現有結構物安全評估及維護研究(Ⅲ)－
高雄港港工結構材料海生物腐蝕與對策研究

台灣省政府交通處

港灣技術研究所

台中 梧棲

中華民國八十八年 六 月

高雄港港工結構材料海生物腐蝕與對策研究

全程計畫：自 84 年 7 月至 89 年 6 月

本年度計畫：自 87 年 7 月至 88 年 6 月

執行單位：港工材料組

計畫主持人：饒 正 副研究員兼組長

共同主持人：李賢華 教授

協同主持人：宋克義 教授

薛憲文 副教授

羅俊雄 博士

研究人員：張道光 羅建明（港研所）

王嫻文 吳松霖（中山大學）

審查委員：施漢章 教授

黃 然 教授

顏 聰 教授

李 釗 教授

楊義忠 組長

林坤田 組長

陳桂清 副研究員

摘要

本研究計畫目的為調查高雄港區內的港工結構材發生海生物附著之種類，並檢討其對港灣常用材料如碳鋼及混凝土等之腐蝕影響以及使用飛灰混凝土與安裝犧牲陽極材料，對於防制海生物附著及材料腐蝕之效果。

採樣結果發現對大多數的生物而言，試片浸漬 40 個月後，不同材質上附著生物其覆蓋面積、附著密度皆會降低，因此不同材質不會影響附著生物的覆蓋面積與附著密度。覆蓋面積與附著密度的差異主要是發生在不同碼頭與不同水深間。整體看來，總溼重最大值出現在 #10 未經防蝕處理軋鋼試片(SS)向光面上，最小值出現在 #14 經防蝕處理軋鋼試片(SS/CP)背光面上。在刮取試片上的附著生物時，會將一些沈積在附著生物上的有機碎屑或鋼板試片上氧化的鋼屑刮下來，因此可能造成較大的誤差。

試片浸置 10 個月至 28 個月間，華美盤管蟲的附著密度呈現下降趨勢但覆蓋面積卻有上升趨勢，可能是因為剛開始這些生物大量附著，附著後開始成長，個體開始變大，使得覆蓋面積增加。此時，由於個體的成長而產生競爭，因此使得華美盤管蟲附著密度下降。試片浸置 28 個月至 40 個月間覆蓋面積呈現下降趨勢，可能是因為試片浸置時間過久後，原本附著的生物有大量剝落的現象，之後新的個體補充上來，而新補充的個體，其體型較小，使得整體覆蓋面積小。由於新個體的補充，使得試片上附著密度沒有太大的變化。

在總乾重方面，不同碼頭、不同水深四種試片材質上浸置 34 個月後有較高的總乾重。在總溼重方面，在不同碼頭、不同水深四種試片材質上隨著試片浸置時間的增加，並沒有規律性的變化趨勢。附著

生物總乾重在試片浸置 34 個月後較高，可能是因為生物個體的成長。

各試片在海水中不同浸漬時間的腐蝕速率趨勢，與使用 DC 與 AC 方法量測到的結果相似。在人造海水中，試片的腐蝕速率隨浸漬時間的增加無明顯變化；但在天然海水中，試片的腐蝕速率有先增加再遞減的趨勢。試片在天然海水中第 90 日的腐蝕速率，有海生物附著者較無海生物附著者大。等效電路的模擬，有助於瞭解海生物附著對金屬腐蝕的影響。隨浸漬時間的增加，腐蝕產物增加，銹層增厚且趨於緻密，以致銹層電阻增加。海生物種類不同，含水量不同及固著程度，海生物電阻會有極大的差異。

僅依據十次採樣調查結果，對於海生物附著對不同水深鋼材腐蝕之影響，不足以做定量之判定，至於此海垢生物之附著與腐蝕機制之形成、及其關係則有待進一步之研究來加以瞭解。故長時期的現場暴露試驗，應與實驗室內之模擬試驗配合進行，以瞭解海生物與鋼材腐蝕間的關係，進而建立資料庫，發展防治形成此一腐蝕機制之對策。

目錄

目錄	I
表目錄	III
圖目錄	IV
照片目錄	VIII
第一章 研究主旨(研究動機、緣起與目的)	1
第二章 問題之性質與背景	7
2.1 腐蝕作用與電池類型	7
2.2 鋼材構架之腐蝕機制	8
2.3 鋼筋混凝土之腐蝕作用	11
2.4 海垢生物及細菌腐蝕之介紹	11
2.5 台灣各港區之海氣象資料	13
2.6 台灣各港區之水質狀況	15
2.7 台灣各港區之海生物以及研究概況	17
2.8 各種腐蝕防治之對策	19
第三章 研究方法與實驗過程	28
3.1 現場施放腐蝕試驗	28
3.2 海生物附著對金屬腐蝕之影響	31
3.3 台灣各港區碼頭腐蝕狀況調查資料線上資料庫規劃	31
第四章 現場施放腐蝕試驗結果分析與討論	46
4.1 附著生物覆蓋面積	47
4.2 附著密度	49
4.3 附著生物的總溼重與總乾重	52
4.4 華美盤管蟲覆蓋面積與附著密度的變化趨勢	53

4.5 附著生物總溼重與總乾重的變化趨勢.....	54
第五章 海生物附著對金屬腐蝕之影響.....	90
5.1 試片腐蝕試驗現場浸漬結果與討論.....	90
5.2 海生物附著對金屬腐蝕之影響.....	93
第六章 結論.....	125
第七章 參考文獻.....	127

表目錄

表 3-1 現地試驗試片重量表(1).....	38
表 3-1 現地試驗試片重量表(2).....	39
表 3-1 現地試驗試片重量表(3).....	40
表 3-1 現地試驗試片重量表(4).....	41
表 4-1 附著生物在不同碼頭、深度、試片材質與試片方向覆蓋面積的比較	55
表 4-2 附著生物在不同碼頭、深度、試片材質與試片方向附著密度的比較	56
表 4-3 附著生物在不同碼頭、深度、試片材質與試片方向乾溼重的比較.	57

圖目錄

圖 1-1 鋼板樁碼頭受海水腐蝕情形.....	6
圖 2-1 異物堆積造成氧濃差電池現象.....	22
圖 2-2 氧濃差電池造成水線腐蝕現象.....	22
圖 2-3 孔蝕作用造成之金屬腐蝕.....	23
圖 2-4 金屬晶粒間沿晶間侵蝕破壞情形.....	23
圖 2-5 台灣各大港區四季溫度變化情形.....	24
圖 2-6 台灣各大港區四季雨量變化情形.....	24
圖 2-7 台灣各大港區四季溼度變化情形.....	25
圖 2-8 台灣各大港區四季酸雨 pH 值變化情形.....	25
圖 2-9 台灣各大港區四季海水 pH 值變化情形.....	26
圖 2-10 台灣各大港區四季海水溶氧量變化情形.....	26
圖 2-11 台灣各大港區四季海水水溫變化情形.....	27
圖 3-1 台灣各港區典型棧橋式碼頭.....	42
圖 3-2 高雄港區試片架現場施放位置圖.....	43
圖 3-3 規劃架構圖.....	44
圖 3-4 線上資料庫系統架構示意圖.....	45
圖 4-1 盤管蟲在不同碼頭、不同試片材質附著板背光面與向光面上的覆蓋面積.....	58
圖 4-2 藤壺在不同碼頭、不同深度附著板上的覆蓋面積.....	59
圖 4-3 二枚貝在不同碼頭、不同水深的覆蓋面積.....	59
圖 4-4 纓總蟲在不同碼頭的覆蓋面積.....	60
圖 4-5 牡蠣在不同碼頭、不同深度的覆蓋面積.....	60
圖 4-6 海綿在附著板向光面與背光面上的覆蓋面積.....	61
圖 4-7 苔蘚蟲在不同深度的覆蓋面積.....	61
圖 4-8 華美盤管蟲在#10 不同深度、不同試片材質附著板向光面與背光面的	

附著密度.....	62
圖 4-9 華美盤管蟲在#14 不同深度、不同試片材質附著板向光面與背光面的附著密度.....	63
圖 4-10 華美盤管蟲在#33 不同深度、不同試片材質附著板向光面與背光面的附著密度.....	64
圖 4-11 華美盤管蟲在#51 不同深度、不同試片材質附著板向光面與背光面的附著密度.....	65
圖 4-12 藤壺在不同碼頭、不同深度附著板向光面與背光面的附著密度...	66
圖 4-13 二枚貝在不同碼頭、不同深度的附著密度.....	66
圖 4-14 纓總蟲在不同碼頭、不同深度附著板向光面與背光面的附著密度	67
圖 4-15 牡蠣在不同碼頭、不同深度的附著密度.....	67
圖 4-16 海綿在不同碼頭、不同試片材質的附著密度.....	68
圖 4-17 苔蘚蟲在不同深度附著板向光面與背光面的附著密度.....	68
圖 4-18 附著生物在#10 不同深度、不同試片材質背光面與向光面上的總乾重.....	69
圖 4-19 附著生物在#14 不同深度、不同試片材質背光面與向光面上的總乾重.....	70
圖 4-20 附著生物在#33 不同深度、不同試片材質背光面與向光面上的總乾重.....	71
圖 4-21 附著生物在#51 不同深度、不同試片材質背光面與向光面上的總乾重.....	72
圖 4-22 附著生物在不同碼頭、不同試片材質背光面與向光面的總溼重...	73
圖 4-23 盤管蟲在#10 不同深度、不同試片材質向光面上覆蓋面積的變化情形.....	74
圖 4-24 盤管蟲在#14 不同深度、不同試片材質向光面上覆蓋面積的變化情形.....	75
圖 4-25 盤管蟲在#33 不同深度、不同試片材質向光面上覆蓋面積的變化情形.....	75

形	76
圖 4-26 盤管蟲在#51 不同深度、不同試片材質向光面上覆蓋面積的變化情形	77
圖 4-27 盤管蟲在#10 不同深度、不同試片材質向光面上附著密度的變化情形	78
圖 4-28 盤管蟲在#14 不同深度、不同試片材質向光面上附著密度的變化情形	79
圖 4-29 盤管蟲在#33 不同深度、不同試片材質向光面上附著密度的變化情形	80
圖 4-30 盤管蟲在#51 不同深度、不同試片材質向光面上附著密度的變化情形	81
圖 4-31 附著生物在#10 不同深度、不同試片材質總乾重的變化情形	82
圖 4-32 附著生物在#14 不同深度、不同試片材質總乾重的變化情形	83
圖 4-33 附著生物在#33 不同深度、不同試片總乾重的變化情形	84
圖 4-34 附著生物在#51 不同深度、不同試片總乾重的變化情形	85
圖 4-35 附著生物在#10 不同深度、不同試片材質總溼重的變化情形	86
圖 4-36 附著生物在#14 不同深度、不同試片材質的總溼重的變化情形	87
圖 4-37 附著生物在#33 不同深度、不同試片材質總溼重的變化情形	88
圖 4-38 附著生物在#51 不同深度、不同試片材質的總溼重變化情形	89
圖 5-1 自由腐蝕試片平均腐蝕速率與放置地點的關係	101
圖 5-2 陰極防蝕腐蝕試片平均腐蝕速率與放置地點的關係	101
圖 5-3 自由腐蝕試片平均腐蝕速率與放置水深的關係	102
圖 5-4 陰極防蝕腐蝕試片平均腐蝕速率與放置水深的關係	102
圖 5-5 自由腐蝕試片平均腐蝕速率與浸漬時間的關係	103
圖 5-6 陰極防蝕腐蝕試片平均腐蝕速率與浸漬時間的關係	103
圖 5-8 試片腐蝕速率($1/R_p$)與浸漬時間之關係 (DC 量測)	104
圖 5-9 試片腐蝕速率($1/R_{ct}$)與浸漬時間之關係 (EIS 量測)	105

圖 5-10. 試片腐蝕速率(mm/y)與浸漬時間之關係 (DC 量測).....	105
圖 5-11 試片於海水中浸漬 5 日後之 EIS 圖形.....	106
圖 5-12 試片於海水中浸漬 10 日後之 EIS 圖形.....	106
圖 5-13 試片於海水中浸漬 20 日後之 EIS 圖形.....	107
圖 5-14 試片於海水中浸漬 30 日後之 EIS 圖形.....	107
圖 5-15 試片於海水中浸漬 67 日後之 EIS 圖形.....	108
圖 5-16 試片於海水中浸漬 90 日後之 EIS 圖形.....	108
圖 5-17 試片表面刮除後之 EIS 圖形.....	109
圖 5-18 試片在天然海水中 5 日後之等效電路圖 (無海生物附著)	110
圖 5-19 試片在天然海水中 5 日後之等效電路圖 (假設有海生物附著) .	111
圖 5-20 試片在天然海水中 10 日後之等效電路圖 (無海生物附著)	112
圖 5-21 試片在天然海水中 10 日後之等效電路圖 (假設有海生物附著) .	113
圖 5-22 試片在天然海水中 20 日後之等效電路圖.....	114
圖 5-23 試片在天然海水中 30 日後之等效電路圖.....	115
圖 5-24 試片在天然海水中 67 日後之等效電路圖.....	116
圖 5-25 試片在天然海水中 90 日後之等效電路圖.....	117
圖 5-26a 試片短期浸漬結構與等效電路示意圖	118
圖 5-26b 試片長期浸漬結構與等效電路示意圖	118
圖 5-26c 海生物附著與金屬腐蝕結構與等效電路圖	118

照片目錄

照片 5-1 試片架完成圖.....	120
照片 5-2 試片浸漬時間 5 天.....	120
照片 5-3 試片浸漬時間 10 天.....	120
照片 5-4 試片浸漬時間 20 天.....	120
照片 5-5 試片浸漬時間 30 天.....	121
照片 5-6 試片浸漬時間 30 天.....	121
照片 5-7 試片浸漬時間 55 天.....	121
照片 5-8 試片浸漬時間 55 天 (表面海生物呈垂直分布)	121
照片 5-9 試片浸漬時間 67 天.....	122
照片 5-10 試片浸漬時間 90 天.....	122
照片 5-11 試片浸漬時間 90 天.....	122
照片 5-12 試片浸漬時間 5 天 (刮除海生物後)	122
照片 5-13 試片浸漬時間 10 天 (刮除海生物後)	123
照片 5-14 試片浸漬時間 20 天 (刮除海生物後)	123
照片 5-15 試片浸漬時間 30 天 (刮除海生物後)	123
照片 5-16 試片浸漬時間 55 天 (刮除海生物後)	123
照片 5-17 試片浸漬時間 67 天 (刮除海生物後)	124
照片 5-18 試片浸漬時間 90 天 (刮除海生物後)	124

第一章 研究主旨(研究動機、緣起與目的)

台灣為一四面環海之島國，沿海除了有海港碼頭、防波堤等港工設施外，鑽油平台、跨海大橋等皆處於海洋環境中。而近年來一遇颱風來襲則造成重大損失，如民國八十三年提姆、道格颱風過境，造成花蓮港、蘇澳港、龍洞遊艇港及高雄港等各港口，多處港工設施之破壞、沈陷等重大損害。顯示出相當部分的港工設施，已面臨或提早到達設計之年限，究其原因，各港工結構面臨險惡之海洋環境而被腐蝕、侵襲，造成材料之彈性疲乏，強度損失，以致使用年限大為縮短應為重要因素之一。

港工結構所使用的材料，除了石料之外、主要為鋼構材料及混凝土或鋼筋混凝土材料為主。其中鋼構材料如鋼板樁、鋼管樁及配合使用之拉絛鋼纜等各型鋼料，材質均有不同。而混凝土材料之使用則更為廣泛，其中如重力式碼頭結構包括各型混凝土塊、各種沈箱式結構，基樁式及棧橋式碼頭結構所使用之 PC 樁、RC 樁等均為混凝土、鋼筋混凝土或預力混凝土所組成。此兩大項之港工構材，其腐蝕之現象，及造成腐蝕的原因便有所不同。以下便以此兩大類之港工構材，就其腐蝕之現象及造成腐蝕的原因分別說明之。

首先就鋼構材料而言，根據港研所做相關研究報告中指出^{(1),(2)}，目前在台灣各大港口中，使用鋼構材料的碼頭主要包括有：基隆港西二十二...至西二十七號碼頭，以及東二號碼頭至東九號碼頭。其中大多為鋼板樁式。高雄港則有十一、十二號碼頭，三十號至四十七號碼頭，以及五十四號至七十號碼頭等，其中大部分亦為鋼板樁型式組成。其餘如花蓮港及蘇澳港也有部分碼頭為鋼構材料所組成。目前台灣各大港口鋼板樁腐蝕的情形，有些已相當嚴重（如圖 1-1）；如基隆港西十五號及東二號碼頭，壁面有海生物附著且有孔蝕現象，基隆港東七號、西二十二號、西二十七號等碼頭，

均發現其鋼板樁有嚴重破損、穿孔之腐蝕現象，以致部分碼頭壁後砂石掏空，岸肩沈陷，嚴重影響碼頭之結構安全。蘇澳港之駁船碼頭，鋼板樁年腐蝕率超過 0.2mm/yr。其他各港口亦有類似現象，惟年腐蝕率較低，假設其為均勻腐蝕所測得，其中是否有嚴重孔蝕則無從得知。

造成鋼構材料腐蝕的原因有許多，最主要的為電化學作用所形成的金屬銹損。電化學作用則是陽極的金屬材料失去電子，而形成正離子為氧化反應；而海水中或水面之氧則吸收此負離子，形成氫氧離子是為陰極反應。然後該金屬離子與氫氧離子結合為氫氧化合物或氧化物，沈澱於於原金屬表面是為銹損。鋼構材料腐蝕後，主要的影響造成構材斷面縮小，性質改變，整體結構變化及至最終強度損失，無法承擔外力的作用。另一造成腐蝕的原因則為海洋生物的附著作用，此部分的影響則是雙方面的：其一，海生物附著對構材造成腐蝕，原因可能為海生物排放黏液中所含細菌分解出酸性物質，或海生物附著下造成厭氧環境，厭氧菌釋出酸性物質等而造成腐蝕。其二，海生物附著於構材上，將增加構材之重量，在結構受力時，其慣性載重將相對增大，再加上海生物所留滯的水量（Trapped Water），亦將增加“外加質量”（Added Mass）之值。因此在力學分析上討論時，海生物附著之影響將是雙重的，也就是除了腐蝕造成斷面損失、強度降低之外，也將使得荷重及慣性作用力增大，以致整體結構之安全因子亦相對降低，對耐久性、安全性之負面影響不可忽略。

其次就與混凝土有關之構材而言，根據前面所提以及相關研究報告⁽³⁾可知，目前在台灣各大港口中，使用混凝土有關之構材的碼頭相當多其中如：基隆港西一號...至西十九號碼頭，西二十八號 A...至西三十三號 B 碼頭，以及東十二號碼頭至東二十二號碼頭。其中包括有重力式、沈箱擁壁式、沈箱式、橋墩式及基樁式等。台中港之碼頭結構則大部分為混凝土有關之構材所組成，其中主要包括有沈箱式、以及預力混凝土樁與 L 型塊所

