔劑功用為：防止烘乾時熱浸鍍鋅表面氧化及分解熔融鋅液附著在金屬表面的氧化鋅層。氧化鋅產生是因為空氣中的氧和熔融鋅液之反應(450~460°C)，當鋼件浸入熔融鋅時，氯化鋅層附著其上。假如金屬表面形成氧化鋅，則內層的鋅鐵反應將受很大的影響，將造成鍍件的浸鍍時間較原來長，時間加長，最終將增加扣件上鋅層多餘的厚度，影響扣件主要的螺紋公差或極限偏差。

助熔劑一般的操作溫度是 60°C~65°C，溫度過低，助熔劑附著會較不均勻且較沒效果；溫度過高，助熔劑附著太厚，增加消耗。當然若附著較厚助熔劑在工件上鋅灰產生會降低。不過太厚時則成反效果。一般需 2 ~ 5 分鐘即可得到好的助熔劑附著層，延長在助熔劑浸泡時間，將增加在酸性助熔劑中鐵的含量。另外在附著層附層會產生氯化鐵(FeCl<sub>3</sub>)，它將吸收乾燥時殘留的水份，導致浸鍍時，熔融鋅液與鐵離子和水反應，增加氧化鋅和鋅灰之生成。助熔劑中鐵的含量建議應該控制鐵的最大含量，維持低含量鐵是低鋅灰產生的關鍵。助熔劑的鐵含量超過限值，雖然仍可繼續操作，但鋅灰和鋅的耗費將增加。添加潤濕劑，將有助於增加助熔劑附著層的效果和均勻性。附著層可以定期進行下列分析，包括：氯化鋅濃度、氯化銨濃度、氯化鋅/氯化銨的比率、鐵離子、PH、比重。

扣件經由酸洗，水洗後，進入 FLUX 槽中，FeCl<sub>2</sub> (氯化亞鐵)，HCl (鹽酸)，ZnCl<sub>2</sub> (氯化鋅) 皆會一同存在於 FLUX 溶液中。HCl 及 FeCl<sub>2</sub> 是不利的，鐵離子進入就明顯會增加鋅灰之產生。另外當大部份 FeCl<sub>2</sub> 與鋅反應時將會產生 Fe-Zn 鍵結，此乃鋅渣(DROSS) 產生之主因，化學式為： $FeCl_2 + x Zn \rightarrow Fe-Zn_{(x-1)}$ ，FLUX 中鐵離子會在鍍鋅層表面形成非常細微之 DROSS 結晶，造成附鋅層增厚。若有鹽酸存於 FLUX 中將會導致過度酸洗現象，並生成氯化鐵 FeCl<sub>2</sub>。因此，在 FLUX 槽中，鐵離子和鹽酸之含量應控制愈低愈佳。當使用水洗槽時，鐵離和鹽酸濃度將會下降，有 2 種方法可以來控制 FLUX 槽中鐵離子之濃度，如：可以利用氫氧化物如 Ca(OH)<sub>2</sub> 或 NaOH 或 NH<sub>4</sub>OH 來和鐵離子反應成氫氧化鐵 Fe(OH)<sub>2</sub>；HCl 低污染之 FLUX 可用 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 來清潔，而高度污染之 FLUX 可以用 FLUX 再生循環系統處理。FLUX 中避免及降低鐵離子或酸，其優點如下：

- 品質提升，DROSS 顯著減少，鍍層品質穩定，外觀瑕疵件降低。
- 鍍層表面光滑，厚度均勻。
- 瑕疵不良率降低 => 減少修整重鍍時間 => 降低成本。
- 耗鋅量降低：帶出之鋅少、鋅灰、鋅渣減少、耗鋅量降低 => 降低成本。

助熔劑層在浸入鍍鋅槽時，溫度必須熱得足夠蒸發助熔劑層裏剩餘的水份，一般控制在 110~140°C 之間，但不應超過 150°C，超過 150°C 氯化鋅的結晶水也會蒸發，結晶水會產生兩種 Hydroxy 酸，將可分解鋼件浸入鋅槽時表面所形成之氧化鋅層。

