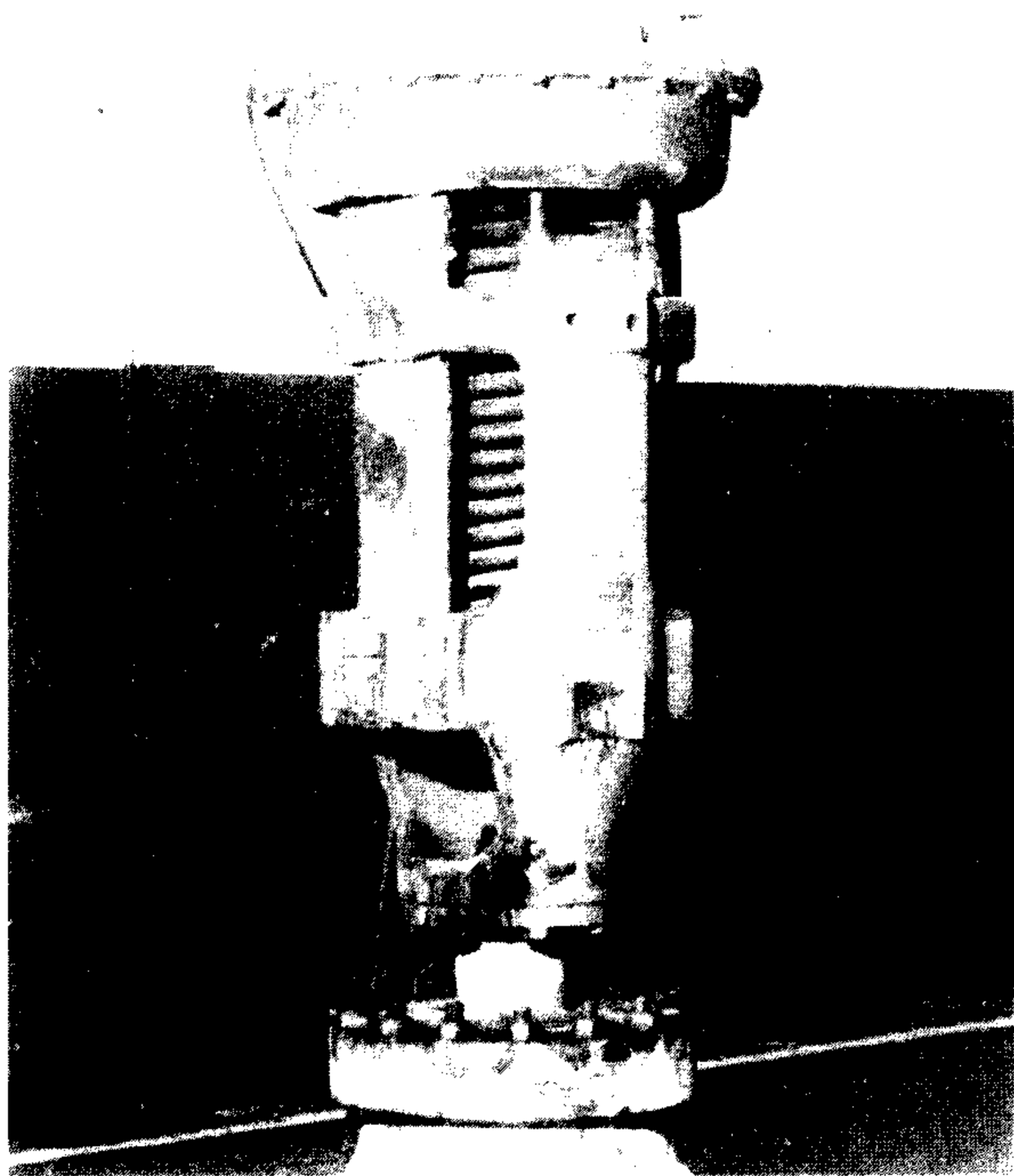




金屬材料 陰極防蝕技術

廖財昌・邱明義

金屬材料若與海水、土壤等電解質長期接觸，極易由於局部電池或伽凡尼效應等導致腐蝕。針對此類腐蝕型態，使用電化學理論的陰極防蝕法（Cathodic Protection）已被證實效果極佳且廣被運用，本文將對陰極防蝕的基本原理及其概況作一般性之介紹。