組成之結構形式。高雄港則有二號至十號碼頭為方塊混凝土式及預力混凝土樁棧橋式，十三號至三十三號碼頭則為棧橋式及鋼筋混凝土板裝式，以及四十八號至五十三號碼頭為預力混凝土樁棧橋式。花蓮港則大部分為重力式碼頭；蘇澳港則包括有沈箱重力式及基樁棧橋式等組成。目前各大港口鋼筋混凝土結構物，於海洋環境下之腐蝕情形亦有報告提出；如高雄港中洲碼頭，保護層厚度僅剩兩公分，而且經現地取樣作化學分析後，發現混凝土中氯離子含量高達 2.33%，顯示內部鋼筋可能已嚴重腐蝕。

就與混凝土有關之構材而言，腐蝕之產生主要位於鋼筋或預力鋼纜部分。其腐蝕機制以及影響腐蝕之因素，較鋼構結構之腐蝕更為複雜。主要的原因則在於混凝土之影響，以及其與鋼材間之交互作用；除了化學機制外，應力及物理機制也扮演相當重要的角色。鋼料之腐蝕如前所述，由於電化學作用而造成。但不同於純粹鋼構材料者，則在於鋼筋混凝土結構外層為混凝土被覆，阻絕了大部分電化學作用之機制或反應要素。若此外層混凝土被覆，先有了瑕疵、或受外在環境影響而破壞後，鋼筋之腐蝕便有利於發生。一旦鋼筋開始腐蝕後，其腐蝕生成物膨脹而向外擴張，造成結構構件之內應力，作用於此被覆層混凝土上。而此被覆層混凝土，外有環境外力作用，內有腐蝕生成物膨脹造成之內應力作用，更形加速其破壞。被覆層混凝土破壞加速後，自然鋼筋之保護便降低，鋼筋之腐蝕也更為加速，形成惡性循環，導致最終整個結構體破壞。

造成被覆層混凝土破壞的主要因素有許多，如環境變化之影響包括溫度之變化、乾濕交替之影響、海浪外力之作用等。化學作用之影響如混凝土本身化學性質之變化，被覆於混凝土外海洋生物以及其衍生菌類之影響，混凝土之初始品質等等，皆可能為覆層混凝土破壞的影響因素。一如對鋼構結構物之腐蝕中所探討；被覆於混凝土外層、海洋生物以及其衍生菌類之影響可能是雙重的。也就是除了造成構件有效斷面的損失之外，整

體結構之衍生質量也將增加，進而造成荷重的增加。當然由於大部分的混凝土港工構造物為重力式，所以結構衍生質量增加對混凝土港工構造物的影響可予忽略。但構造物一旦被海洋垢生物覆蓋後，除非到相當嚴重的地步，其破壞情形不易被發覺。

根據相關的研究調查中，台灣各港區碼頭中均發現有海生物附生的問題，較早的調查報告中，如民國七十年宋克義等在海軍相關計劃中⁽⁴⁾即曾作過左營軍港、高雄及基隆港等水垢生物之附著研究。而近來的研究中如台電興達港之調查報告⁽⁵⁾指出，使用防污塗料後仍有海生物附著，如藤壺 (barnacle)、管棲多毛蟲 (polychaet)、苔蟲 (hydrozon) 等等。其他如基隆港、蘇澳港、台中港等也多有調查報告^{(6),(7),(8)}，至於高雄港區，近年來則鮮有相關的調查。高雄港除了為台灣第一大港，亦為國際重要商港，現則規劃為亞太營運中心之重要據點，其重要性不言可喻。因此在本研究中，將集中於被覆於混凝土或鋼構結構外層、海洋垢生物以及其衍生菌類，對此二類材料腐蝕影響之探討，並將以高雄港區為主要研究地區。另外並將針對生物附著造成之腐蝕提出對策檢討，重點則包括如何防止生物附著，以及附著後如何防止或減緩其腐蝕作用。

本研究針對生物附著腐蝕現象及對策方案規劃下列幾個重點：

(1)了解港區不同地點針對不同材質之構材其海洋附生物附著情形，包括種類、數量、附生速率以及著苗季節等。此一部份必須長期進行，目前研究的結果，將與前一階段之結果，相互結合並共同分析，方能獲知代表性意義。

(2)了解各種不同材質構材在海洋生物附著後其材質變化情形，以及不同之防蝕處理後其海洋附生物附生之變化如何等。

(3)認識海洋附生物附著後對構材造成腐蝕之腐蝕機制 (Corrosion Mechanism)，並依此發展出防治措施及對策方法。基於構材之多樣性，細

菌作用之複雜性，此部分工作必須長期進行，並從事相關生物之培養，在時間的考量上必須做長久規劃。

本研究跨越港灣工程、海洋生物、港工材料等領域，必須結合多方面領域之學者專家共同攜手合作，才能開拓解決問題之契機。故本研究係與國立中山大學海科院辦理，由海洋環境及工程學系李賢華教授共同主持，成員包括海洋生物所之宋克義教授、海洋環境及工程學系之薛憲文副教授、工研院工材所之羅俊雄博士…等，期能對海生物附着及其對港工材料腐蝕影響有初步了解。

(一)

(二)

(三)

(四)

基隆港西22號碼頭鋼板樁之破損情形

量測破損狀況

去除海生物附著物後之厚度量測點

圖1-1鋼板樁碼頭受海水腐蝕情形

第二章 問題之性質與背景

如前所述，台灣為一四面環海之島國，沿海除了有海港碼頭、防波堤等港工設施外，鑽油平台、跨海大橋等皆處於海洋環境中。而近年來一遇颱風來襲則造成重大損失，如民國八十三年提姆、道格颱風過境，造成花蓮港、蘇澳港、龍洞遊艇港及高雄港等各港口，多處港工設施之破壞，沈陷等重大損害。顯示出相當部分的港工設施，已面臨或提早到達設計之年限，究其原因，各港工結構面臨險惡之海洋環境而被腐蝕、侵襲，造成材料之彈性疲乏，強度損失，以致使用年限大為縮短應為重要因素之一。

港工結構所使用的材料，主要為鋼構材料及混凝土或鋼筋混凝土材料為主。其中鋼構材料如鋼板樁、鋼管樁及配合使用之拉絳鋼纜等各型鋼料，材質均有不同。而混凝土材料之使用則更為廣泛，其中如重力式碼頭結構包括各型混凝土塊、各種沈箱式結構，棧橋式碼頭結構所使用之 PC 樁、RC 樁等均為混凝土、鋼筋混凝土或預力混凝土所組成。因此、就此兩大項之港工構材，其腐蝕之現象及造成腐蝕的原因便有所不同。以下便以此兩大類之港工構材，就其在海洋環境中之腐蝕機制及造成腐蝕的原因分別說明之^{(9),(10)}，並就生物以及細菌腐蝕之部分，加以介紹。

2.1 腐蝕作用與電池類型

參與腐蝕反應的主要電池型態有三種類型⁽⁹⁾：相異電極電池(dissimilar electrode cells)、濃度差異電池 (concentration cells) 及溫度差異電池 (differential temperature cells)。

相異電極電池 (乾電池) (dissimilar electrode cells)

此類型之電池可以乾電池解釋之，如碳棒與鋅處於 NH_4Cl 溶液中，則鋅氧化反應失去電子，碳極則發生還原反應。金屬與其他金屬之介面間，

將具有導電不純性，如銅管與鐵管相結合時、冷軋鋼相互焊接時，而形成此一型態之腐蝕電池。

濃度差異電池 (concentration cells)

濃度差異電池可分為鹽度集中電池 (salt concentration cells 或鹽度差異電池)，及氧集中電池 (differential aeration cells 或氧差異電池)。如兩銅片置於濃度相異的硫酸銅溶液中時，濃度較低一端之銅片將溶解釋出電子，而濃度較高一端之銅，則將被附上溶液中還原之銅，此即為鹽度差異電池。在腐蝕反應中扮演更重要角色的，則為氧濃差電池，其為造成間隙腐蝕 (crevice corrosion) 及孔蝕 (pitting) 之重要反應機制。如圖 2-1 金屬表面被腐蝕生成物堆積後，被區分為與空氣接觸之高氧區與異物堆積下之低氧區，由於電位不同，低氧區將形成腐蝕。而當結構物處於海中時，如圖 2-2 之情形，在水與空氣交會之介面，則將金屬構材區分為與空氣接觸之高氧區，與水面下之低氧區，而形成氧濃差電池，導致水線腐蝕 (water-line corrosion) 現象。

溫度差異電池 (differential temperature cells)

溫度差異電池的產生為，金屬同時處於不同溫度環境中，形成電極之兩部份，浸漬於具同樣組成之電解液中而發生時。其實用上之重要性及基本原理，與前面濃差電池相較之下則較少被提及。

2.2 鋼材構架之腐蝕機制

港工構造中較常使用之結構鋼料有 SS330(SS34) ,SS400(SS41), SS490(SS50) ,SS540(SS55)為結構用鋼，SY24, 30,40 等為鋼板樁用鋼，預力混凝土用鋼線則有 SWPR1, SWPD1, SWPR2, SWPD3, SWPR7A, SWPR7B, SWPR19 等。因此就這幾型碳鋼材料，其在海洋環境中之腐蝕概可分為以下幾種型態^{(9),(10),(11),(12)}

2.2.1 均勻腐蝕(uniform attack)

腐蝕作用發生時，金屬表面無特定之陰極及陽極區，金屬表面之腐蝕較為均勻，如鐵之表面銹蝕 (rusting of iron)、銀器變晦暗 (silver tarnishing)、金屬在高溫下的氧化現象等均為其中例子。腐蝕速率的估計一般有年穿透率如 mm/y(millimeters penetration per year),ipy(inches penetration per year),mils(0.001 in. per year)或重量損失如 gmd(grams per square meter per day),mdd(miligrams per square decimeter per day)。鋼鐵材料在海水中之均勻腐蝕速率約為 0.13mm/y, 2.5gmd, 25mdd 或 0.005 ipy。金屬均勻腐蝕之情形可由圖 2-1 示意之。

2.2.2 孔蝕作用(pitting)

孔蝕作用為局部的腐蝕作用，當部分區域的腐蝕速率大於其他區域時則稱為孔蝕。孔蝕的深度有時以孔蝕因子(pitting factor) 來表示；定義為最大穿透深度與平均穿透深度之比值。當孔蝕因子(pitting factor) 之值為一單位值時，則代表腐蝕狀態為均勻腐蝕。

許多的腐蝕現象，均可歸類為孔蝕作用的一種，如金屬在高速相對運動環境中，形成之孔蝕現象，或歸類為沖蝕 (impingement attack, or corrosion-erosion)；又如金屬在較低速相對運動環境中，形成之孔蝕現象，或歸類為侵蝕性腐蝕 (fretting corrosion)；穴蝕或漩渦腐蝕 (cavitation corrosion) 造成蜂巢狀之孔蝕現象，亦為其中一種。金屬受穴蝕作用腐蝕之情形可由圖 2-2 示意之。

2.2.3 伽凡尼腐蝕 (galvanic corrosion)

不同的兩種金屬或合金，置於電解液中時，還原電位較低的金屬將發生氧化作用，而造成腐蝕；還原電位較高的金屬則受到腐蝕保護。此種腐蝕主要因為金屬間不同的電位差而導致，各種金屬與合金在海水中之化學

活性，可以伽凡尼系列 (galvanic series) 表示之，故稱為伽凡尼腐蝕 (galvanic corrosion)。

2.2.4 間隙腐蝕 (crevice corrosion)

間隙腐蝕主要因為濃度差異電池的產生而引起。若一金屬被分割成兩個區域，此兩個區域具有濃度不同的離子、或溶解之氣體於溶液中，在濃較低的一端，將發生金屬腐蝕作用。由於此種腐蝕現象，通常發生於金屬接合之間隙中，於是稱為間隙腐蝕。金屬受間隙腐蝕作用之情形可由圖 2-3 示意之。

2.2.5 顆粒間腐蝕 (intergranular corrosion)

顆粒間腐蝕 (或侵蝕) 亦屬局部性腐蝕之一，發生於金屬顆粒邊界、性質不一致時，通常造成材料強度 (strength) 及延展性 (ductility) 之損失。通常在有限面積之顆粒邊界 (granular boundary) 為陽極，其他相接觸之大面積之顆粒則為陰極。此型態之侵蝕作用通常迅速、且穿透性嚴重。金屬受顆粒間腐蝕作用破壞之情形可由圖 2-4 示意之。

2.2.6 應力腐蝕破裂 (stress corrosion cracking)

應力腐蝕破裂為，處於腐蝕環境中時，雖然作用於材料上之應力較小，未達破壞應力，但裂縫仍然發生。作用於材料上之應力，在此一形式的腐蝕時，通常為固定，如材料製作過程中產生之殘餘應力 (residual stress)，固定載重下之拉應力 (tensile stress) 等。

2.2.7 疲勞腐蝕 (corrosion fatigue)

疲勞腐蝕有時也歸納為應力腐蝕之一種，其與應力腐蝕之主要區別為，疲勞腐蝕時、作用於材料上之應力為週期性、往覆作用。例如、在海水腐蝕環境中，鋼料若承受一自然頻率為 $N_f = 10 \times 10^7$ 之應力作用時，其破壞應力減少四倍之多。理論上、在非腐蝕環境中，材料受到往覆應力作

用時，有一疲勞應力極限 (fatigue limit, or endurance limit)，當作用應力低於此極限值時，無論週期為何，材料均不至破壞；但若處於腐蝕環境，此一疲勞應力極限 (fatigue limit) 則不再存在。

2.3 鋼筋混凝土之腐蝕作用

由於製成混凝土之水泥中含有鉀(K⁺)、鈉(Na⁺)、鈣(Ca⁺⁺)等離子，使得混凝土為鹼性體 (PH=12.5)，因此鋼筋表面在強鹼環境中生成一鈍態保護膜(passive film)。但另一方面則因二氧化碳與氫氧離子作用，生成碳酸根離子，使得混凝土環境趨向中性化或稱碳酸化作用(carbonation)；而此中性化作用則不利於鋼筋鈍態保護膜(passive film)的產生。其次在海洋環境中因有濃度極高的氯離子存在，一旦侵入混凝土中，則將造成鋼筋之孔蝕作用⁽¹³⁾。一旦鋼筋開始腐蝕後，其腐蝕生成物膨脹而向外擴張，造成結構構件之內應力(應力之大小可超過 2,000psi)，此應力則作用於被覆層混凝土上。而此被覆層混凝土，外有環境外力作用，內有腐蝕生成物膨脹造成之內應力作用，更形加速其破壞。而使得整個混凝土構件外層產生裂縫以及剝落現象。被覆層混凝土破壞加速後，自然鋼筋之保護便降低，鋼筋之腐蝕也更為加速，形成惡性循環，導致最終整個結構體的破壞。

2.4 海垢生物及細菌腐蝕之介紹

海垢生物及細菌對港工構造物所造成之腐蝕，一般認為可能原因為海垢生物排放黏液中所含細菌分解出酸性物質，或海垢生物附著下造成厭氧環境，厭氧菌如硫酸還原菌將硫酸還原為硫化物等酸性物質而造成腐蝕。或者因海垢生物分泌之黏膜附著於金屬表面，造成氧差及濃度差異電池，形成孔蝕作用。然而根據最近的研究中指出^{(14),(15)}：由 Von Wolzogen Kuhr 及 van der Vlugt 所提出之硫酸還原菌的理論，偏向於無氧環境之探討；而實際上若干耗氧菌及微生物，在腐蝕過程中也扮演極重要的角色。因此根

據美國工程師學會⁽¹⁶⁾ (National Association of Corrosion Engineers, NACE International) 將影響金屬腐蝕之菌種歸納為四類：

2.4.1 硫酸還原菌(sulfate-reducing bacteria, SRB)

硫酸還原菌為厭氧性細菌，需要在無氧狀態下進行繁殖。一般有關細菌腐蝕的研究中指出，其可造成碳鋼的孔蝕，並產生黑色硫化鐵的產物。其主要的機理為硫酸還原菌利用硫酸鹽(sulfate)，作為最終的電子接受者。進而產生大量的硫化物(sulfide)，此硫化物則將金屬陽極去極化產生硫化鐵(iron sulfide)沈積在陽極表面。在陽極去極化的過程中，陰極表面產生的氫氣被硫化還原菌消耗，加速陰極的去極化而導致金屬腐蝕。

在含有硫酸還原菌的環境中，碳鋼與周圍環境的電化學反應式為：

2.4.2 黏稠性細菌膜生成菌(slime-forming bacteria)

凡是細菌細胞具有黏稠性者，一般皆可歸納為此類菌種。此類細菌可產生黏稠性的細胞膜，而且有好氧的特性，在金屬腐蝕過程中，常會形成氧差和濃度差異電池。NACE 的報告中指出、此類細菌除可能造成孔蝕問題之外，在細菌膜與金屬界面間，亦能產生無氧環境，是合硫化還原菌之生存，造成混合性的細菌腐蝕。

2.4.3 鐵氧化菌(iron-oxidizing bacteria)

鐵氧化菌為好氧性菌種，但仍可在含氧量極低的環境中分裂(<0.5 ppm)，其與金屬腐蝕的關係為，鐵氧化菌能將二價的鐵離子氧化為三價的鐵離子：

沈積在金屬表面，形成穩定的被覆層。此被覆層與黏稠性細菌膜混合時，可構成氧差電池，並產生無氧環境而有利厭氧菌的繁殖。

2.4.4 其他藻類、蕈類及海洋垢生物

藻類和蕈類進行光合作用和新陳代謝時，間接提供其他好氧與厭氧性細菌生存的環境，使金屬局部孔蝕易於發生。至於海洋垢生物與其衍生細菌之關係；如不同海洋垢生物所產生之菌種其差別性為何？各不同菌種間其對金屬腐蝕之影響為何？或者僅就各不同海垢生物、新陳代謝所造成之腐蝕環境，整體性之影響為何？以上各個問題由於其複雜性及多樣性，到目前為止甚少具體且完整的報告可資參考。再加上海洋環境之影響具有特殊的區域性，廣泛且系列性的探討實屬必要。

2.5 台灣各港區之海氣象資料

港工結構暴露在海洋環境下，港區及其附近地區之大氣狀態、海象條件，如：溫度變化、濕度交替、潮位、風浪條件、空氣中除濕氣以外之腐蝕因子等，對於港工結構物的腐蝕都會造成影響。因此在本節中將針對台灣地區之風速、風向，溫度、雨量變化，相對濕度，潮位變化作一介紹^{(17),(18)}。