## (3) 扣件鋼鐵材料化學成份

扣件鋼材與熔融鋅液的反應中，化學成份對鍍鋅層厚度將有很大的影響。鋼鐵扣件中化學成份五大元素中，C 及 Si 對鍍層的影響最大，Mn、P、S 的影響較小。扣件鋼鐵化學成份中對熱浸鍍鋅影響主要的如下：

### a) 碳(C)

碳(C)在鋼鐵中的存在形式不同，對 Fe-Zn 反應的影響也不同。當 C 以石墨或回火麻田散鐵存在時，對 Fe-Zn 反應無影響；當 C 以球狀波來鐵和層片狀波來鐵形式存在時，Fe 在鋅液中的溶解速度非常快，會使 Fe-Zn 反應加劇；另外，鋼鐵的含碳量升高也會加劇 Fe-Zn 反應，使金屬間化合物層變厚，從而導致鍍鋅層性能變差，降低鋼鐵扣件熱浸鍍鋅的機械加工性。一般在 0.2% 內的含碳量對鐵-鋅合金反應的影響不大，但在含碳量 0.3% 以上的鋼材中，隨著含碳量的增加，合金反應速率也會激烈增加。

### b) 矽(Si)

鋼中的矽(Si)可使鐵在鋅液中的溶解速度加快，是促進 Fe-Zn 反應最劇烈的元素。Si 含量低的鋼在鍍鋅後能獲得緻密的鍍層。而 Si 含量達到 0.3% 時，會使鍍層形成粗大堯疏鬆而又自由生長的晶體。

高含量的 Si 能使鍍鋅層中脆性 ζ 相劇烈生長，導致鍍層劇烈增厚並形成附著性較差的灰暗鍍層，而使鍍層的外觀堯組織和性能均受到顯著影響。要解決此問題，關鍵在於控制鋅浴與鋼的反應，限制脆性 ζ 相的急劇生長，有研究發現在鋅液中添加 Al、Mg、Ni 等合金元素，可以很好地抑制脆性 ζ 相劇烈生長效應，使鍍層的外觀和耐腐蝕性得到明顯改善。Mn、S 在低碳鋼中含量較少，一般情況下，對鍍鋅層的結構無明顯影響；鋼中 P 的含量較大，對鍍鋅層的影響比較明顯，當 P 含量為 0.15% 時，ζ 相及 δ 1 相的生長速度加快，使 η 相層變薄，甚至無純鋅層而出現灰色斑點。

## (4) 扣件浸入熔融鋅浴的反應

為了品質管制的目的，鋼鐵扣件在酸洗及熱浴鋅浸鍍前，尤其針對強度等級之扣件，應確認已完成應力消除處理，例如：應力消除回火，硬度 ≥ HV320 之熱處理硬化或加工硬化扣件，酸洗時應注意是否造成過度侵蝕扣件，過度酸洗將導致螺紋公差或極限偏差過大。硬度 ≥ HV320 之扣件亦應注意酸洗時產生氫氣的影響，氫氣被鋼鐵扣件吸收，氫氣不可能完全釋放至熱浴鋅液中，可能造成扣件後續施加應力使用時氫脆化斷裂的狀況。實施熱浴鋅浸鍍時，浸鍍溫度及浸鍍時間對鍍鋅層中合金層的生長具有重要影響。

### a) 浸鍍溫度

鋅浴溫度的高低、均勻性及穩定性都會直接影響熱浸鍍鋅扣件的品質、鋅耗用量、熱能消耗量及生產效率。鋅液溫度過高及過低對鍍層性能都有不利影響，如果鋅液溫度過高，會引起合金層中脆性相

(鐵鋅化合物) 生長加快，使鍍層的厚度和脆性增加、延展性下降、使其鍍層在成形及使用過程中易產生裂紋。另外，因溫度過高使鐵溶解於鋅浴的速度增大、鋅渣的形成速度加快，降低了鋅液品質，從而影響了鍍鋅件的表面品質。如果鋅液溫度過低，則鐵化合物層的形成速度緩慢，鋅液流動性變差，易導致鋅浴和鍍層的化學成分不均勻，同樣會降低鍍層的性能。