前言

台灣地處亞熱帶，氣候高溫而多濕，對於各種設備和器材而言，腐蝕一直是困擾各界的問題。特別是一些設置於沿海地區，長年和海水直接接觸之設備，如港灣設備中的海岸鋼板樁或火力發電廠的冷凝器管路等，更是深受腐蝕之害。國內每年因腐蝕而造成之有形及無形損失，其金額數字頗為龐大。為此，如何針對腐蝕發生的原因而尋求有效之對策，實乃一極其重要之課題。

在各種防蝕對策中，針對浸漬於海水或淡水，以及和土壤、混凝土、化學液體等電解質相接觸之金屬材料，陰極防蝕（Cathodic Protection）已被證實為最有效之腐蝕防治法。台電公司已運用此項技術普遍實施於各相關之電廠設備，中油公司亦利用此種技術防止輸油管線之腐蝕，近年各界也

相繼研究將此種技術應用到鋼筋混凝土中鋼筋之防蝕。

腐蝕現象

（一）腐蝕發生之原因

在討論陰極防蝕之前，必須先對腐蝕現象有所瞭解。針對金屬，腐蝕可定義為「金屬由於環境、化學或電化學的反應，逐漸由表面開始耗損」的現象，表1列出金屬腐蝕的種類和型式。

原始之金屬係以複合型態及礦物型態存在於自然界中，要將此類複合物或礦物提煉成金屬型態，則必須令其吸收並儲存能量。一旦金屬提煉成金屬型態，則隨時有回歸原始狀態之趨勢。當金屬釋放出能量，回歸原來型態的過程中，腐蝕現象即產生