2.5.1 風速及風向分佈

根據中央氣象局之資料，台灣各大港區之風速、風向變化可以由風玫瑰圖表示之。以十年之風速及風向資料為例，基隆港主要吹的為東北風，佔全年 20% 強，其次為北風，風速則有接近三分之一為 4-6 級。台中港

區則以北風為主，約佔全年風向 30% 左右，風速則大部分為 1-3 級。高雄港區則較分散，其範圍從西北西至東北東風，約佔全年風向 60% 以上，風速則大部分為 1-3 級，4-6 級風速則出現於偏向西北風時。花蓮則以東北風及西南風為主，約佔全年風向 60% 左右，風速則大部分為 1-3 級，4-6 級風速則出現於西南風時。蘇澳港的風速與風向分佈則與花蓮港類似，但東北風較為偏東、西南風則較為偏西，風速則大部分為 1-3 級。

2.5.2 溫度及雨量

台灣各大港區之溫度及雨量變化及分佈，受到台灣地區整體氣候及地形的影響，大體來說台灣的氣候分佈以台中為分界點，分為南北兩種形式。因此、五大港區中除了高雄港有較明顯的差異之外，其餘四個港區的溫度變化及分佈的情形可說大同小異。一年四季中冬季溫度最低，其中基隆、蘇澳、台中各港區可低達攝氏十六度左右；而花蓮港區約為攝氏十八度，高雄港區則可達到攝氏十九度多。夏季月均溫較高，各港區均可高達攝氏二十八度，不同的在於，高雄港區從五月後直到接近十月，均維持攝氏二十六度以上，而且除夏季以外、比起其他港區高雄港月均溫均高約二至三度。各大港區之平均月溫度變化情形可參考圖 2-5。

各大港區之雨量變化一如溫度變化，也受到台灣地區整體氣候及地形的影響。雨量較多則較潮濕，較利於腐蝕之發生。各大港區之平均雨量變化如圖 2-6，可看出在秋、冬兩季以基隆港最高，花蓮與蘇澳次之，春季亦以基隆港較高。至於夏季為颱風季節，中南部雨量較為豐沛，因此高雄及台中則佔較大雨量。不過近兩三年來，由於全球性氣候變遷之影響，中南部地區一直有雨量不足的現象，因此氣候的影響有較大的不穩定因素。

2.5.3 相對濕度分佈

相對濕度對於腐蝕亦是重要的影響因素之一，尤其是對於鋼筋混凝土

土，乾濕的差異、對混凝土尺度相關的特性 (dimensional properties) 將造成影響。各大港區的濕度變化，則與各港區之雨量變化及附近地形息息相關。台灣各大港區中，以蘇澳及基隆港之濕度變化最大，尤其蘇澳港年平均相對濕度值達 85%。而實際上、台灣各大港區年平均相對濕度值均偏高，一般均高達 75% 以上。台灣各大港區年平均相對濕度變化情形可參考圖 2-7。

2.5.4 潮位變化

台灣各大港口之潮位變化，以台中港變化最大。根據各港口天文潮統計資料，台中港的年平均高潮位接近 5 公尺，年平均低潮位約 0.8 公尺，潮差則接近 4 公尺。花蓮港及蘇澳港的潮差類似，約為 1 公尺，基隆港潮差則較小，約為 0.5 公尺。高雄港的潮差則接近 0.7 公尺。

2.5.5 酸雨

台灣各大都會區由於工廠林立，汽機車輛成長快速，二氧化碳排放量也增大，因此降雨中含較低的 pH 值，變成全台灣普遍的一種現象。根據以往作過酸雨相關的調查報告中⁽¹⁹⁾指出，台北及高雄都會區降雨中之 pH 值最低。若以季節而言、在夏季時降雨中含較低 pH 值的現象最容易發生。圖 2-8 中表示各大港區在一年四季中酸雨之 pH 值濃度分佈圖。

2.6 台灣各港區之水質狀況

對於港工結構物腐蝕的影響因子中，除了港區及其附近地區之大氣狀態、海象條件之外；海水水質之影響更不能忽略，其中如 pH 值、氯離子含量、硫酸根離子含量、溶氧量、水溫變化，以及其他可能影響港工結構物腐蝕的污染物質。以下就港研所於 79 至 80 年間，在各港區所做水質調查之結果作一概述⁽³⁾。

2.6.1 pH 值

台灣各大港區海水 pH 值均相當接近，約介於 8.0 至 8.2 之間。即使如高雄港區部分碼頭，因靠近台電大林埔火力發電廠，受到電廠排水影響，港區水質之 pH 值稍低，且仍然接近 8.0。各大港區海水 pH 值較詳細情形可參考圖 2-9。

2.6.2 溶氧量

海水中之溶氧量除了對腐蝕過程產生影響之外，亦將影響海生物之生存，而溶氧量大小又與海洋環境之污染關係密切。台灣各大港區中海水溶氧量，以東部海域之花蓮及蘇澳港較高，其中花蓮高達約 5.8 mg/l，而又以高雄港最低，其溶氧量值為 2.0 mg/l。其可能原因為高雄港區附近有左營、小港、林園等工業區，中洲污水排放管，高屏溪，東港溪沿岸工廠養豬戶廢水排放等等，對港區水質造成嚴重影響，各大港區海水溶氧量可參考圖 2-10。

2.6.3 平均水溫

台灣各港區海水水溫，除了有南北區域性差別之外，主要受到季節性的影響。全年港區海水月均溫變化，基隆港從冬季最低攝氏十七度，到夏季最高約二十七度，台中港從冬季最低攝氏十八度，到夏季最高約攝氏二十九度多。花蓮港及蘇澳港港區水溫溫度變化則較為緩和，從冬季最低約攝氏二十二度，到夏季最高約攝氏二十六度多。高雄港水域溫度變化，從冬季最低攝氏二十四度，到夏季最高約攝氏三十度多。各港區海水水溫變化情形依四季分佈，可參考圖 2-11。

2.6.4 氯離子含量

港區海水中氯離子含量之高低，對於鋼筋混凝土構造之港工結構物，將影響其混凝土被覆層之耐久性，進而造成內部鋼筋之腐蝕。而一般海

水中氯離子含量均高，台灣各港區中亦不例外，其氯離子含量變化值約介於 17,000 ppm 到 20,000 ppm 之間。

2.6.5 硫酸根離子含量

硫酸根離子存在於海水中，對於鋼筋混凝土、以及部分細菌形成之腐蝕均有影響。在台灣各港口中，硫酸根離子於海水中的含量大致類似，介於 2,200 ppm 至 2,600 ppm 之間。

2.6.6 其他污染物質

各港區海域水質，除了以上所介紹與物理、或無機化學性質相關者之外，有機化學相關物質，對於海垢生物影響，更不能忽略，其中如大腸菌、礦物性油脂、酚類等。如以最近公佈之調查報告中⁽²⁰⁾(高屏溪東港溪口及南灣附近海域海水水質監測計劃 83 年 9 月至 84 年 6 月)顯示，高雄港附近海域受到礦物性油脂及酚類之污染甚為嚴重。因此在高雄港區進行港工構材海洋附生物之調查，更具挑戰性及重要性。

2.7 台灣各港區之海生物以及研究概況

海生物(fouling organism)附著是所有海洋工程面臨的重要問題之一，在海洋環境中任何固體物質均會被海生物所附著，而海洋工程的進行提供許多海生物可附著的底質，物體浸在海水中經由物理、化學及生物上的各種不同因子作用後，附著於底質形成複雜的海生物層。海洋生物附著會造成結構物之局部腐蝕及荷重增加。

一般最為常見的海生物有藤壺、管蟲、苔蘚蟲、海鞘及海葵等，這些著生性的生物都具有浮游期幼生，幼生受到水流的帶動散播後，著生於新的環境中。海生物的繁殖受海水深度、溫度、光度及滋養物影響，也因季節及潮汐變化而異，幼生的著生(settlement)或者是迴流(recruitment)在族群結構上扮演著重要的角色^{(22),(23),(24)}(Keough 1984, Roughgarden et al.

1985, Menge & Sutherland 1987) , 而不同種間對底質的競爭及遭掠食者的掠奪, 同樣也是影響族群結構的重要因素 (Connell 1985, Fairweather 1988) 。

幼生在浮游期間需要一些適當的誘引 (inducer) 才會著生, 這些誘引包括水流速度、底質表面的輪廓 (Sebens 1983a, Wethey 1986, Pawlik et al. 1991) 、光照及化學誘因 (Morse 1991, Hadfield & Pennington 1990) , 如果缺乏相關的誘引, 幼生則可能會延後著生 (Jensen & Morse 1984, Highsmith & Emlet 1986, Coon et al. 1990a) 。許多幼生需直接接觸誘引物質才會著生 (Morse & Morse 1984, Pawlik 1986, Raimondi 1988) , 水流可以協助幼生靠近底質接觸到誘引物質觸發其著生; 此外水流的快慢也會影響幼生著生, 多毛類 *Phragmatopoma lapidosa* 的幼生在水流緩慢時會浮游於水體中, 當水流快速時幼生則會落到底質上 (Pawlik et al. 1991) ; 藤壺的幼生則對於附著面的輪廓會有選擇性 (Hannan 1984, Wethey 1986,) 。許多誘引幼生著生的化學物質是從幼生著生後的底質上所發現的, 這些物質有三個主要的來源, (1) 同種個體 (Highsmith 1982, Burke 1984, Jensen & Morse 1984, Pawlik 1986) 。浮游幼生受到已著生成體釋放的誘引物質吸引, 這種機制不僅能增加釋放於水中的配子受精的機率, 也是一中有效的防禦機制 (Bernstein et al. 1981, Pawlik 1986) 。(2) 微生物層 (Maki et al. 1989, Bonar et al. 1990, Pearce & Scheibling 1991) 。主要的有矽藻、細菌等。(3) 食物 (Barlow 1990, Hadfield & Pennington 1990) 。

不同的海生物其幼生的著生特性不盡相同, 了解各種海生物的著生特性及幼生出現的時間, 有助於海洋工程進行中減少海垢生物附生; 而對於長久的港灣結構, 在設計上也可以針對該海域海生物的特性而有不同的措施。 在台灣沿岸港口曾經進行過的海生物研究不多, 以海軍海洋測量局 1981 年在三個港口⁽⁵⁾ (左營、高雄、基隆) 的研究為例, 利用不同附苗

板（包含不同防垢漆），在不同季節的著苗種類、數量，以及短期生長有了初步資料。根據上述報告主要的附著生物為多毛類、藤壺、牡蠣、苔蘚蟲。在這些附著生物中附苗的季節並非都是一致的，例如：旋管蟲（*Spirorbis* sp.）之主要附苗季節在夏季，半個月的附著數量即可達 800ind./25cm²，一個月則可附著多達 1600ind./25cm²，秋季著生數量降低，均在 100ind./25cm² 以下，冬季為附苗最低潮，其附苗數量幾乎可以忽略，僅有零星的分佈。但多毛類中的管蟲（*Hydroides norvegica*）主要附苗季節在冬季。此外旋管蟲的著苗分佈在密度較高時與逢機分佈有顯著差異，傾向於均勻分佈（海軍測量局 1981）。在採樣板之兩面，附著生物之數量亦有顯著差異，向陽面之藻類附著較多，生長較快，且管蟲之生長及附著量亦較陰面為快且多；旋管蟲則在陰面之著生數量較多。附著生物之乾重受管蟲及藻類之數量左右，均為向陽面較重，相差可達 70 倍（11.28~2.27）。季節季變化，則在秋季達一次高峰（0.65g/25cm²），冬季有一最高峰，重達 2.4 公克。

2.8 各種腐蝕防治之對策

港工結構材料之防蝕方法，一般而言包括有電氣防蝕工法，塗覆裝工法，銹蝕餘裕法等，若針對海生物附著之防蝕方法則有塗覆裝工法，銹蝕餘裕法以及毒性物質殺菌法等。若構材為混凝土材料時，有耐蝕混凝土，或使用添加劑（摻料）的方式處理。各方法之間、何者可行？何者具有較大爭議性？若僅針對港工結構物，哪一種方法較適合？這些議題都值得探討。因此、下面就上面所提各工法作較完整的介紹：

2.8.1 鋼構材料與電化學腐蝕之防治對策

若港工結構物為鋼構材料組成時，一般的防蝕方法包括有電氣防蝕工法、塗覆裝工法、銹蝕餘裕法等。其中又以電氣防蝕工法中之犧牲陽極法，使用最為普及。犧牲陽極法主要在易於鏽損的金屬上，加上適當的、腐蝕

電位較高(或還原電位較低)的金屬塊，此金屬塊則替代原構材上之金屬，失去電子為氧化作用，而為犧牲之陽極；而被替代的、原構材上之金屬得以被保護，不易於氧化鏽損。電氣防蝕工法若使用於非浸漬於液體中之金屬物質，則只能局部性發揮作用，對於體積龐大的海洋或港工結構物，在使用上對於犧牲陽極之設計及監測必須更加謹慎。在國內則多有採用塗覆裝工法，來加以保護。其中有使用防鏽漆者，或混凝土材料者；如花蓮港即使用混凝土材料，塗覆於裸露於水面之鋼構材料表面。其目的在於隔絕鋼構材料、與溼氣和空氣的相互作用而不至腐蝕。一般塗覆裝工法之保固年限較短，檢查及重複施工的頻率較高。其中若使用混凝土材料塗覆時，對於其內保護材料之腐蝕現象，在檢視時須格外慎重。至於鏽蝕餘裕法，則是在工程設計時，即預先將未來一定時間內，構材可能的鏽蝕情況，事先加以考慮，並預先將構材尺寸加大來設計。若使用鏽蝕餘裕法時，由於設計時構材尺寸加大，將增加整體結構的重量以及慣性作用力，尤其在使用年限、及鏽蝕速率評估時，更須格外慎重。當然除了個別工法之外，複合式將以上介紹各工法一起應用，亦為可行。

2.8.2 鋼筋混凝土腐蝕之防治對策

鋼筋混凝土腐蝕的防治，可以從兩方面來加以考量：

(一) 混凝土品質的改善，尤其是對於混凝土的水密性(water resistancy)及耐久性 (durability)。鋼筋於混凝土中發生腐蝕，主要因為外部混凝土保護層未充分發揮效用，以致於氯離子、水及空氣能滲透至保護層內，而造成鋼筋腐蝕。改善混凝土的水密性(water resistancy)及耐久性，首先、在混凝土設計時，除了強度、工作度的考量之外，可適度添加矽灰、或飛灰來增加混凝土的水密性；若欲改善工作度時，儘量使用減水劑以替代增加用水量；骨料的級配務必均勻，細骨料應小於 0.3 mm。其次則在於施工方法的改善及施工品質之控制，如均勻拌和與充分夯實、健全施工程序、施

工接縫切實密合、水化熱之控制等，均有助於混凝土品質的改善。

(二) 鋼筋本身的防蝕措施，為避免一旦腐蝕因子侵入時，造成鋼筋腐蝕，其措施上有：鋼筋鈍態保護膜、鋼筋外表盡量光滑、混凝土中添加防蝕劑等方法。其中若使用腐蝕抑制劑 (corrosion inhibitors) 拌和於混凝土中，對於內部鋼筋之銹蝕，可能產生保護作用。另外、在混凝土與鋼筋接觸層間，增加其厚度亦為可行方法。

2.8.3 海生物及細菌腐蝕之防治對策

海生物的附著作用，對構材造成腐蝕的影響是雙方面的，在力學分析上討論時，除了腐蝕造成斷面積、強度降低之外，也將使得荷重及慣性作用力增大，以致整體結構之安全因子亦相對降低，對耐久性、安全性有負面影響。因此在針對海生物及細菌腐蝕的防治上，除了前面所提的防治方法之外，另外尚有包括細菌腐蝕的監測、腐蝕的控制等。而在腐蝕的控制上⁽²¹⁾如使用殺菌劑 (biocides)、細菌膜處理劑 (biodispersants)、腐蝕抑制劑 (corrosion inhibitors)、沈積物控制劑 (deposit control agents) 等，例如在船舶外殼塗以有機錫、或無機錫以起殺菌效果，或以氯氣殺菌等。然而港工構材所處環境為一開放海港，使用有毒物質來殺菌，一則影響環境生態，二則效果可能有限，並非理想方法。因此在針對海生物及細菌腐蝕從事防治工作，仍具有相當大的挑戰性，最好能依結構組成材料作相對思考。

圖2-1 異物堆積造成氧濃差電池現象

圖2-2 氧濃差電池造成水線腐蝕現象

圖2-3孔蝕作用造成之金屬腐蝕

圖2-4金屬晶粒間沿晶間侵蝕破壞情形

圖2-5台灣各大港區四季溫度變化情形

圖2-6台灣各大港區四季雨量變化情形

圖2-7台灣各大港區四季溼度變化情形

圖2-8台灣各大港區四季酸雨pH值變化情形

圖2-9台灣各大港區四季海水pH值變化情形

圖2-10台灣各大港區四季海水溶氧量變化情形

圖2-11台灣各大港區四季海水水溫變化情形

第三章 研究方法與實驗過程

因目前國內從事相關性之研究甚少，除了港研所於基隆港區正進行中之計劃外，其他如中油公司委託工研院所作之研究，則與港工材料有所區分，故資料蒐集不甚容易。

3.1 現場施放腐蝕試驗

在本工作項目中完成試片決定、試片架之設計，試片架之安放工作、以及各階段分批取樣，今分述如下：

3.1.1 試片及試片架之設計

- (1) 試片採用傳統港工使用之軋鋼材質，及混凝土材料為主。各構材除了原材料之外，並各有一組經適當防蝕處理作為比對。針對港工使用之軋鋼材質 SS41 (ASTM A36)，則以陰極防蝕工法處理（加裝適當鋁塊為犧牲陽極），並與未處理之對照組作比對。至於混凝土材料製成之試片則添加適量飛灰(配比一砂：水：水泥：飛灰=2.47：0.5：1：0.28)為混合劑，考慮其增進水密性所能達成之耐蝕效果，並與未處理之對照組(配比一砂：水：水泥=2.75：0.5：1)作比對。
- (2) 試片之大小，為適合海中附生物之附著，面積太小將不具代表性。目前軋鋼材質及混凝土材料試片大小均為 20cm×20cm，厚度則分別為 1cm 及 3cm。
- (3) 試片架之設計為配合當地港工結構之條件，設計為夾具型式，其中須考慮者如穩定性，試片置放，及取樣之易否等。現試片架的型式設計為三層，每層各兩片組合板，上置試片 42 片，相互組合於棧橋式碼頭之混凝土樁上。