依據ISO 10684標準之要求，扣件熱浸鍍鋅溫度一般控制在455~480°C之間；但扣件若為了獲得光滑表面及較薄的鍍層時，可採用高溫鍍鋅，高溫鍍鋅一般控制在530~560°C之間；為了避免扣件鍍鋅表面產生微小裂紋，規格M27及強度等級10.9以上之扣件，不宜使用高溫鍍鋅。應避免在480~530°C之間進行熱浸鍍鋅。

### b) 浸鍍時間

熱浸鍍時間過短，會導致合金層分佈不均勻；然而浸鍍時間過長，又會致使合金層中脆性層過厚，從而降低熱浸鍍鋅件的力學性能，使熱浸鍍鋅層在鍍件彎曲時極易產生剝落。熱浸鍍鋅合金層中的主要脆性 $\zeta$ 相結構， $\zeta$ 相越厚鍍層的塑性越差。因此，在熱浸鍍鋅過程中，在保證一定鍍層厚度的前提下，應儘量避免過長的浸鍍時間，使 $\zeta$ 相的厚度減小，以改善鍍層的塑性。

### c) 鈍化後處理

後處理的目的主要在於防止潮濕環境，避免鍍層產生白色的鋅白現象，可能實施的後處理包括磷酸鹽或鉻酸鹽處理，扣件Zn-Fe合金鍍層都可以進行鈍化(低鉻)處理，鈍化處理後耐蝕性能大大提高，鉻酸鹽鈍化技術因其工法簡單、成本低、鈍化膜結合力好，而成為目前熱浸鍍鋅扣件鈍化處理的主要方法，但使用之重鉻酸鈍化溶液中含有的六價鉻致癌且有劇毒性，鈍化處理過程中產生的氣體和廢液對人體及環境都會產生危害，歐盟地區已限制六價鉻的使用，開發低毒性或無毒性的鈍化溶液來降低六價鉻對人體及環境的危害，低鉻或無鉻鈍化工法將是熱浸鍍鋅扣件鍍層未來發展方向。

## 4. 熱浸鍍鋅浴的種類及特性

隨著科學技術及現代工業的發展，傳統的熱浸鍍鋅浴以純鋅錠為鍍鋅浴的基本成份，但傳統技術已經難以滿足人們的要求，為了改善及控制熱浸鍍鋅扣件的鍍層厚度、表面光澤度及機械強度等方面的性能，經常會在鋅浴中添加某些特定的合金元素，合金元素的加入將會影響鋅浴的熔點、粘度及表面張力等，因此能夠改變鍍層中的金屬間化合物的生長行為，進一步而改變所獲得的鍍層的性能。在鋅浴中添加不同的合金元素將會對鍍層產生不同的影響，例如：鋅浴中添加Al、Mg、Ni等，合金元素可以提高鍍層的耐腐蝕性能；鋅浴中添加Mg、Ni、Sb、Bi等合金元素，可以提高鍍液的流動性，鍍件從鍍液中提出時能減少鍍件表面的鋅粘附量；而鋅浴中添加Al、Pb、Sn、Sb等合金元素則能改善鍍層的外觀品質，例如：鋅浴中添加0.005%~0.020%的Al可以明顯提高熱浸鍍鋅層的表面光澤，減少鋅浴表面的氧化；熱鍍鋅過程中，鋅浴中Al、Ni、Sn、Mn等合金元素的添加能夠抑制超厚粘附性差的灰暗鍍層的出現，例如：當鋅浴中Al的添加量超過0.15%後可抑制脆性Fe<sub>2</sub>Zn合金相的形成並獲得厚度適宜粘附性良好的鍍層。目前已發展的熱浸鍍鋅浴合金有Zn-Al、Zn-Mg、Zn-Ni、Zn-Sn、Zn-Co、Zn-Fe、Zn-Mn、Zn-Mo、Zn-Cr、Zn-Ni-Bi、Zn-Sn-Ni-Bi、Zn-Al-Sn-Bi等合金鋅浴。