3.1.2 現場施放地點調查及試片架安裝

試片架之安裝、經於高雄港區實地堪查，並參照碼頭原設計圖，如圖 3-1 為典型之棧橋式碼頭，選定北港區船隻進出較不妨礙之四座碼頭為安裝地點。分別為#10（十號碼頭）、#14（十四號碼頭）、#33（三十三號碼頭）及#51（五十一號碼頭），其位置如圖 3-2 所標示。此四座碼頭除了共通為棧橋式碼頭之外，亦各有特點。如#10 為各種散裝貨輪停靠最為頻繁者；#14 則正位於愛河出海口之交接處，其由愛河帶入之污染源為造成港區污染之重要原因；#33 則位於高雄港加工出口區內側，愛河出海口左側，屬於較封閉的位置；#51 則位於高雄港加工出口區外側，與#33 比較、屬於較開放區域，停靠者亦散裝貨輪為主。試片架安裝時則以吊車配合潛水人員施工而順利完成。

除此之外，試片於組裝於試片架之前，則必須完成試片之磨光、浸漬、稱重、腐蝕電位測量及基本性質實驗。SS41（ASTM A36）結構用軋鋼依美國 ASTM 標準須使用 ASTM G17.7.2 之浸漬程序處理。各試片在安裝於試片架之前之基本性質如表 3-1 所示。

施工之同時，並由海洋生物專門之潛水人員，至置放處先做海生物之初步採集及分析，初步發現其海生物附著種類與基隆港有所不同。在高雄港區以水肺潛水方式，調查#31（三十一號碼頭）及#51 鋼板樁之海生物，發現這些鋼板樁表面附著生物附著約 1~3cm 厚；且有大量的泥砂覆蓋其上；主要種類為藤壺（*Balanus amphitrite*）、紫孔雀蛤（*Sepeifer virgatus*）、多毛類、海鞘、苔蘚蟲。從#31 不同水深之初步觀察，發現有明顯的差別，由淺到深主要的生物分別為藤壺、紫孔雀蛤、多毛類。

3.1.3 現場浸漬試片（試體）定期採樣分析

在第四年度計畫中，每六個月一次至現場將試片架取出，海生組至現

場作樣品收集、拍照等配合工作，材料組則於現場同時進行腐蝕電位測量，並將海生物附著之試片一同攜至實驗室作進一步分析。

(1) 海生物樣品分析

本研究於民國 85 年 1 月 10 日，在高雄港之#10、#14、#33、#51 擺放試架，每處有三個深度。每個試架有四種不同材質或處理，分別為軋鋼材質試片以陰極防蝕工法處理（加裝上適當鋁塊為犧牲陽極，代號為 SS/CP）和未加犧牲陽極處理之對照組（代號為 SS）、添加適量飛灰為混合劑之混凝土材料試片（代號為 HP）和未飛灰處理之對照組（代號為 CM）。施工之同時，以水肺潛水方式至置放處先做海生物之初步採集及分析。

於民國 85 年 3 月取出第一批試片，5 月取出第二批試片，8 月取出第三批試片，11 月取出第四批試片，86 年 2 月取出第五批試片，86 年 5 月取出第六批試片，86 年 11 月取出第七批試片，87 年 5 月取出第八批試片，87 年 11 月取出第九批試片，88 年 4 月取出第十批試片，浸泡時間分別為 2 個月、4 個月、7 個月、10 個月、13 個月、16 個月、22 個月、28 個月、34 個月及 40 個月。試片取出後皆依下列步驟進行採樣工作：

《1》將每個試片分別拍照，以便比較各個試片上附著物覆蓋之面積。

《2》鑑定和計算每個實驗材質表面上的附著生物。除了藤壺只計算試片左上角 25cm² 外，其它皆計算整個試片。

《3》將每個實驗材質表面上的附著生物，以刮刀刮取整個試片。

《4》將括刀括取下的樣品置於電子秤上秤取溼重。後置於 60°C 之定溫烘箱，連續烘乾數天，待其重量穩定後，秤取乾重。

(2) 試片表面腐蝕分析

試片採樣後、試片表面腐蝕分析之處理步驟可分述如下：

《1》採樣時於現場測量各試片之開路電位(腐蝕電位)並拍攝海生物附著

與試片腐蝕之情況。

《2》於實驗室中除去海生物後，依據 NACE Standard TM-01-69 方法，以濃鹽酸 + 50 g/l SnCl₂ + 20 g/l SbCl₃ 溶液，在室溫下浸泡 SS41 碳鋼試片，達到除銹效果，並稱重以量測其重量損失。

《3》鋁犧牲陽極，則利用 70% HNO₃ 溶液，在室溫下浸泡 2-3 分鐘，除去其腐蝕產物後稱重，藉由重量損失來估算其腐蝕速率。

3.2 海生物附著對金屬腐蝕之影響

為瞭解海生物對碳鋼腐蝕之影響，本年度計畫中將 SS41 金屬試片（大小為 20 mm× 20 mm× 0.5 mm，暴露面積為 4 cm²）以試片架固定，浸漬於高雄港#14 碼頭水深 3m 處，浸漬時間自 87 年 12 月 31 日起至今。試驗期間，每隔一段時間分別將三個試片取出，以 DC 直流動電位極化曲線掃瞄（掃瞄速率為 1 mV/sec，掃瞄範圍為開路電位之± 30 mV 之間），與 AC 交流電阻分析（在開路電位下施加之 AC 訊號振幅為 10 mV，頻率範圍自 0.01 Hz 至 1000 Hz）等電化學技術，現場量測各試片的瞬間腐蝕速率；之後，將其中一試片放回試片架再予浸漬，同時再將其他兩個試片表面的腐蝕產物與海生物刮除，以上述 DC 與 AC 電化學方法，再次量測其瞬間腐蝕速率。在實驗室中，亦將一試片浸漬於人造海水中（依據 ASTM D1141-86 配製），配合現場採樣時間，以 DC 及 AC 測量其瞬間腐蝕速率。

3.3 台灣各港區碼頭腐蝕狀況調查資料線上資料庫規劃

由於台灣各港區碼頭的腐蝕狀況調查資料因受限於空間與人力的限制，使得各港區的實際現地調查資料不僅分散各單位，而且包括資料的儲存媒體、格式、傳播方式與更新時間週期等等皆有些許差異，普遍造成各專業人士對此得來不易的現地研究成果利用上的不便，因此為了解決此一

實際應用上的問題，在本計畫中規劃了台灣各港區腐蝕狀況調查資料的線上資料庫系統（以下簡稱本系統），以過去完成之調查成果為範例，希望在後續相關計畫中，持續建檔完成後，能透過網際網路達成下列目的：

- 1.讓遠端使用者能經由網際網路，輕易地利用 WWW 瀏覽軟體取得本系統所提供的各項資訊。
- 2.提供港灣技術研究所港工材料組各項相關資訊與研究現況。
- 3.提供調查資料的遠端線上及時查詢功能，隨時可查詢最新的調查資料。
- 4.提供調查資料的線上及時分析功能與圖表繪製。
- 5.對於各相關問題的線上討論。
- 6.開放服務性質的電子郵件信箱，供遠端使用者來函詢問相關問題。

實際之規劃架構如圖 3-3 及圖 3-4。

3.3.1 系統設計方式與所需軟硬體環境

由於本系統係扮演一資訊提供者的角色，因此為了能夠達成前述目的，在設計上採用 WWW 網頁的表達方式，並結合目前 Microsoft 公司的 Active Server Page 技術來與伺服器主機本身之資料庫系統連結，以達成線上資料庫之功能需求；在此架構之下，本系統僅需單一伺服器主機並搭配所需之相關軟體作業環境即可正常運作，建議之系統電腦硬體配備規格如下：

- 1.Pentium II 300MHz 之中央微處理器。
- 2.64MB 之記憶體。
- 3.6.4GB 硬碟一台。
- 4.3.25" 軟碟機一部。
- 5.光碟機一部。
- 6.15 吋螢幕（800x600 全彩顯示之解析度）。
- 7.10/100 Mbps 網路卡一片。

必需之軟體如下：

1. Microsoft Windows NT Server 4.0 中文版作業系統搭配 Service Pack 4。

3.3.2 功能需求

系統主要主要之功能架構如下圖：

3.3.3 初步規劃之腐蝕調查資料項目

初步規劃線上資料庫系統所提供之資料內容如下所示：

(1) 港區基本資料：

現有規劃項目：

	項目名稱	說明
1	港區代碼	港區代碼
2	港區名稱	港區名稱
3	平均高潮位線	該港區的年平均高潮位線
4	平均低潮位線	該港區的年平均低潮位線
5	港區平面示意圖	港區平面示意圖
6	港區碼頭分布示意圖	港區碼頭分布示意圖
7	附屬文字說明事項	附屬文字說明事項

建議擴充的項目：

	項目名稱	說明
1	主管單位	港區的主管單位
2	負責人(或連絡人)	港區負責人(或連絡人)姓名
3	連絡電話	負責人(或連絡人)的連絡電話
4	完工日期	該港區的完工日期
5	所在地址	港區所在地址

(2) 碼頭基本資料：

現有規劃項目：

	項目名稱	說明
1	所屬港區代碼	碼頭所屬的港區代碼
2	代碼	碼頭在所屬港區內的代碼
3	名稱	碼頭在所屬港區內的名稱
4	設計斷面示意圖	碼頭的設計斷面圖
5	岸樁類別 (A:鋼板樁 B:鋼管樁)	碼頭所使用的岸樁種類
6	附屬文字說明事項	附屬文字說明事項

建議擴充的項目：

	項目名稱	說明
1	使用單位	該碼頭的使用單位名稱
2	負責人(或連絡人)	碼頭負責人(或連絡人)姓名
3	連絡電話	負責人(或連絡人)的連絡電話
4	完工日期	該碼頭的完工日期
5	所在地址	該碼頭所在地址

(3) 鋼管樁

現有規劃項目：

【基本資料】

	項目名稱	說明
1	所屬港口代碼	鋼管樁所屬港口代碼
2	所屬碼頭代碼	鋼管樁所屬碼頭代碼
3	位置代碼	鋼管樁在該碼頭的位置代碼
4	原有厚度	鋼管樁原有厚度
5	斷面示意圖	鋼管樁斷面、尺寸示意圖

【腐蝕調查資料】

	項目名稱	說明
1	所屬港口代碼	資料所屬鋼管樁所在港口代碼
2	所屬碼頭代碼	資料所屬鋼管樁所在碼頭代碼
3	位置代碼	資料所屬鋼管樁的位置代碼
4	調查年份	資料的調查年份
5	量測水深	厚度量測位置的水深
6	A面平均值	鋼管樁A面的平均量測厚度
7	B面平均值	鋼管樁B面的平均量測厚度
8	C面平均值	鋼管樁C面的平均量測厚度
9	D面平均值	鋼管樁D面的平均量測厚度

(4) 鋼板樁

現有規劃項目：

【基本資料】

	項目名稱	說明
1	所屬港口代碼	鋼板樁所屬港口代碼
2	所屬碼頭代碼	鋼板樁所屬碼頭代碼
3	位置代碼	鋼板樁在該碼頭的位置代碼
4	凹面原有厚度	鋼板樁凹面原有厚度
5	側面原有厚度	鋼板樁側面原有厚度
6	凸面原有厚度	鋼板樁凸面原有厚度
7	斷面示意圖	鋼板樁斷面、尺寸示意圖

【腐蝕調查資料】

	項目名稱	說明
1	所屬港口代碼	資料所屬鋼板樁所在港口代碼
2	所屬碼頭代碼	資料所屬鋼板樁所在碼頭代碼
3	位置代碼	資料所屬鋼板樁的位置代碼
4	調查年份	資料的調查年份
5	量測水深	厚度量測位置的水深
6	凹面平均值	鋼板樁凹面的平均量測厚度
7	側面平均值	鋼板樁側面的平均量測厚度
8	凸面平均值	鋼板樁凸面的平均量測厚度

(5)現場照片資料

用途：

	項目名稱	說明
1	所屬港區代碼	照片所屬港區代碼
2	所屬碼頭代碼	照片所屬碼頭代碼
3	所屬基樁代碼	照片所屬基樁代碼
4	照片代碼	照片代碼
5	分類	照片分類
6	群組代碼	照片所屬群組代碼
7	拍照日期	拍照日期
8	照片標題	照片標題
9	照片電腦圖檔	經掃描後的照片電腦圖檔
10	附屬文字說明	照片的文字說明部份

表3-1現地試驗試片重量表(1)

#10 之試體重量表

單位：公克

號碼	第一層				第二層				第三層			
	SS	CM	SS/CP	HP	SS	CM	SS/CP	HP	SS	CM	SS/CP	HP
1	3180	2473	3148/319.3	2890	3180	2522	3172/318.1	2952	3182	2731	3146/322.0	2640
2	3165	2990	3073/316.3	2527	3198	2618	3190/317.2	2593	2711	2595	3178/323.3	2754
3	3179	2374	3192/319.4	2825	3176	2870	2642/315.5	3008	3188	2580	3141/317.1	2604
4	3174	2746	3158/315.3	2761	3172	2847	3178/318.5	2584	3178	2562	3124/317.6	2469
5	3171	2668	3184/315.9	2513	3178	2504	2705/322	2447	3136	2550	3142/317.8	2800
6	3172	2417	3156/330.6	2568	2731	2796	3070/321.1	2753	3108	2440	3162/314.1	2865
7	3160	2800	2703/321.8	2616	3183	2377	3090/320.3	2312	3152	2496	3189/315.7	2367
8	3178	2754	3181/321.7	2814	3160	2175	3134/314.2	2666	3205	2638	3147/312.8	2673
9	3150	2586	3184/322.4	2547	3219	2678	3129/313.6	2511	3158	2624	3157/317.2	2576
10	3165	2725	3158/322.7	3000	3150	2531	3063/308.9	3086	3160	2872	3167/315.4	2647
11	3152	2618	3168/301.7	2498	3181	2657	3170/315.6	2786	3197	2658	3084/328.5	2754
12	3150	3035	3148/315.6	2657	3111	2620	3134/317.3	2700	3186	2741	3144/315.6	2503
13	3179	2852	3128/321.0	2591	3188	2712	3151/318.0	2547	3181	2704	3149/323.0	2744
14	3178	2649	3180/313.2	2587	3169	2790	3188/321.8	3403	2696	3122	3144/310.8	2460
15	3180	2767	3170/324.1	2575	3183	2470	3160/317.8	2658	3188	2600	3146/314.7	2933
16	2721	2702	3183/318.7	3126	3133	2438	3166/328.6	2618	3193	2532	3157/315.7	2477
17	3186	2675	3140/318.1	2535	3202	2592	3147/313.7	2606	3182	2713	3125/315.4	2583
18	3179	2632	3169/336.8	2398	3177	2709	3122/317	2591	3205	2514	3132/315.5	2562
19	3177	2879	3174/309.5	2457	3196	2707	3153/322	2664	3174	2548	3118/316.9	2807
20	3175	2733	3162/324.1	2623	3192	2504	3149/316	2422	3200	2670	3079/316.6	2610

符號說明：

SS：一般鋼材

CM：普通水泥砂漿體

SS/CP：鋼材/陰極防蝕

HP：高性能水泥砂漿體

表3-1現地試驗試片重量表(2)

#14 之試體重量表

單位：公克

號碼	第一層				第二層				第三層			
	SS	CM	SS/CP	HP	SS	CM	SS/CP	HP	SS	CM	SS/CP	HP
1	3114	2674	3176/310.5	2475	3162	2725	3164/311.6	2777	3163	2457	3117/315.2	2730
2	3157	2643	3157/311.2	2415	3122	2846	3065/318.0	2529	3150	2540	3127/314.5	2460
3	3176	2622	3166/326.0	2392	2694	2969	3144/321.6	2681	3100	2563	3084/317.6	2549
4	2682	2673	2689/312.8	2452	3159	2774	3133/314.5	3144	3180	2608	3164/316.5	2770
5	3171	2530	3119/312.0	2454	3155	2562	3149/324.7	2991	3164	2496	3117/318.7	2619
6	2695	2585	3140/312.0	2607	3141	2706	3109/317.6	2624	3171	2700	3100/311.6	2369
7	3162	2474	3123/313.0	2727	3166	2418	3167/309.4	2440	2692	2516	3133/311.0	2436
8	3150	2870	3147/318.0	2407	3161	2416	3101/310.0	2483	3164	2563	3129/318.5	2451
9	3126	2713	3140/318.1	2693	2697	2505	3039/317.7	2490	3199	2487	2702/316.0	2704
10	2678	2705	3140/315.0	2570	3057	2688	3101/316.0	2618	3130	2712	3150/318.0	2717
11	3180	2485	3105/315.0	2789	3167	2902	3164/322.1	2573	3176	2639	3152/319.0	2424
12	3155	2770	3110/321.8	2620	3157	2604	3151/318.2	2466	3161	2440	3170/314.0	2504
13	2706	2750	3107/322.0	2469	2695	2385	3153/315.4	2514	3160	2528	2690/315.0	2973
14	3159	2331	3132/318.8	2439	2699	2600	3143/313.1	2547	3141	2560	3153/312.0	2411
15	3106	2641	3164/319.0	2787	3152	2688	3159/318.5	2762	3174	2633	3150/314.1	2327
16	3169	2620	3127/312.9	2419	2673	2537	2688/316.3	2533	3114	2465	3167/322.0	2676
17	3176	2335	3170/315.0	3016	3054	2563	3163/319.3	2684	3124	2512	3132/318.4	2593
18	3149	2791	3114/320.4	2692	2689	2473	3156/318.0	2431	3154	2613	2678/316.0	2608
19	3140	2724	3145/315.6	2703	3143	2806	3137/315.6	2609	3169	2595	2676/317.2	2918
20	3147	2622	3162/313.0	2812	3066	2692	3035/313.0	2746	3129	2435	3130/314.2	2799

符號說明：

SS：一般鋼材

CM：普通水泥砂漿體

SS/CP：鋼材/陰極防蝕

HP：高性能水泥砂漿體

表3-1現地試驗試片重量表(3)

#33 之試體重量表

單位：公克

號碼	第一層				第二層				第三層			
	SS	CM	SS/CP	HP	SS	CM	SS/CP	HP	SS	CM	SS/CP	HP
1	3222	2551	3175/314.7	2307	3172	2625	3077/322.0	2582	3144	2687	3059/315.4	2902
2	3154	2670	3176/318.5	2477	2717	2372	3108/319.8	2657	3153	2333	3136/315.6	2536
3	3171	2739	3170/325.4	2739	3173	2800	3090/322.7	3165	3106	2566	3201/322.2	2509
4	2730	2934	3112/322.0	2377	3175	2535	3154/323.2	2650	3126	2538	3179/316.1	2516
5	3166	2280	3157/321.0	2854	3165	2613	3128/321.6	2687	3180	2419	3130/326.0	2871
6	3066	2275	3164/317.7	2346	3130	2678	3184/323.2	2664	3142	2539	3169/323.0	2515
7	3122	2764	3061/329.4	2596	3162	2798	3187/315.2	2604	3139	2477	3115/316.2	2810
8	2713	2631	3169/324.4	2574	3178	2669	3170/320.5	2803	3177	2424	3201/323.1	2470
9	3170	2466	3187/316.5	2648	3189	2511	2707/320.0	2527	3209	2791	3127/322.1	2582
10	3150	2641	3162/317.7	2551	3195	2918	3167/322.8	2603	3195	2431	3164/316.8	2611
11	3140	2482	3151/317.5	2783	3167	2327	3115/317.4	2978	3199	2710	3176/320.1	2221
12	2694	2561	3152/316.3	2676	2693	2815	3170/316.8	2968	3186	2634	3088/317.8	3044
13	3153	2747	3165/323.6	2434	3186	2395	3098/315.5	2725	3160	2989	3120/314.7	2671
14	3159	2509	3169/319.6	2852	3129	2532	3160/320.4	2719	3164	2253	3144/316.3	2514
15	3148	2537	3158/322.0	2904	3126	2368	3052/321.5	2543	3152	2405	3119/319.5	2710
16	3177	2639	3135/319.8	2742	3186	2609	3063/319.8	2668	3150	2840	3171/325.8	2560
17	3169	2404	3135/311.4	2417	3136	2540	3149/320.4	2569	3153	2695	3137/321.2	2779
18	2705	2640	3159/314.7	2653	3148	2616	3165/321.1	2771	3179	2726	3154/320.0	2642
19	2697	2761	2699/317.8	2723	3131	2363	3203/316.5	2695	3176	2618	3192/318.9	2428
20	3183	2748	3151/316.2	2562	3149	2803	2694/312.0	2915	3179	2801	3128/322.5	2916

符號說明：

SS：一般鋼材

CM：普通水泥砂漿體

SS/CP：鋼材/陰極防蝕

HP：高性能水泥砂漿體

表3-1現地試驗試片重量表(4)

#51 之試體重量表

單位：公克

號碼	第一層				第二層				第三層			
	SS	CM	SS/CP	HP	SS	CM	SS/CP	HP	SS	CM	SS/CP	HP
1	3175	2484	2695/312.0	2731	2709	2582	2704/316.0	2566	2718	2962	3134/313.2	2450
2	3139	2561	3131/318.1	2445	2691	2577	3176.5/316	2738	3178	2602	3093/320.0	3167
3	3159	2565	3082/312.3	2732	3086	2820	3164/319.0	2617	3187	2718	2697/316.0	2397
4	3181	2483	2712/317.0	3020	3105	2758	3172/317.0	2320	3156	2613	3133/312.0	2642
5	2696	2495	3152/316.0	2659	3164	2622	2699/316.0	2721	3191	2575	3110/317.8	2821
6	3133	2551	3156/316.8	2356	3178	2609	3143/313.0	2196	2703	2506	3176/326.0	2657
7	3170	2613	3134/321.0	2721	2700	2592	3136/316.0	2580	3143	2878	3123/317.0	2558
8	3157	2588	3086/320.1	2453	3170	2673	3134/317.8	2473	3187	2690	3104/314.0	2685
9	3134	2490	3134/318.4	2807	3182	2900	2702/324.0	2767	3175	2805	3101/317.0	2900
10	2739	2483	3192/317.0	287	3200	2852	2698/318.0	2990	3163	2840	3159/315.0	3064
11	3157	2555	3125/317.0	2577	3177	2860	3136/318.0	2520	3170	2533	2713/318.0	2665
12	2697	2601	3158/316.0	2765	3181	2637	2685/323.0	2645	3153	2583	3111/318.0	3152
13	3182	2536	3190/312.0	2973	3170	2958	3177/316.0	2688	3133	2628	3169/318.1	2401
14	2715	2814	3175/313.0	2600	2742	2725	3157/313.0	2540	3182	2544	3163/313.8	3006
15	3165	2528	3182/321.0	2779	3174	2328	3138/315.0	2486	3128	2809	3176/312.0	2463
16	3198	2579	3185/316.0	2703	2720	2785	3184/317.0	2586	3098	2679	2703/313.0	2447
17	3135	2487	3124/318.0	2593	3166	2648	3165/318.0	2314	3125	2783	3173/322.0	2787
18	3138	2473	2700/320.1	2591	3180	2640	3151/313.0	2437	2689	2454	3177/307.0	2564
19	3171	2566	3136/364.0	2503	3178	2710	3129/312.0	2386	2705	2700	3156/321.0	2914
20	3167	2645	3174	2523	3134	2935	2710/317.0	2569	3160	2651	3094/316.0	2784

符號說明：

SS：一般鋼材

CM：普通水泥砂漿體

SS/CP：鋼材/陰極防蝕

HP：高性能水泥砂漿體

圖3-1台灣各港區典型棧橋式碼頭

圖3-2高雄港區試片架現場施放位置圖

圖3-3規劃架構圖

圖3-4線上資料庫系統架構示意圖

第四章 現場施放腐蝕試驗結果分析與討論

對港口固定設施而言，因放置水中時限長，中途不可能上塢維修，長期的生物附著對港工結構物的腐蝕，造成一定程度的影響，應毋庸置疑。但其形成機制、影響層面、以及與時間的關係，則仍是有待探討的課題。至於短期的生物附著變異是否會對長期腐蝕的程度有重大影響仍不清楚。但若確實如此，則對港灣工程施工的季節可能要有所選擇，因為海垢生物的附苗有季節性，不同季節放下的附苗板第一層附上去的生物（直接與表面接觸）會有所不同。不同深度中海洋附著生物常有垂直分層的現象，這是否會造成腐蝕速率的差異，而在港灣設施材質或厚度上需有所調整是值得研究的。棧橋式碼頭的鋼板樁，靠外者受光較強，靠內者則長期處於比較暗的環境中海垢生物的差異應很明顯，但對腐蝕速率是否造成差異有待實際比較。因此，本研究計劃針對高雄港定期採集不同地點、不同深度、不同材料試片之附著生物樣本，攜回實驗室，進行附著生物之歸類鑑定及豐度計量，以了解附著生物之種類差異，與各種附著生物之滋生速度，以期能完整了解高雄港附著生物之種類及其變化。

此部份針對 88 年 4 月高雄港四個碼頭的採樣結果進行討論。在高雄港四個碼頭，取回三個不同深度，四種不同材質的試片各兩片，每個碼頭總共收回八片，依其在水中試架上固定的方向分為向光面及背光面，記錄每片試片上華美盤管蟲、藤壺、二枚貝、纓鰓蟲、牡蠣、海綿與苔蘚蟲的附著密度、生物覆蓋面積、總乾重及總溼重。浸置的時間為 40 個月。再整合 85 年 11 月到 88 年 11 月收回板子上華美盤管蟲的生物量，以便分析華美盤管蟲生物量隨著時間的變化情形。

4.1 附著生物覆蓋面積

4.1.1 華美盤管蟲

結果顯示，不同碼頭間、不同試片材質與不同方向上華美盤管蟲覆蓋面積均有顯著差異 ($p < 0.05$, Kruskal-Wallis test & Mann-Whitney test)。而不同深度覆蓋面積沒有顯著的差異 ($p > 0.05$, Kruskal-Wallis test)。在四個碼頭中，#51 華美盤管蟲覆蓋面積平均值最高，#14 最低。四種試片材質中，經飛灰處理的混凝土試片(HP)上華美盤管蟲覆蓋面積最大，未經防蝕處理鋼軋試片(SS)上覆蓋面積最小。在試片不同面上，向光面的覆蓋面積大於背光面 (表 4-1)。整體看來，覆蓋面積最大值出現在#51 經防蝕處理的鋼軋板(SS/CP)的向光面上；最小值出現在#14 未經防蝕處理鋼軋試片(SS)的背光面上 (圖 4-1)。

4.1.2 藤壺

結果顯示，不同碼頭間與不同深度藤壺的覆蓋面積均有顯著差異 ($p < 0.05$, Kruskal-Wallis test)，而不同試片材質與試片不同方向上藤壺覆蓋面積皆無顯著差異 ($p > 0.05$, Kruskal-Wallis test & Mann-Whitney test)。在#10 藤壺覆蓋面積最高，而#14 在覆蓋面積最小。在三種深度中，6m 處藤壺覆蓋面積最大，而 0m 處最小 (表 4-1)。整體看來，藤壺的覆蓋面積最高值出現在#10 水下 6m 處試片上；最低值出現在#51 水下 3m 處試片上 (圖 4-2)。

4.1.3 二枚貝

比較不同碼頭間、不同深度、不同試片材質與不同方向上二枚貝覆蓋面積之差異。結果顯示，不同碼頭間與不同深度二枚貝的覆蓋面積均有顯著差異 ($p < 0.05$, Kruskal-Wallis test)。不同試片材質或不同方向上，二枚貝覆蓋面積皆無顯著差異 ($p > 0.05$, Kruskal-Wallis test & Mann-Whitney test)。

在#14 二枚貝覆蓋面積最高，而在#51 最低。在水深 0m 處二枚貝覆蓋面積最大，而在 3m 處最小（表 4-1）。整體看來，二枚貝覆蓋面積最高值出現在#14 水深 0m 處，最低值出現在#51 水深 3m 處（圖 4-3）。

4.1.4 纓鰓蟲

比較不同碼頭間、不同深度、不同試片材質與不同方向上纓鰓蟲覆蓋面積之差異。結果顯示，不同碼頭間纓鰓蟲的覆蓋面積有顯著差異（ $p < 0.05$, Kruskal-Wallis test）。不同深度、不同試片材質與不同方向上，纓鰓蟲覆蓋面積皆無顯著差異（ $p > 0.05$, Kruskal-Wallis test & Mann-Whitney test）（表 4-1）。四個碼頭中，纓鰓蟲覆蓋面積最高值出現在#14，最低值出現在#33。（圖 4-4）。

4.1.5 牡蠣

比較不同碼頭間、不同深度、不同試片材質與不同方向上牡蠣覆蓋面積之差異。結果顯示，不同碼頭間與不同水深牡蠣的覆蓋面積有顯著差異（ $p < 0.05$, Kruskal-Wallis test）。不同材質與不同方向上，牡蠣覆蓋面積皆無顯著差異（ $p > 0.05$, Kruskal-Wallis test & Mann-Whitney test）（表 4-1）。有些碼頭某些水深沒有任何牡蠣附著，因此覆蓋面積為 0。覆蓋面積最高值出現在#10 水深 6m 處（圖 4-5）。

4.1.6 海綿

比較不同碼頭間、不同深度、不同試片材質與不同方向上海綿覆蓋面積之差異。結果顯示，不同碼頭間海綿的覆蓋面積有顯著差異（ $p < 0.05$, Kruskal-Wallis test），而不同試片材質、不同深度與不同方向，海綿覆蓋面積皆無顯著差異（ $p > 0.05$, Kruskal-Wallis test & Mann-Whitney test）（表 4-1）。海綿覆蓋面積最大值出現在#33，而最小值出現在#14（圖 4-6）。

4.1.7 苔蘚蟲

比較不同碼頭間、不同深度、不同試片材質與不同方向上苔蘚蟲覆蓋

面積之差異。結果顯示，不同水深苔蘚蟲的覆蓋面積有顯著差異 ($p < 0.05$, Kruskal-Wallis test)。不同碼頭間、不同材質與不同方向上，苔蘚蟲覆蓋面積皆無顯著差異 ($p > 0.05$, Kruskal-Wallis test & Mann-Whitney test) (表 4-1)。在水深 6m 處苔蘚蟲覆蓋面積最高，在 0m 處最低 (圖 4-7)。

對大多數的附著生物而言，試片浸置 40 個月後，不同材質上附著生物其覆蓋面積的差異皆會降低，因此不同材質不會影響附著生物的覆蓋面積。覆蓋面積的差異主要是發生在不同碼頭與不同水深間。

4.2 附著密度

4.2.1 華美盤管蟲

比較不同碼頭間、不同深度、不同試片材質與不同方向上華美盤管蟲附著密度之差異。結果顯示，不同碼頭間、不同深度、不同試片材質與不同方向上華美盤管蟲附著密度均有顯著差異 ($p < 0.05$, Kruskal-Wallis test & Mann-Whitney test)。在四個碼頭中，#51 華美盤管蟲附著密度平均值最高，而 #14 最低。三種深度中，水深 0m 處華美盤管蟲附著密度最高，而 6m 處最低。四種試片材質中，經飛灰處理的混凝土試片 (HP) 上華美盤管蟲附著密度最大，而未經防蝕處理鋼軋試片 (SS) 上附著密度最小。在試片不同面上，向光面的附著密度大於背光面 (表 4-2)。在 #10 華美盤管蟲附著密度的最高值出現在水深 0m 處經防蝕處理的鋼軋板 (SS/CP) 的向光面上；最低值出現在水深 6m 處未經飛灰處理的混凝土板上試片 (CM) 的背光面上 (圖 4-8)。在 #14 華美盤管蟲附著密度的最高值出現在水深 0m 處未經飛灰處理的混凝土板試片 (CM) 的向光面上；最低值出現在水深 3m 處未經防蝕處理鋼軋試片 (SS) 的背光面上 (圖 4-9)。在 #33 華美盤管蟲附著密度的最高值出現在水深 6m 處經防蝕處理的鋼軋板 (SS/CP) 的向光面上；最低值出現在水深 3m 處經防蝕處理的鋼軋板 (SS/CP) 的背光面上 (圖 4-10)。在 #51 華美盤

管蟲附著密度的最高值出現在水深 0m 處經防蝕處理鋼軋板(SS/CP)的向光面上；最低值出現在水深 3m 處未經防蝕處理鋼軋試片(SS)的背光面上(圖 4-11)。

4.2.2 藤壺

比較不同碼頭間、不同深度、不同試片材質與不同方向上藤壺附著密度之差異。結果顯示，不同碼頭間與不同深度藤壺的附著密度均有顯著差異 ($p < 0.05$, Kruskal-Wallis test)。不同試片材質與不同方向藤壺附著密度皆無顯著差異 ($p > 0.05$, Kruskal-Wallis test & Mann-Whitney test)。在#10 藤壺的附著密度最高，而#14 最低。水深 0m 處藤壺附著密度最高，而 3m 處最低(表 4-2)。整體來看，藤壺附著密度最高值出現在#51 水深 0m 處，最低值出現在#51 水深 3m 處(圖 4-12)。

4.2.3 二枚貝

比較不同碼頭間、不同深度、不同試片材質與不同方向上二枚貝附著密度之差異。結果顯示，不同碼頭間與不同深度二枚貝的附著密度均有顯著差異 ($p < 0.05$, Kruskal-Wallis test)。不同試片材質與不同方向上，二枚貝附著密度皆無顯著差異 ($p > 0.05$, Kruskal-Wallis test & Mann-Whitney test)。在#14 有較高的附苗密度，而在#51 附苗密度最低。在水深 0m 處附苗密度最高，而 6m 處最低(表 4-2)。整體看來，有些碼頭某些深度上，沒有任何二枚貝附著，因此附著密度為 0，而二枚貝最高附苗密度出現在#14 水深 0m 處(圖 4-13)。

4.2.4 纓鰓蟲

比較不同碼頭間、不同深度、不同試片與不同方向上纓鰓蟲附著密度之差異。結果顯示，不同深度與不同方向上纓鰓蟲的附著密度均有顯著差異 ($p < 0.05$, Kruskal-Wallis test & Mann-Whitney test)。不同碼頭與不同試片材質纓鰓蟲附著密度無顯著差異 ($p > 0.05$, Kruskal-Wallis test)。在水深 6m

處附苗密度最高，而 3m 處最低。向光面纓鰓蟲附著密度大於背光面。整體來看，纓鰓蟲附著密度最高值出現在水深 6m 處試片向光面上，最小值出現在水深 0m 處試片背光面上（圖 4-14）。

4.2.5 牡蠣

比較不同碼頭間、不同深度、不同試片與不同方向上牡蠣附著密度之差異。結果顯示，不同碼頭間與不同深度牡蠣的附著密度均有顯著差異 ($p < 0.05$, Kruskal-Wallis test)。不同試片材質與不同方向上，牡蠣附著密度皆無顯著差異 ($p > 0.05$, Kruskal-Wallis test & Mann-Whitney test)。在四個碼頭間，#10 附苗密度最高，#14 與#51 最低。在水深 6m 處附苗密度最高，而在 3m 處最低（表 4-2）。整體來看，有些碼頭不同深度，沒有任何牡蠣附著，因此附著密度為 0。牡蠣的附著密度最高值出現在#10 水下 6m 處（圖 4-15）。

4.2.6 海綿

比較不同碼頭間、不同深度、不同試片材質與不同方向上海綿附著密度之差異。結果顯示，不同碼頭間與不同試片材質上，海綿的附著密度均有顯著差異 ($p < 0.05$, Kruskal-Wallis test)。不同深度與試片不同方向上，海綿附著密度皆無顯著差異 ($p > 0.05$, Kruskal-Wallis test & Mann-Whitney test)。#10 附苗密度最高，而#14 最低。在四種試片材質上，最高附苗密度出現在經飛灰處理的混凝土板試片(HP)上，而最低值出現在未經防蝕處理鋼軋試片(SS)上（表 4-2）。整體來看，有些碼頭不同試片材質上沒有任何海綿附著，因此附著密度為 0。海綿的附著密度最高值出現在#10 經防蝕處理鋼軋試片(SS/CP)上（圖 4-16）。

4.2.7 苔蘚蟲

比較不同碼頭間、不同深度、不同試片材質與不同方向上苔蘚蟲附著密度之差異。結果顯示，不同碼頭間與不同深度，苔蘚蟲的附著密度均有

顯著差異 ($p < 0.05$, Kruskal-Wallis test)。不同試片材質與試片不同方向上，苔蘚蟲附著密度皆無顯著差異 ($p > 0.05$, Kruskal-Wallis test & Mann-Whitney test)。在#10 苔蘚蟲附著密度最高，而在#14 附著密度最低。在水深 6m 處附著密度最高，而在 3m 處最低。試片向光面上的附著密度大於背光面 (表 4-2)。整體來看，有些碼頭某些水深下試片上沒有任何苔蘚蟲附著，附著密度為 0。附著密度最高值出現在#10 水深 6m 處試片上 (圖 4-17)。

對大多數的附著生物而言，試片浸置 40 個月後，不同材質上附著生物其附著密度的差異皆會降低，因此不同材質不會影響附著生物的附著密度。附著密度的差異主要是發生在不同碼頭與不同水深間。