## 5. 扣件熱浸鍍鋅之檢查及試驗

熱浸鍍鋅扣件之試驗在尺度上應符合扣件基本之尺度、彎曲變形量、螺紋公差或極限偏差，亦不能造成機械性質之劣化或影響原扣件使用之性能，例如：螺栓螺帽之抗拉強度/保證負荷、自攻鑽尾螺絲之扭力及貫穿能力。但以熱浸鍍鋅作業而言，在鍍層的物理屏障與電化學保護相結合的保護特性上，鍍層與扣件的結合強度上，鍍層的緻密性、耐久性、免維護性、經濟性及其對扣件形狀與尺寸的適應性，下列項目應列入扣件熱浸鍍鋅鍍層檢查及試驗之要求：

- (1) 內螺紋或外螺紋之螺紋極限尺度；
- (2) 熱浸鍍鋅鍍層的附著力：以鉛筆試驗或應使用刀尖施以足夠的壓力，進行切削或撬開以確認熱浸鍍鋅鍍層附著狀況；
- (3) 熱浸鍍鋅鍍層外觀：扣件表面應無漏鍍面、滴瘤、黑斑、無殘留鋅渣及氧化皮夾雜物、無損害扣件預期使用性能的其他缺陷；
- (4) 熱浸鍍鋅鍍層厚度：依據ISO 10684標準之要求，熱浸鍍鋅每一生產批之扣件應進行局部鍍層厚度檢查，至少取5個量測點測量鍍層厚度，計算其平均值即為局部鍍層厚度；但因扣件幾何形狀因素考量不允許同一扣件取5個量測點限制時，亦可取5個扣件量測計算其平均值；扣件取量測點之示意圖如圖2。如果扣件無法直接以厚度計量儀進行量測或有爭議時，可採用稱重法進行計算平均厚度，以鍍層重量除以扣件表面積計算。扣件表面積計算參閱ISO 10684附錄D；
- (5) 耐腐蝕試驗：依據鹽霧試驗或酸雨試驗要求實施。

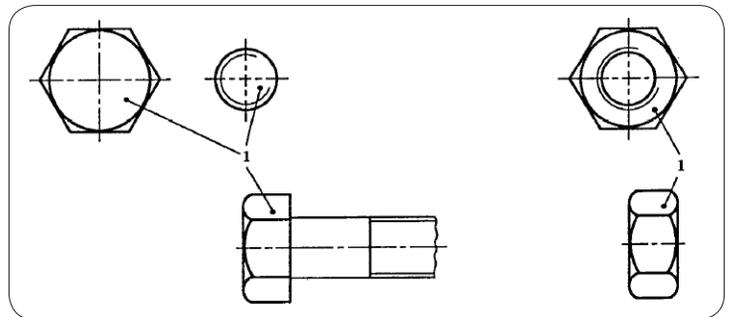


圖2 扣件局部鍍層厚度量測示意圖

## 6. 扣件熱浸鍍鋅技術未來之發展

由於熱浸鍍鋅層優異的耐腐蝕性能，扣件熱浸鍍鋅技術已逐漸發展成為必要的扣件表面處理技術，隨著熱浸鍍鋅新理論、新工藝、新熱浸鍍鋅合金的不斷開發，浸鍍鋅技術的應用前景將會更加廣闊，扣件熱浸鍍鋅技術未來之發展將包括：鍍鋅爐燃料之節省、鋅鍋之磨耗及其壽命延長、足夠有效率的熱能補充以達最高之生產能力、彈性的鋅液溫控使不論在停機時或是最高產能時均可保持恆溫、新型多元熱浸鍍鋅合金的開發，另外無煙助熔劑(Flux)技術的開發及低鉻/無鉻鈍化製程的開發亦為新的技術方向。

## 7. 參考標準

1. ISO 10684:2004 Fasteners -- Hot dip galvanized coating.
2. ASTM A153/A153M - 16a, Standard Specification for Zinc Coating (Hot-Dip) on Iron and Steel Hardware.
3. ASTM A385/A385M - 17, Standard Practice for Providing High-Quality Zinc Coatings (Hot-Dip).