4.3 附著生物的總溼重與總乾重

將 88 年 5 月採回的試片 (浸置 40 個月) 上，附著生物總乾重做分析。結果顯示不同碼頭間、不同深度、不同試片材質與不同方向上，附著生物的總乾重皆有顯著差異 ($p < 0.05$, Kruskal-Wallis test & Mann-Whitney test)。四個碼頭中，#10 的總乾重最高，而#33 的總乾重最低。在水深 6m 處總乾重最高，而最低值在 3m 處。四種試片材質中，總乾重最高值出現在未經防蝕處理鋼軋試片 (SS)，最低值出現在經防蝕處理的鋼軋板 (SS/CP) 試片上。向光面上附著生物總乾重大於背光面 (表 4-3)。在#10 附著生物總乾重最高值出現在水深 6m 處未經防蝕處理鋼軋試片 (SS) 向光面上，而最低值出現在水深 3m 經防蝕處理的鋼軋板 (SS/CP) 試片背光面上 (圖 4-18)。在#14 附著生物總乾重最高值出現在水深 0m 處未經防蝕處理鋼軋試片 (SS) 向光面上，而最低值出現在水深 3m 經防蝕處理的鋼軋板 (SS/CP) 試片背光面上 (圖 4-19)。在#33 附著生物總乾重最高值出現在水深 6m 處未經防蝕處理鋼軋試片 (SS) 向光面上，而最低值出現在水深 0m 未經飛灰處理混凝土板 (CM) 試片的向光面上 (圖 4-20)。在#51 附著生物總乾重最高值出現在水深

3m 處未經防蝕處理鋼軋試片(SS)向光面上，而最低值出現在水深 3m 未經飛灰處理混凝土板(CM)試片的背光面上（圖 4-21）。

將 88 年 5 月採回的試片（浸置 40 個月）上，附著生物總溼重做分析。結果顯示不同碼頭間、不同試片材質與不同方向上，附著生物的總溼重皆有顯著差異($p < 0.05$, Kruskal-Wallis test & Mann-Whitney test)。而不同深度附著生物的總溼重沒有顯著差異($p > 0.05$, Kruskal-Wallis test)。四個碼頭中，#10 的總溼重最高，而#14 的總溼重最低。四種試片材質中，總溼重最高值出現在未經防蝕處理鋼軋試片上(SS)，最低值出現在經防蝕處理的鋼軋板(SS/CP)試片上。向光面上附著生物總溼重大於背光面(表 4-3)。整體看來，總溼重最大值出現在#10 未經防蝕處理鋼軋試片(SS)向光面上，而最低值出現在#14 經防蝕處理的鋼軋板(SS/CP)試片背光面上（圖 4-22）。

在刮取試片上的附著生物時，會將一些沈積在附著生物上的有機碎屑或鋼板試片上氧化的鋼屑刮下來，因此可能會造成較大的誤差。

4.4 華美盤管蟲覆蓋面積與附著密度的變化趨勢

將附著生物中的優勢種華美盤管蟲在不同採集時間所得的生物量資料整合。取華美盤管蟲在向光面的覆蓋面積與附著密度，分析其隨著時間的變化趨勢。在覆蓋面積方面，華美盤管蟲在不同碼頭、不同水深四種試片材質上皆於浸置 28 個月後（87 年 6 月收回）有較高的覆蓋面積，之後呈現下降的趨勢（圖 4-23、4-24、4-25、4-26）。在附著密度方面，華美盤管蟲在不同碼頭、不同水深四種試片材質上皆於浸置 10 個月後（87 年 6 月收回）有較高的附著密度，之後呈現下降的趨勢（圖 4-27、4-28、4-29、4-30）。從試片浸置 10 個月至 28 個月間，附著密度呈現下降趨勢但覆蓋面積卻有上升趨勢，可能是因為剛開始這些生物大量附著，附著後開始成長，個體開始變大，使得覆蓋面積增加。此時，由於個體的成長而產生競爭，

因此使得華美盤管蟲附著密度下降。試片浸置 28 個月至 40 個月間覆蓋面積呈現下降趨勢，可能是因為試片浸置時間過久後，原本附著的生物有大量剝落的現象，之後新的個體補充上來，而新補充的個體，其體型較小，使得整體覆蓋面積小。由於新個體的補充，使得試片上附著密度沒有太大的變化。另一方面，在水肺採樣過程中也會造成樣品的流失。尤其一些固著能力較差的生物，如二枚貝等，容易在採樣過程中剝落。

4.5 附著生物總溼重與總乾重的變化趨勢

將不同時間所得到的附著生物在向光面上總溼重與總乾重資料做整合，分析附著生物總溼重與總乾重隨著時間的變化情形。在總乾重方面，在不同碼頭、不同水深四種試片材質上浸置 34 個月後有較高的總乾重（圖 4-31、4-32、4-33、4-34）。在總溼重方面，在不同碼頭、不同水深四種試片材質上隨著試片浸置時間的增加，並沒有規律性的變化趨勢（圖 4-35、4-36、4-37、4-38）。附著生物總乾重在試片浸置 34 個月後較高，可能是因為生物個體的成長。

表4-1附著生物在不同碼頭、深度、試片材質與試片方向覆蓋面積的比較

	碼頭間 ^a			深度 ^a			試片材質 ^a			試片方向 ^b	
	Max	Min	P值	Max	Min	p值	Max	Min	p值	Max	p值
盤管蟲	#51	#14	<0.01			0.26	HP	SS	0.05	向光面	0.01
藤壺	#10	#14	<0.01	6m	3m	<0.01			0.95		0.20
二枚貝	#14	#51	<0.01	0m	3m	0.02			0.99		0.36
纓鰓蟲	#14	#33	<0.01			0.26			0.31		0.32
牡蠣	#10	#14	<0.01	6m	3m	<0.01			0.69		0.56
海綿	#33	#14	<0.01			0.43			0.49		0.39
苔蘚蟲			0.27	6m	3m	0.03			0.60		0.08

a: Kruskal-Wallis test

b: Mann-Whitney test

Max 表示附著生物最大覆蓋面積出現之處；Min 表示附著生物最小覆蓋面積出現之處。表中只列出附著生物覆蓋面積有顯著差異時，最大與最小值出現之處。四種材質分別為，CM:未經飛灰處理混擬土試片；HP:經飛灰處理混擬土試片；SS:未經防蝕處理鋼軋試片；SS/CP:經防蝕處理鋼軋試片。

表4-2附著生物在不同碼頭、深度、試片材質與試片方向附著密度的比較

	碼頭間 ^a			深度 ^a			試片材質 ^a			試片方向 ^b	
	Max	Min	P值	Max	Min	p值	Max	Min	p值	Max	p值
盤管蟲	#51	#14	<0.01	0m	6m	0.04	HP	SS	<0.01	向光面	<0.01
藤壺	#10	#14	<0.01	0m	3m	<0.01			0.82		0.11
二枚貝	#14	#51	<0.01	0m	6m	<0.01			0.99		0.66
纓鰓蟲	#51	#33	<0.13	6m	3m	<0.01			0.41	向光面	<0.01
牡蠣	#10	#14,#51	0.01	6m	3m	<0.01			0.86		0.69
海綿	#10	#14	<0.01				0.08	HP	SS	0.03	0.08
苔蘚蟲	#10	#14	<0.01	6m	3m	<0.01			0.85		0.39

a: Kruskal-Wallis test

b: Mann-Whitney test

Max 表示附著生物最大附著密度出現之處；Min 表示附著生物最小附著密度出現之處。表中只列出附著生物附著密度有顯著差異時，最大與最小值出現之處。試片材質分別為，CM:未經飛灰處理混擬土試片；HP:經飛灰處理混擬土試片；經防蝕處理鋼軋試片；SS/CP:經防蝕處理鋼軋試片。

表4-3 附着生物在不同碼頭、深度、試片材質與試片方向乾溼重的比較

	碼頭間 ^a			深度 ^a			試片材質 ^a			試片方向 ^b	
	Max	Min	p值	Max	Min	p值	Max	Min	p值	Max	p值
總乾重	#10	#33	<0.01	6m	3m	<0.01	SS	SSCP	<0.01	向光面	0.04
總溼重	#10	#14	<0.01			0.18	SS	SSCP	0.01	向光面	0.04

a: Kruskal-Wallis test

b: Mann-Whitney test

Max 表示附着生物最大附着密度出現之處；Min 表示附着生物最小附着密度出現之處。表中只列出附着生物附着密度有顯著差異時，最大與最小值出現之處。四種材質分別為，CM:未經飛灰處理混凝土試片；HP:經飛灰處理混凝土試片；SS:未經防蝕處理鋼軋試片；SS/CP:經防蝕處理鋼軋試片。

圖4-1 華美盤管蟲在不同碼頭、不同試片材質附著板背光面與向光面上的覆蓋面積(誤差線為± 1 S.E.的信賴界線)

圖4-2藤壺在不同碼頭、不同深度附著板上的覆蓋面積
(誤差線為± 1 S.E.的信賴界線)

圖4-3二枚貝在不同碼頭、不同水深的覆蓋面積
(誤差線為± 1 S.E.的信賴界線)

圖4-4纓總蟲在不同碼頭的覆蓋面積(誤差線為± 1 S.E.的信賴界線)

圖4-5牡蠣在不同碼頭、不同深度的覆蓋面積
(誤差線為± 1 S.E.的信賴界線)

圖4-6海綿在附著板向光面與背光面上的覆蓋面積
(誤差線為± 1 S.E.的信賴界線)

圖4-7苔蘚蟲在不同深度的覆蓋面積(誤差線為± 1 S.E.的信賴界線)

圖4-8 华美盤管蟲在#10不同深度、不同試片材質附著板向光面與背光面的附著密度(誤差線為± 1 S.E.的信賴界線)

圖4-9華美盤管蟲在#14不同深度、不同試片材質附著板向光面與背光面的附著密度(誤差線為± 1 S.E.的信賴界線)

圖4-10 華美盤管蟲在#33不同深度、不同試片材質附着板向光面與背光面的附着密度(誤差線為± 1 S.E.的信賴界線)

圖4-11 华美盤管蟲在#51不同深度、不同試片材質附著板向光面與背光面的附著密度(誤差線為± 1 S.E.的信賴界線)

圖4-12藤壺在不同碼頭、不同深度附著板向光面與背光面的附著密度
(誤差線為± 1 S.E.的信賴界線)

圖4-13二枚貝在不同碼頭、不同深度的附著密度
(誤差線為± 1 S.E.的信賴界線)

圖4-14 纓總蟲在不同碼頭、不同深度附着板向光面與背光面的附着密度(誤差線為± 1 S.E.的信賴界線)

圖4-15 牡蠣在不同碼頭、不同深度的附着密度(誤差線為± 1 S.E.的信賴界線)

圖4-16海綿在不同碼頭、不同試片材質的附著密度
(誤差線為± 1 S.E.的信賴界線)

圖4-17苔蘚蟲在不同深度附著板向光面與背光面的附著密度
(誤差線為± 1 S.E.的信賴界線)

圖4-18 附著生物在#10不同深度、不同試片材質背光面與向光面上的總乾重
(誤差線為± 1 S.E.的信賴界線)

圖4-19附著生物在#14不同深度、不同試片材質背光面與向光面上的總乾重
(誤差線為± 1 S.E.的信賴界線)

圖4-20附著生物在#33不同深度、不同試片材質背光面與向光面上的總乾重
(誤差線為± 1 S.E.的信賴界線)

圖4-21 附着生物在#51不同深度、不同試片材質背光面與向光面上的總乾重
(誤差線為± 1 S.E.的信賴界線)

圖4-22附著生物在不同碼頭、不同試片材質背光面與向光面的總溼重
(誤差線為± 1 S.E.的信賴界線)

圖4-23 華美盤管蟲在#10不同深度、不同試片材質向光面上覆蓋面積的變化情形(誤差線為± 1 S.E.的信賴界線)

圖4-24 華美盤管蟲在#14不同深度、不同試片材質向光面上覆蓋面積的變化情形(誤差線為± 1 S.E.的信賴界線)

圖4-25 華美盤管蟲在#33不同深度、不同試片材質向光面上覆蓋面積的變化情形(誤差線為± 1 S.E.的信賴界線)

圖4-26華美盤管蟲在#51不同深度、不同試片材質向光面上覆蓋面積的變化情形(誤差線為 $\pm 1 S$)的信賴界線)

圖4-27 华美盤管蟲在#10不同深度、不同試片材質向光面上附著密度的變化情形(誤差線為± 1 S.E.的信賴界線)

圖4-28 华美盤管蟲在#14不同深度、不同試片材質向光面上附著密度的變化情形(誤差線為 ± 1 S.E.的信賴界線)

圖4-29 華美盤管蟲在#33不同深度、不同試片材質向光面上附著密度的變化情形(誤差線為± 1 S.E.的信賴界線)

圖4-30 華美盤管蟲在#51不同深度、不同試片材質向光面上附著密度的變化情形(誤差線為± 1 S.E.的信賴界線)

圖4-31 附着生物在#10不同深度、不同試片材質總乾重的變化情形
(誤差線為± 1 S.E.的信賴界線)

圖4-32 附着生物在#14不同深度、不同試片材質總乾重的變化情形
(誤差線為± 1 S.E.的信賴界線)

圖4-33 附着生物在#33不同深度、不同試片總乾重的變化情形
(誤差線為± 1 S.E.的信賴界線)

圖4-34 附著生物在#51不同深度、不同試片總乾重的變化情形
(誤差線為± 1 S.E.的信賴界線)

圖4-35附著生物在#10不同深度、不同試片材質總溼重的變化情形
(誤差線為± 1 S.E.的信賴界線)

圖4-36附著生物在#14不同深度、不同試片材質的總溼重的變化情形
(誤差線為± 1 S.E.的信賴界線)

圖4-37附著生物在#33不同深度、不同試片材質總溼重的變化情形
(誤差線為± 1 S.E.的信賴界線)

圖4-38附著生物在#51不同深度、不同試片材質的總溼重變化情形
(誤差線為± 1 S.E.的信賴界線)

第五章 海生物附著對金屬腐蝕之影響

5.1 試片腐蝕試驗現場浸漬結果與討論

5.1.1 碳鋼腐蝕速率與放置地點之關係

早期研究報告指出，金屬在海水中的腐蝕行為，會因海水中的 pH 值、氯離子濃度、溫度、溶氧量、水流速度、海生物附著、菌類活動、以及污染程度等參數的影響而產生不同的腐蝕現象⁽²³⁻²⁶⁾。高雄港區內，海水受鄰近河川污染與外海水團交換影響，各碼頭海水的化學性質與海生物生長的情況可能不同⁽²⁹⁾。為瞭解 SS41 碳鋼試片在#10，#14，#33，與#51 腐蝕速率的差異，今將歷次於各碼頭水深 0m、3m、6m 採樣試片的腐蝕速率平均，以此平均值代表碳鋼在該碼頭經過某一特定浸漬時間後的腐蝕速率，藉以推估相同浸漬時間內碳鋼腐蝕速率與放置地點的關係。根據腐蝕速率計算公式：

$$\text{mm/y} = 13.56W/DAT$$

式中 W=試片之重量損失(mg)，D=試片密度(7.87 g/cm³)，A=試片面積(136.4 in²)，T=試片暴露時間(hr)。圖 5-1 為自由腐蝕試片平均腐蝕速率與放置地點的關係。其中各個點分別為試片在各碼頭浸漬 2、4、7、10、13、16、22、28、34、40 個月後的平均腐蝕速率，而實線則是將各碼頭歷次浸漬結果予以平均後繪出的曲線。結果顯示，#10 與#51 試片的腐蝕速率散佈範圍較大，分別在 0.144-0.548 mm/y 與 0.152-0.598 mm/y 之間，而#14 與#33 較小，在 0.163-0.425 mm/y 與 0.164-0.416 mm/y 之間；故推論，碳鋼試片在#10 與#51 受環境、季節等因素的影響，其腐蝕速率變化可能較#14 與#33 為大。此外，根據各碼頭十次採樣平均結果（圖 5-1 中實線部份），SS41 碳鋼的腐蝕速率在#51 最大(0.3183 mm/y)，#14 最小(0.2393 mm/y)，而#10

與#33 腐蝕速率較為相似(分別為 0.2609 與 0.2730 mm/y)。

圖 5-2 為陰極保護試片平均腐蝕速率與放置地點的關係。圖中，各次採樣的平均腐蝕速率仍以#10 與#51 試片的腐蝕速率散佈範圍較廣，分別在 0.027-0.304 mm/y 與 0.020-0.253 mm/y 之間，而#14 與#33 則在 0.0338-0.165 mm/y 與 0.037-0.191 mm/y 之間。比較八次採樣平均結果(圖 5-2 中實線部份)，試片的腐蝕速率雖然隨放置地點有些許差異(由大至小依序為:#51，#10，#33，與#14)，但是碼頭與碼頭間的腐蝕速率相差極微，依序約為 0.01 mm/y。由此可知，對陰極保護試片而言，試片的腐蝕速率取決於陰極防蝕的效果；即犧牲陽極塊若能持續的供給有效保護電流，則碳鋼的腐蝕速率並不會因試片吊放的位置不同而有明顯差異。

5.1.2 碳鋼腐蝕速率與放置水深之關係

為推估港區內碳鋼腐蝕速率與水深變化的關係，今分別將各碼頭於水深 0m、3m、6m 歷次採樣試片的腐蝕速率平均，以此平均值代表碳鋼在該碼頭不同水深的腐蝕速率。圖 5-3 與圖 5-4 分別為自由腐蝕試片與陰極防蝕試片平均腐蝕速率與放置水深的關係。其中各個點分別為試片在各碼頭相同深度十次採樣的平均腐蝕速率，而實線則是將相同水深不同碼頭浸漬結果予以平均後繪出的曲線。如所預期地，兩年浸漬結果，試片的腐蝕速率與水深變化無明顯特定關係。若將高雄港區視為一個海域，碳鋼在此海域中的腐蝕速率與水深變化的關係可由圖 5-3 與圖 5-4 中實線部份看出：自由腐蝕試片的腐蝕速率有隨浸漬水深的增加而遞增的趨勢，而陰極防蝕試片的腐蝕速率則有隨浸漬水深的增加而減緩的趨勢，但不論增加或減少，腐蝕速率的變化僅在 0.02-0.04 mm/y 之間，差異極小。

5.1.3 碳鋼腐蝕速率與浸漬時間之關係

為瞭解碳鋼腐蝕速率與浸漬時間之關係，今將四座碼頭歷次於水深

0m、3m、6m 採樣試片的腐蝕速率分別平均，以各平均值代表碳鋼在該水深經過某一特定浸漬時間後的腐蝕速率，藉以推估碳鋼腐蝕速率與浸漬時間的關係。圖 5-5 與圖 5-6 分別為自由腐蝕試片與陰極防蝕試片平均腐蝕速率與浸漬時間的關係。圖中分別為試片在歷次採樣時相同深度於四座碼頭的個別腐蝕速率，而粗線則是將相同浸漬時間內不同碼頭的腐蝕速率予以平均後繪出的曲線。顯然地，不論是自由腐蝕試片或陰極防蝕試片(圖中實線部份)，試片的腐蝕速率在浸漬初期隨著曝露時間的增加而遞增，於第七個月時到達最大(自由腐蝕試片=0.440 mm/y，陰極防蝕試片=0.188 mm/y)，隨後隨著曝露時間的增長而遞減，浸漬 40 個月後，自由腐蝕試片的腐蝕速率僅為 0.177 mm/y，而陰極防蝕試片為 0.0564 mm/y。

其原因可能是因浸漬初期，試片與海水直接接觸，金屬的腐蝕速率受海水中的溶氧所控制，且海生物附生的緻密度較小，以致在金屬表面產生許多微小的氧差和濃度差異電池，造成試片腐蝕速率隨海生物覆蓋面積增加而增加；而長期浸漬後(曝露時間>7 個月)，金屬表面海生物附著緻密，再加上腐蝕產物混合曝露環境中的泥垢，產生類似擴散阻礙，阻止海水中溶氧與氯離子等腐蝕因子進入金屬表面，促使腐蝕減緩，但金屬與海生物界面間的 pH、有機與無機物質則可能取代金屬腐蝕的控制因素，造成局部腐蝕。

5.1.4 自由腐蝕與陰極防蝕試片之比較

圖 5-7 為 SS41 自由腐蝕與陰極防蝕試片歷次於高雄港四座碼頭三個水深採樣的平均腐蝕速率與曝露時間的關係。由圖可知，陰極防蝕試片在經陰極防蝕處理後，試片的腐蝕速率顯然較自由腐蝕試片低；因此，在此試驗期間內(40 個月)，附加鋁犧牲陽極塊確能有效地保護碳鋼試片。根據美國腐蝕工程師協會制定的 Standard RP-01-69 陰極防蝕方法中指出，犧牲陽

極塊在對被保護金屬進行陰極保護時必須提供足夠的極化與保護電流，因此在保護之初或是金屬表面再裸露於腐蝕環境，犧牲陽極塊的重量損失率將會增加。依此推論，長期浸漬鋁犧牲陽極塊重量損失率的變化，可能是因金屬表面海生物掉落以致金屬再裸露於海水中或是為了克服海生物附著所造成的局部腐蝕結果。

5.2 海生物附著對金屬腐蝕之影響

5.2.1 腐蝕速率量測-電化學技術

金屬在水溶液中的腐蝕是一種電化學反應，而其腐蝕速率的大小常藉電化學中的直流(DC)與交流(AC)技術加以量測。由於電化學方法主要是基於電壓與電流的解析，並不能直接量測腐蝕速率；所以在自然穩定狀態(steady state)下，腐蝕速率與直流 Tafel line 外插法決定之極化電阻(linear polarization resistance, R_p)， $R_p=(dE/di)_{i=0}$ ，的關係為⁽⁴²⁾

$$i_{corr} = \frac{Const.}{R_p}$$

式中， i_{corr} 為腐蝕電流密度，代表腐蝕速率的大小，

R_p 為極化電阻，

Const. 為一常數。

即極化電阻愈大，則金屬的腐蝕速率愈小。在一些非穩定狀態(non-steady state)，利用 AC 電化學交流阻抗頻譜分析⁽⁴³⁻⁴⁵⁾(Electrochemical Impedance Spectroscopy, EIS)，除可得知金屬的腐蝕速率外，更可進一步瞭解腐蝕過程中電極界面的動態變化(kinetics of the corrosion process)；其原理為施以小振幅不同頻率的電壓，收取各頻率下的電化學訊號，由於不同電化學反應有不同的特徵頻率，再依此分析其電化學介面特性。

一般用來表示 EIS 量測數據的圖形為 Nyquist plot 與 Bode plots。Nyquist

plot 為利用複數平面上的實部(Z_{real})與虛部($Z_{imag.}$)來表示特定頻率下阻抗的大小與方向，而 Bode plots 則包括阻抗 vs. 頻率及相角 vs. 頻率的圖形。藉著上述三種圖形的相互關係與實際系統的特徵，使用電路中的線性元件，如電阻(R)，電容(C)，電感(L)，或擴散阻抗(Warburg impedance, W)，模擬可能的等效電路，藉以分析判斷金屬表面的電化學性質。根據 Randles⁽⁴⁶⁾ 提出的等效電路，簡單理想的電化學腐蝕系統為：

其中， R_s 為金屬所在水溶液與腐蝕產物的電阻，

C_{dl} 為金屬表面 double layer 的電容，

R_{ct} 為電子在金屬表面交換的電阻(charge transfer resistance)。

在 Nyquist plot 上，此電路可得到一座落於第一象限的半圓，而此半圓與 Z_{real} 軸相交兩點間的距離，即為電荷交換電阻(R_{ct})。在 activation control 的系統下， R_{ct} 與 DC 極化電阻 R_p 的大小是相同的，即腐蝕速率與 R_{ct} 是反比關係。

5.2.2 試片準備

為瞭解海生物對碳鋼腐蝕之影響，SS41 金屬試片(大小為 20 mm× 20 mm× 0.5 mm，暴露面積為 4 cm²) 以試片架故定(相片 5-1)，浸漬於高雄港 #14 碼頭水深 3m 處，浸漬時間自 87 年 12 月 1 日起至今。試驗期間，每隔一段時間分別將二至三個試片取出，以 DC 直流動電位極化曲線掃瞄(掃瞄速率為 1 mV/sec，掃瞄範圍為開路電位之± 30 mV 之間)，與 AC 交流電阻抗分析(在開路電位下施加之 AC 訊號振幅為 10 mV，頻率範圍自 0.01 Hz 至 1000 Hz)等電化學技術，現場量測各試片的瞬間腐蝕速率；之後，將其

中一試片放回試片架再予浸漬，同時再將其他試片表面的腐蝕產物與海生物刮除，以上述 DC 與 AC 電化學方法，再次量測其瞬間腐蝕速率。在實驗室中，亦將一試片浸漬於人造海水中(依據 ASTM D1141-86 配製)，配合現場採樣時間，以 DC 及 AC 測量其瞬間腐蝕速率。

相片 5-2 為試片浸漬在天然海水中 5 日後之結果，試片表面為鐵銹所佈滿，並無目識可見的海生物；相片 5-3 為浸漬在天然海水中 10 日後之結果，表面亦佈滿鐵銹且無目識之海生物，但與第 5 日的試片相較，其銹層較密；相片 5-4 為試片浸漬在天然海水中 20 日後之結果，其表面有囊胞狀的海生物附著於銹層上；相片 5-5 為試片浸漬在天然海水中 30 日後之結果，表面並無囊胞狀的海生物但有硬質管狀的海生物與泥垢覆蓋於銹層之上；相片 5-6 亦為試片浸漬在天然海水中 30 日後之結果，但由於此試片經常性的取出與再放入海水中，所以無海生物附著，只有銹層與泥垢在其表面；相片 5-7~5-8 為試片浸漬在天然海水中 55 日後之結果，在此階段，海生物在金屬表面的附著已呈垂直分佈(相片 5-8)；相片 5-9 為試片浸漬在天然海水中 67 日後之結果，硬質管狀與囊胞狀的海生物均附著在金屬表面；相片 5-10 為試片浸漬在天然海水中 90 日後之結果，與相片 5-11(該試片浸漬時間亦為 90 日，但為經常性的取出與再放入海水中)相較，並無顯著的差異，其原因可能為相片 5-10 試片上的海生物掉落所致。相片 5-12~5-18 為上述相片 5-2~5-5, 5-8~5-10 之試片刮除海生物與腐蝕產物後的情形，金屬表面是否有微小的孔蝕現象，需再以顯微鏡觀察之。

5.2.3 試片的腐蝕速率

圖 5-8 為試片腐蝕速率與浸漬時間的關係。圖中，試片的腐蝕速率是利用 DC 直流動電位極化曲線掃描方法，以極化電阻(R_p)的倒數來表示。在人造海水中，試片的腐蝕速率無隨浸漬時間的增加而有明顯變化；但在

天然海水中，試片的腐蝕速率有先增加再劇減然後漸趨穩定的趨勢。其原因可能是因在天然海水中，海水的溫度、含氧量、pH 值、流速、污染程度、或海生物附著種類程度的改變，影響了試片的腐蝕速率，以致造成腐蝕速率的差異。此外，在第 30 日之後，於相同的浸漬時間，試片持續浸漬在天然海水中的腐蝕速率多小於試片浸漬於人造海水中的腐蝕速，顯示海生物的附著可以減緩碳鋼的腐蝕。然而，DC 極化電阻的計算多是基於均勻腐蝕的前題下，故以宏觀(macro)觀點來看，海生物在金屬(或銹層)表面的附著似乎可以當作一個擴散障礙(diffusion barrier)，藉此阻止海水中的溶氧或氯離子進入金屬表面，減緩金屬腐蝕；換句話說，當海生物與金屬表面的銹層被除去後，試片的瞬間腐蝕速率會較原海生物附著試片的腐蝕速率為大，亦如圖 5-8 所示。

圖 5-9 亦為試片腐蝕速率與浸漬時間的關係。圖中，試片的腐蝕速率是以 AC 交流阻抗方法量測，以電荷交換電阻(R_{ct})的倒數來表示腐蝕速率的大小。同樣的，各試片在海水中不同浸漬時間的腐蝕速率趨勢，與使用 DC 方法量測到的結果相似；說明了進行 AC 量測時，試片與所在水溶液已接近穩定狀態且為 activation control。圖 5-10 為以 DC 方法量測，計算 anodic Tafel slope 與 cathodic Tafel slope 後，估量試片腐蝕速率(mm/y)與浸漬時間的關係。基本上各試片腐蝕速率趨勢與圖 5-8 相類似，浸漬 30 日後，試片持續浸漬在天然海水中的腐蝕速率為 0.02-0.045 mm/y 多小於試片浸漬於人造海水中的腐蝕速(0.025-0.071 mm/y)；至於週期性取出與放回之試片，由於 Tafel slopes 不易求得，故與圖 5-8 有些許差異。

5.2.4 試片 EIS 分析

圖 5-11~圖 5-16 為金屬試片浸漬於海水中於第 5、10、20、30、67 與 90 日的 Nyquist plots 及 Bode plots。因為第 5 日與第 10 日浸漬於天然海水

的試片，其表面均無海生物附著(如相片 5-1、相片 5-2 所示)，但為區別與週期性取出與放回天然海水試片的不同，在 Nyquist plots 及 Bode plots 圖中，標示前者為 natural seawater w/o scraping，而後者為 natural seawater w/ periodic scraping。此外，在 Nyquist plot 中，各試片在 Z_{real} 與 Z_{imag} 組成的複數平面上顯示出的曲線，並非理想的半圓，而是被壓縮的半圓，這是因為試片表面的非均勻性(non-homogeneity)、多孔性(porosity)、或幾何效應的改變⁽⁴⁷⁾，導致表面電流密度均勻分佈，造成壓縮電流產生。在等效電路中，constant phase element, CPE 常用來代替電容，與一個電阻並聯，產生被壓縮的半圓⁽⁴⁸⁾(Cole-element)，此 CPE 的大小，將代表系統中的電容，用以顯示試片表面的非均勻性；而被壓縮的半圓與 Z_{real} 軸相交兩點間的距離，則代表電子在金屬表面交換的電阻(charge transfer resistance)，此電阻與試片的腐蝕速率呈反比關係。

圖 5-11 與圖 5-12 的 Nyquist plots 中，試片在人造海水中所得曲線(被壓縮半圓)與 Z_{real} 軸相交兩點間的距離大於天然海水中的試片，顯示經過 5 日、10 日的浸漬(無目視海生物附著的情形下)，試片在人造海水中的腐蝕速率小於試片在天然海水中的腐蝕速率。再者，因為浸漬在天然海水中的兩試片，其中一試片於浸漬後第 1、2、3、5、10 日均被取出進行電化學測試，之後，再放入海水中，所以試片表面腐蝕情況與持續浸漬的另一試片自然不同，因此在 Nyquist plots 中半圓被壓縮的程度自然也有所差異。長期浸漬後(浸漬時間為 67 日、90 日)，持續浸漬在天然海水中的試片，量測所得之被壓縮半圓(圖 5-15 與圖 5-16)均較人造海水大，顯示天然海水試片的腐蝕速率小於人造海水試片。圖 5-17 為不同浸漬時間之試片刮除表面海生物與腐蝕產物後的 EIS 圖形，除在第 20 日的試片於測試時顯示為 diffusion control 外，其他各試片均為被壓縮的半圓；此一特殊現象可能是因第 20 日試片在 EIS 測試時，試片浸漬於水溶液之時間過久所致。

5.2.5 試片的等效電路

SS41 浸漬於天然海水中，除了銹層的產生外，更有海生物附著於上，如此更增加了金屬表面的複雜性，等效電路的模擬，將有助於瞭解海生物附著對金屬腐蝕的影響。圖 5-18 為試片在天然海水中 5 日，無海生物附著時之等效電路。EIS 圖中的方塊為實際量測數據，而虛線為利用等效電路模擬之結果。等效電路圖中， R_s 為金屬表面海水電阻， C_{rust} 為腐蝕產物的電容， R_{rust} 為腐蝕產物之電阻， R_{pore} 為金屬(bare metal)表面間隙電阻， C_{dl} 為 double layer 電容， R_{corr} 為電荷交換電阻(= R_{ct})。有趣的發現，金屬表面孔隙間物質的電阻 R_{pore} 等於 $12.6\ \Omega$ ，與 R_s 相近，其原因可能是因為短期浸漬，腐蝕產物無法緊密生成，以致金屬表面銹與銹之間仍有孔隙，而孔隙間存在物質就是海水，故使 $R_{pore} = R_s$ 。今再假設試片在天然海水中 5 日亦有海生物附著，則其等效電路如圖 5-19 所示。電路中各元件之意義與圖 5-17 相同，且 C_{live} 為附著海生物的電容， R_{live} 為附著海生物之電阻。比較圖 5-18 與圖 5-19 等效電路元件值，發現 R_{corr} 值仍相類似，即在腐蝕速率相同的前提下，若試片表面有海生物附著，則海生物的電阻 $R_{live} = 6.4\ \Omega$ ；換言之，在實際情況下，幾乎無海生物附著。

圖 5-20 與圖 5-21 分別為試片在天然海水中 10 日，無海生物附著與假設有海生物附著時之等效電路；相同的趨勢與試片 5 日的結果一致，說明了等效電路的可行性。再比較圖 5-18 與圖 5-20 之 R_{rust} 值，發現 R_{rust} 由 $6715\ \Omega$ 增加至 $17219\ \Omega$ ，顯示金屬表面銹層電阻增加；其原因可能是因隨浸漬時間的增加，腐蝕產物增加，銹層增厚且趨於緻密，以致銹層電阻增加。

圖 5-22 與圖 5-23 分別為試片在天然海水中 20 日、30 日，海生物附著時之等效電路。此時， R_{rust} 值由 $51664\ \Omega$ 增加至 $78247\ \Omega$ ，再次顯示銹層增厚且趨於緻密的趨勢。但因為海生物的附著，金屬表面孔隙間的物質，

除海水外，更可能混合了泥垢或海生物新陳代謝的產物，使得 R_{pore} 數值與 R_s 不同，如圖 5-22： $R_{pore}=32\Omega > R_s=18\Omega$ ，圖 5-23： $R_{pore}=62\Omega > R_s=18\Omega$ 。至於海生物的電阻，在 20 日的試片 $R_{live}=5636\Omega$ ，而 30 日的試片 $R_{live}=6000000\Omega$ ，兩者相差 1000 倍之多，主要原因為附著在 20 日試片的海生物(相片 5-3)為含水量較高、果凍似的海鞘，而 30 日試片表面的海生物為硬質的盤管蟲(相片 5-4)；海生物種類不同，含水量不同，海生物電阻可能有極大的差異。

圖 5-24 與圖 5-25 分別為試片在天然海水中 67 日、90 日，海生物附著時之等效電路。在 67 日時，試片 R_{rust} 值只比 30 日時稍大一些(由 78247Ω 增加至 100560Ω)，顯示銹層之厚度與緻密性可能已趨於穩定；但反觀海生物的電阻， R_{live} 由 30 日的 $6E+6\Omega$ 增加至 $1.3E+8\Omega$ ，兩者相差近 20 倍，且 R_{pore} 由 62Ω 增加至 199Ω ，顯示除海生物種類不同之影響外，海生物在金屬表面固著硬化的程度亦可能會隨著時間的增加而增加，以致造成金屬銹層與海水界面間的電阻(海生物的電阻+金屬表面孔隙間物質的電阻)增加。在 90 日時，銹層電阻、海生物電阻、與金屬表面孔隙間物質的電阻均較 67 日的試片為小，可能的原因為海生物伴隨著部分銹層掉落，以致金屬表面物質之電阻變小，如相片 5-10 之橘色部分應為海生物掉落所致。

5.2.6 海生物附著與金屬腐蝕之機理

根據上述模擬的等效電路，海生物附著與金屬腐蝕之機理推論如下：以微觀(micro)的觀點來看，當金屬浸漬在天然海水中，稀疏的腐蝕產物(銹斑)會在金屬表面生成；隨著浸漬時間的增加，新的腐蝕產物會在 bare metal 表面及原先銹斑上成長，直至銹層完全覆蓋金屬表面，此時銹層增厚且趨於緻密。若在銹層成長的過程中有海生物附著於金屬表面，其著苗的處所可能是 bare metal 表面或是銹層表面，如此，在海生物成長的過程中，bare

metal 表面孔隙的微小環境即有機會改變，造成氧差或濃度差異電池，促成局部腐蝕。機理結構示意圖及其相對之等效電路圖如圖 5-26 所示。圖中 5-26a 為試片短時期浸漬之示意圖，5-26b 為長期浸漬之示意圖，5-26c 為海生物附著與金屬腐蝕之示意圖。

圖5-1自由腐蝕試片平均腐蝕速率與放置地點的關係

圖5-2陰極防蝕腐蝕試片平均腐蝕速率與放置地點的關係

圖5-3自由腐蝕試片平均腐蝕速率與放置水深的關係

圖5-4陰極防蝕腐蝕試片平均腐蝕速率與放置水深的關係

圖5-5自由腐蝕試片平均腐蝕速率與浸漬時間的關係

圖5-6陰極防蝕腐蝕試片平均腐蝕速率與浸漬時間的關係

圖 5-7 高雄港採樣試片的平均腐蝕速率與浸漬時間的關係

圖5-8試片腐蝕速率(1/Rp)與浸漬時間之關係 (DC量測)

圖5-9試片腐蝕速率(1/Rct)與浸漬時間之關係 (EIS量測)

圖5-10.試片腐蝕速率(mm/y)與浸漬時間之關係 (DC量測)

SS41 in Seawater at Day5

圖5-11 試片於海水中浸漬5日後之EIS圖形

SS41 in Seawater at Day10

圖5-12 試片於海水中浸漬10日後之EIS圖形

SS41 in Seawater at Day20

圖5-13 試片於海水中浸漬20日後之EIS圖形

SS41 in Seawater at Day30

圖5-14 試片於海水中浸漬30日後之EIS圖形

SS41 in Seawater at Day67

圖5-15試片於海水中浸漬67日後之EIS圖形

SS41 in Seawater at Day90

圖5-16試片於海水中浸漬90日後之EIS圖形

SS41 in Natural Seawater after Scraping

day5 and day10: no visual sealives were observed on the sample surface
 day20 and day30: sealives were observed on the sample surface

圖5-17試片表面刮除後之EIS圖形

Element	Value	Error	Error %
Rn	12.2	N/A	N/A
Crustal-T	0.0025915	N/A	N/A
Crustal-P	0.133995	N/A	N/A
Rrust	8715	N/A	N/A
Rpo	12.61	N/A	N/A
Cdl-T	0.0029227	N/A	N/A
Cdl-P	0.171958	N/A	N/A
Rpo	7271.6	N/A	N/A

Data File: C:\Brics\ANU\51.Z
 Circuit Model File: C:\Brics\ANU\51.pl.mdl
 Mode: Run Simulation / All Data Points (1 - 51)
 Maximum Iterations: 150
 Optimization Iterations: 2
 Complex: Data-Modulus
 Type of Fit: Data-Modulus
 Type of Weighing:

SS41 in Natural Seawater w/o Sealives

Sample exposure time= 5 days

圖5-18試片在天然海水中5日後之等效電路圖

(無海生物附著)

Element	Value	Error	Error %
Rn	12.95	N/A	N/A
Cn	0.0068902	N/A	N/A
RnE	0.44743	N/A	N/A
RnI	17.219	N/A	N/A
RnR	10.04	N/A	N/A
RnT	0.0022831	N/A	N/A
CnI	0.82537	N/A	N/A
CnR	645.6	N/A	N/A

Data File: C:\ghcal\ACb101.2
 Circuit Model File: C:\ghcal\kalis10-b4.mtl
 Mode: Run Simulation / All Data Points (1 - 51)
 Maximum Iterations: 150
 Optimization Iterations: 2
 Compiler: Data Modules
 Type of Weighing:

SS41 in Natural Seawater w/o Sealives

Sample exposure time= 10 days

圖5-20 試片在天然海水中10日後之等效電路圖
 (無海生物附著)

Element	Expression	Value	Units	Error %
CPE-T	Fixed(1)	0.0061721	N/A	N/A
CPE-P	Fixed(+)	0.56272	N/A	N/A
Rn	Fixed(+)	3.238	N/A	N/A
CPE-Rn	Fixed(+)	0.0061721	N/A	N/A
Rn	Fixed(+)	0.6687	N/A	N/A
Rn	Fixed(+)	4525	N/A	N/A
Rn	Fixed(+)	205.4	N/A	N/A
Rn	Fixed(+)	0.016197	N/A	N/A
Rn	Fixed(+)	0.59853	N/A	N/A
Rn	Fixed(+)	412.5	N/A	N/A

SS41 in Natural Seawater w/o Sealives

Sample exposure time= 10 days

圖5-21試片在天然海水中10日後之等效電路圖 (假設有海生物附著)

Element	Consider	Y Value	Error	Error %
Rn	Fixed(4)	7/36	N/A	N/A
CPE1-P	Fixed(4)	0.0004315	N/A	N/A
CPE1-Rn	Fixed(4)	0.114988	N/A	N/A
CPE2-P	Fixed(4)	5636	N/A	N/A
CPE2-Rn	Fixed(4)	0.0004083	N/A	N/A
Rn2	Fixed(4)	0.67071	N/A	N/A
Rn3	Fixed(4)	51664	N/A	N/A
Rn4	Fixed(4)	32.06	N/A	N/A
Rn5	Fixed(4)	6.68512E-6	N/A	N/A
Rn6	Fixed(4)	1.095	N/A	N/A
Rn7	Fixed(4)	4742	N/A	N/A

Data File: C:\btech\lab2012
 Circuit Model File: Rn Simulation / Ad Data Points (1 - 51)
 Modes: 150
 Optimization Algorithm: 2
 Number of Elements: 2
 Type of Fitting: Complex
 Type of Weighting: Data Modulus

SS41 in Natural Seawater w/ Sealives

Sample exposure time= 20 days

圖5-22試片在天然海水中20日後之等效電路圖

Element	Expression	Value	Error	Error %
R1	Fixed(1)	17.67	N/A	N/A
CPE1	Fixed(1)	0.000000E+00	N/A	N/A
CPE2	Fixed(1)	0.000000E+00	N/A	N/A
R2	Fixed(1)	0.87545	N/A	N/A
CPE1	Fixed(1)	5.03955	N/A	N/A
CPE2	Fixed(1)	0.000000E+00	N/A	N/A
R2	Fixed(1)	0.87797	N/A	N/A
CPE1	Fixed(1)	78.47	N/A	N/A
CPE2	Fixed(1)	61.87	N/A	N/A
R2	Fixed(1)	0.00014483	N/A	N/A
CPE1	Fixed(1)	0.38295	N/A	N/A
CPE2	Fixed(1)	22.95	N/A	N/A

Data File: C:\ibk\WCA\COM 1
 Circuit Model File: C:\ibk\WCA\COM 1\SS41-1.mtl
 Mode: Non Simulation / All Data Points (1 - 51)
 Maximum Iterations: 150
 Optimization Iterations: 2
 Type of Analysis: Complex
 Type of Modeling: Data-Module

SS41 in Natural Seawater w/ Sealives

Sample exposure time= 30 days

圖5-23 試片在天然海水中30日後之等效電路圖

Component	Value	Unit
R1	22.71	Ω
C1	0.3067005	μF
R2	2.1627	Ω
C2	1.52623	μF
R3	0.20049314	Ω
C3	0.41726	μF
R4	1.802823	Ω
C4	10.1	μF
R5	0.307024	Ω
C5	5.81147	μF
R6	2.41	Ω

Component Values
 R1 = 22.71 Ω
 C1 = 0.3067005 μF
 R2 = 2.1627 Ω
 C2 = 1.52623 μF
 R3 = 0.20049314 Ω
 C3 = 0.41726 μF
 R4 = 1.802823 Ω
 C4 = 10.1 μF
 R5 = 0.307024 Ω
 C5 = 5.81147 μF
 R6 = 2.41 Ω

SS41 in Natural Seawater w/ Sealives

Sample exposure time = 67 days

圖5-24 試片在天然海水中67日後之等效電路圖

圖5-26a試片短期浸漬結構與等效電路示意圖

圖5-26b試片長期浸漬結構與等效電路示意圖

圖5-26c海生物附著與金屬腐蝕結構與等效電路圖

M: metal

R: rust

L: sealives

S: seawater

R_s : resistance of the seawater

R_{rust} : resistance of the rust film

C_{rust} : capacitance of the rust film

R_{live} : resistance of the sealives

C_{live} : capacitance of the sealives

R_{pore} : resistance of the void between the rust particles on the bare metal surface

R_{corr} : charge transfer resistance

C_{dl} : capacitance of the double layer

照片5-1試片架完成圖

照片5-3試片浸漬時間10天

照片5-2試片浸漬時間5天

照片5-4試片浸漬時間20天

照片5-5試片浸漬時間30天

照片5-7試片浸漬時間55天

照片5-6試片浸漬時間30天

照片5-8試片浸漬時間55天
(表面海生物呈垂直分布)

照片5-9試片浸漬時間67天

照片5-11試片浸漬時間90天

照片5-10試片浸漬時間90天

照片5-12試片浸漬時間5天（刮除
海生物後）

照片5-13試片浸漬時間10天（刮
除海生物後）

照片5-15試片浸漬時間30天（刮
除海生物後）

照片5-14試片浸漬時間20天（刮
除海生物後）

照片5-16試片浸漬時間55天（刮
除海生物後）

照片5-17 試片浸漬時間67天（刮除海生物後）

照片5-18 試片浸漬時間90天（刮除海生物後）

第六章 結論

以下就到目前為止十次採樣結果，歸納結論如下：

1. 對大多數的生物而言，試片浸漬 40 個月後，不同材質上附著生物其覆蓋面積的差異皆會降低，因此不同材質不會影響附著生物的覆蓋面積。覆蓋面積的差異主要是發生在不同碼頭與不同水深間。
2. 對大多數的生物而言，試片浸漬 40 個月後，不同材質上附著生物其附著密度的差異皆會降低，因此不同材質不會影響附著生物的附著密度。附著密度的差異主要是發生在不同碼頭與不同水深間。
3. 整體看來，總溼重最大值出現在#10 未經防蝕處理軋鋼試片(SS)向光面上，最小值出現在#14 經防蝕處理軋鋼試片(SS/CP)背光面上。在刮取試片上的附著生物時，會將一些沈積在附著生物上的有機碎屑或鋼板試片上氧化的鋼屑刮下來，因此可能造成較大的誤差。
4. 從試片浸置 10 個月至 28 個月間，華美盤管蟲的附著密度呈現下降趨勢但覆蓋面積卻有上升趨勢，可能是因為剛開始這些生物大量附著，附著後開始成長，個體開始變大，使得覆蓋面積增加。此時，由於個體的成長而產生競爭，因此使得華美盤管蟲附著密度下降。試片浸置 28 個月至 40 個月間覆蓋面積呈現下降趨勢，可能是因為試片浸置時間過久後，原本附著的生物有大量剝落的現象，之後新的個體補充上來，而新補充的個體，其體型較小，使得整體覆蓋面積小。由於新個體的補充，使得試片上附著密度沒有太大的變化。
5. 在總乾重方面，在不同碼頭、不同水深四種試片材質上浸置 34 個月後有較高的總乾重。在總溼重方面，在不同碼頭、不同水深四種試片材質上隨著試片浸置時間的增加，並沒有規律性的變化趨勢。附著生物總乾重在試片浸置 34 個月後較高，可能是生物個體的成長。

6. 使用 DC 與 AC 方法量測各試片在海水中不同浸漬時間的腐蝕速率，其趨勢結果相同。
7. 在人造海水中，試片的腐蝕速率隨浸漬時間的增加並無明顯變化；但在天然海水中，試片的腐蝕速率有先增加後劇減然後趨於穩定之趨勢。
8. 等效電路的模擬，有助於瞭解海生物附著對金屬腐蝕的影響。
9. 隨浸漬時間的增加，腐蝕產物增加，銹層增厚且趨於緻密，以致銹層電阻增加。
10. 海生物種類不同，含水量不同，海生物電阻可能會有極大的差異。
11. 以宏觀(macro)觀點來看，海生物在金屬(或銹層)表面的附著似乎可以當作一個擴散障礙(diffusion barrier)，藉此阻止海水中的溶氧或氯離子進入金屬表面，減緩金屬腐蝕。但以微觀(micro)的觀點來看，海生物在金屬表面的附著亦可能造成氧差或濃度差異電池，促成局部腐蝕。

第七章 參考文獻

1. 林維明、饒正, 1987。澎湖跨海大橋腐蝕調查研究, 港灣技術研究所專刊第 41 號。
2. 台灣省政府交通處港灣技術研究所, 1991。台灣海域之腐蝕特性, 防蝕設計及材料選用與開發。港灣技術研究所 80-研(10)研究報告。
3. 台灣省政府交通處港灣技術研究所, 1991。港灣鋼筋混凝土結構物耐久性研究。港灣技術研究所 80-研(9)研究報告。
4. 海軍海洋測量局, 1981。台海海洋環境研究、水垢生物之部(2)。刊物第二十一種之五, 海軍海洋測量局。
5. 鄭錦榮、白書禎、陳瑤湖, 1988, “防污塗料之效果評估研究試驗”, 台電工程月刊, No.484, pp59-80。
6. 楊盛行、洪秀埕、林義宗, 1991, “海生物之吸附調查研究”, 第二十九屆中國農化年會。
7. 楊盛行、黃哲崇、王瑋龍、林義宗, 1992。台灣地區港區之海生物著研究。中華生質能源學會會誌。11:42-66。
8. 台灣省政府交通處港灣技術研究所, 1995。水文及汙損生物對材料腐蝕之探討研究。港灣技術研究所 84-研(5)研究報告。
9. H. H. Uhlig and R. W. Revie 1991, in “Corrosion and Corrosion Control, An Introduction to Corrosion Science and Engineering”, 3rd Edition, John Wiley and Sons Inc. New York.
10. D. A. Jones, 1992, in: "Principles and Prevention of Corrosion", 1st Ed. Macmillan Publishing Company, New York.
11. W. D. Callister, Jr., 1994, in “Materials Science and Engineering”, 3rd Edition, John Wiley and Sons Inc. New York.
12. M. F. Ashby and D. R. R. Jones, 1980, in “Engineering Material”

Pergamon Press.

13. ACI Manual of Concrete Practice 1987, Part I.
14. T. Ford and R. Michael, 1990, in "Advances in Microbial Ecology", Vol.11, Edi. K.C. Marshall
15. K.O. Stetter, R. Huber, E. Blochl, M. Kurr, R.D. Eden, M. Fleder, H. Cash and I. Vance, 1993, "Natural" Vol.365 pp.743.
16. NACE TPC3 Publication, 1990, in "Microbiologically Influenced Corrosion and Biofouling in Oilfield Equipment". pp.2
17. 中央氣象局台灣地區氣候圖集，1991。
18. 中央氣象局氣象年報，1975~1985。
19. 台灣電力公司，1986，"台灣地區酸雨調查研究" "台電 75 年度發展專題編號 118。
20. 國立中山大學海洋環境學系，1995。高屏溪、東港口及南灣附近海域海水水質監測計劃報告。國立中山大學海洋環境學系。
21. Keough, M. J. (1984) Dynamics of the epifuna of the bivalve *Pinna bicolor*: interactions among recruitment, predation, and competition. *Ecology* 65: 677-688.
22. Roughgarden, J., Iwasa, Y., Baxter, C. (1985). Demographic theory for an open marine population with space-limited recruitment. *Ecology* 66:54-67. Menge, B. A., Sutherland, J. P. (1987). Community regulation: variation in disturbance, competition, and predation in relation to environmental stress and recruitment. *Am. Nat.* 130:730-757.
23. Connell, J. H. (1985). The consequence of variation in initial settlement vs. post-settlement mortality in rocky intertidal communities. *J. exp. mar. Biol. Ecol.* 93:11-45.
24. Fairweather, P. C. (1988). Consequence of supply-side ecology:

- manipulating the recruitment of intertidal barnacles affects the intensity of predation upon them. *Biol.Bull.* 175:349-354.
25. Sebens, K. P. (1983a). The larval and juvenile ecology of the temperate octocoral *Alcyonium siderium* Verril. I. Substratum selection by benthic larvae. *J. exp. mar. Biol. Ecol.* 71:73-89
26. Wethey D. S. (1986). Ranking of settlement cues by barnacle larvae: influence of surface contour. *Bull. mar. sci.* 39:393-400
27. Pawlik, J. R., Butman, Ch. A., Starczak, V. R. (1991). Hydrodynamic facilitation of gregarious settlement of a reef-building tube worm. *Science* 251:421-424.
28. Morse, A. N. C. (1991). How do planktonic larvae know where to settle?. *Am. Scient.* 79:154-167
29. Hadfield, M. G., Pennington, J. T. (1990). Nature of the metamorphic signal and its internal transduction in larvae of the nudibranch *Phestilla sibogae* Bull. Mar. Sci. 46:455-464
30. Jensen, R. A., Morse, D. E. (1984). Intraspecific facilitation of larval recruitment: gregarious settlement of the polychaete *Phragmatopoma californica* (Fewkes). *J. exp. mar. Biol. Ecol.* 83:107-126.
31. Highsmith, R. C., Emlet, R. B. (1986). Delayed metamorphosis: effect on growth and survival of juvenile sand dollars (Echinoidea: Clypeasteroidea). *Bull. Mar. Sci.* 39:347-361.
32. Coon, S. L., Fitt, W. K., Bonar, D. B. (1990a). Competence and delay of metamorphosis in the Pacific oyster *Crassostrea gigas*. *Mar. Biol.* 106:379-387.
33. Morse, A. N. C., Morse, D. E. (1984). Recruitment and metamorphosis of *Haliotis* larvae induced by molecules uniquely available at the surfaces of crustose red algae. *J. exp. mar. Biol. Ecol.* 75:191-215

34. Pawlik, J. R. (1986). Chemical induction of larval settlement and metamorphosis in the reef-building tube worm *Phragmatopoma lapidosa californica* (Sabellariidae: Polychaeta). *Mar. Biol.* 91:59-68.
35. Raimondi, P. T. (1988). Settlement cues and determination of the vertical limit of an intertidal barnacle. *Ecology* 69:400-407.
36. Hannan, C. A. (1984). Planktonic larvae may act like passive particles in turbulent near-bottom flows. *Limnol. Oceanogr.* 29:1108-1116.
37. Highsmith, R. C. (1982). Induced settlement and metamorphosis of sand dollar (*Dendraster excentricus*) larvae in predator-free sites: adult sand dollar beds. *Ecology* 63:329-337.
38. Burke, R. D. (1984). Pheromonal control of metamorphosis in the Pacific sand dollar, *Dendraster excentricus*. *Science* 225:442-443.
39. Bernstein, B. B., William, B. E., Mann, K. H. (1981). The role of behavioral responses to predators in modifying urchins (*Strongylocentrotus droebachiensis*) destructive grazing and seasonal foraging patterns. *Mar. Biol.* 63:39-49.
40. Maki, J. S., Rittschof, D., Schmidt, A. R., Snyder, A. G., Mitchell, R. Factors controlling attachment of bryozoan larvae: a comparison of bacterial films and unfilmed surfaces. *Biol. Bull.* 117:295-302.
41. Bonar, D. B., Coon, S. L., Walch, M., Weiner, R. M., Fitt, W. (1990). Control of oyster settlement and metamorphosis by endogenous and exogenous chemical cues. *Bull. Mar. Sci.* 46:484-498.
42. M. Stern and A. L. Geary, *J. electrochem. Soc.* 104, 56, 1957.
43. I. Epelboin, C. Gabrielli, M. Keddam and H. Takenouti, in *Electrochemical Corrosion Testing* (Edited by F. Mansfeld and U. Bertocci), p. 150, Special Technical Publication No. 727, American Society for Testing and Materials, Philadelphia, PA,

1981.

- 44.I. Epelboin, C. Gabrielli, M. Keddam and H. Takenouti, in *Comprehensive Treatise on Electrochemistry* (Edited by J. O'M Bockris, B. E. Conway, E. Yager and R. E. White), Vol. 4, p. 151, Plenum Press, New York, 1981.
- 45.K. Hladky, L. M. Callow and J. L. Dawson, *Br. Corrs. J.*, Vol. 15, No. 1, 1980.
- 46.J. E. B. Randles, *Discuss. Faraday Soc.*, Vol. 1, 11, 1947.
- 47.K. Juettner, *electrochem. Acta.*, Vol. 35, No. 10, p. 1501, 1990.
- 48.K. S. Cole and R. H. Cole, *J. chem. Phys.*, 9, 341, 1941.