表1 金屬腐蝕的種類和型式

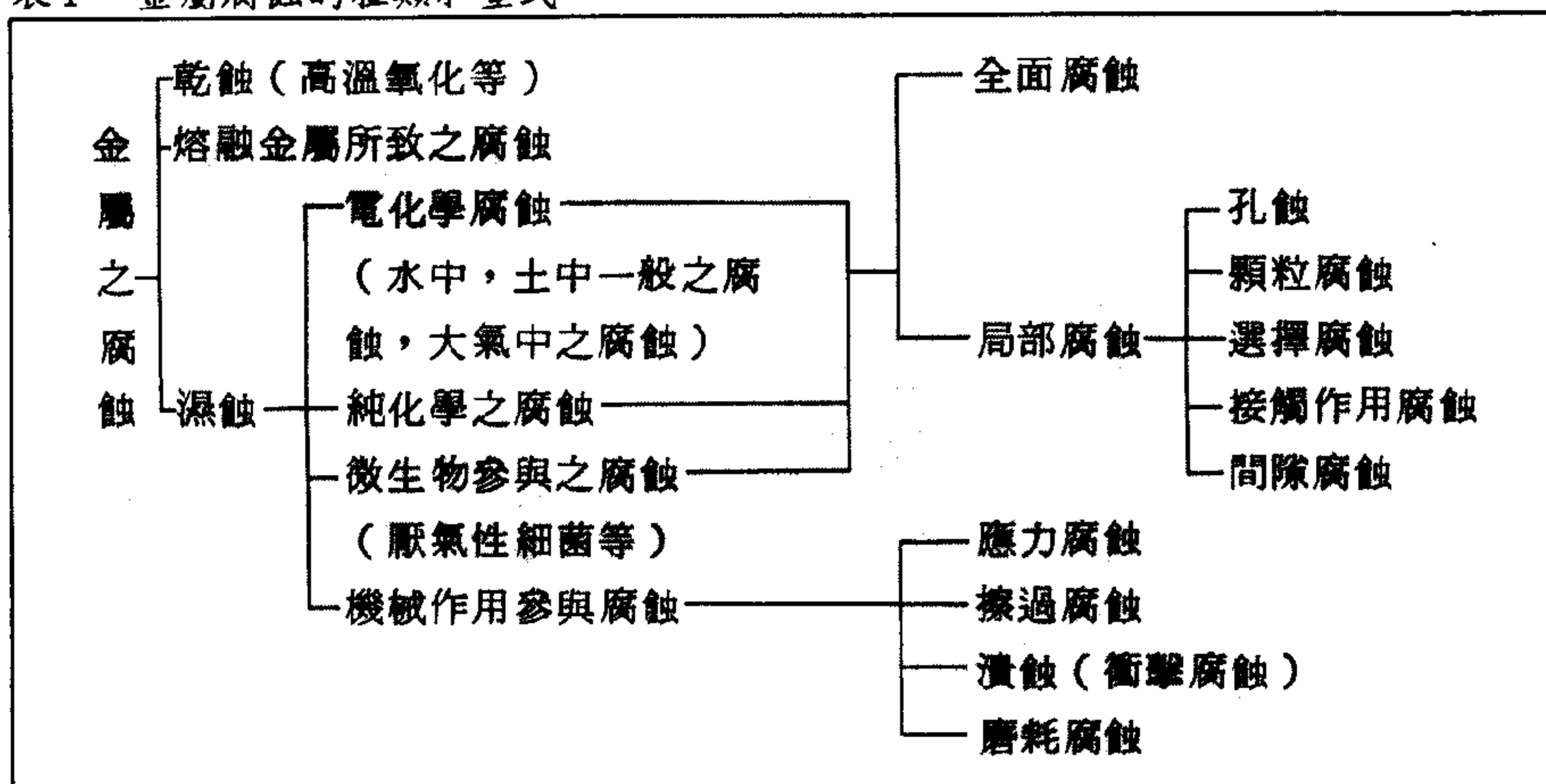


表2 金屬相對轉換能量大小之比較

高	鉀 (Potassium)
	鎂 (Magnesium)
	鈹 (Beryllium)
	鋁 (Aluminum)
	鋅 (Zinc)
	鉻 (Chromium)
	鐵 (Iron)
	鎳 (Nickel)
	錫 (Tin)
	銅 (Copper)
	銀 (Silver)
	鉑 (Platinum)
低	金 (Gold)

。表2列舉某些金屬相對轉換能量大小之比較。

以鐵為例，常見之鐵礦為赤鐵礦 (hematite)，係一種鐵之氧化物 (Fe_2O_3)，而一般常見之鐵銹亦為相同之化學成分。鐵礦提煉成鐵時所需之轉換能量在鐵生銹的過程中又被釋放出來，其能量的大小相同，而僅變化的速度不同而已。

鋼鐵由於產量豐富且加工容易，在諸多金屬材料中最被廣泛使用。但根據統計，鐵之總生產量的10～20%會因腐蝕而被損失掉。在工業先進國家每年耗費無數人力、物力來從事金屬的防蝕工程，

其中泰半係針對鋼鐵材料。因此陰極防蝕的實施對象亦以鋼鐵為重點，當然其他的金屬亦可使用。

(二)電化學腐蝕之機構

由於金屬原子係由金屬離子和電子結合而成，因此金屬之腐蝕氧化或受化學品之侵害，基本上可說是電子授受的結果。換言之，金屬腐蝕可將其視為一種電化學之反應。

腐蝕既係一種電化學反應，則與蓄電池之作用極為相似，亦即必須具有陽極電極 (Anode)、陰極電極 (Cathode)，以及作為離子通路的電解質和電子通路的導線。

在腐蝕的電化學機構中，陽極就是表面被腐蝕，電流自金屬流出進入電解液之部位。而自電解液中接受電流流入的金屬部位即稱為陰極。

可導電的溶液稱之為電解質，可導電的原因是其中有離子的存在，離子可帶正電荷或負電荷，如水中就帶有等量的氫 (H^+) 和氫氧 (OH^-) 離子，雨水、露水、鹽水、強酸、強鹼均是可造成腐蝕之電解質。

在腐蝕電化學機構中之陽極和陰極一般稱之為電極 (Electrode)，若此陽極和陰極分屬不同的金屬，再以導線加以連接，則導線間必有電流通過，此即稱之為伽凡尼作用 (Galvanic action)，通稱為電池作用。■1即顯示此種情形。

此外，即使是相同材質的同一金屬，若置於電解質中，也會因各種因素在不同部位生成陽極和陰

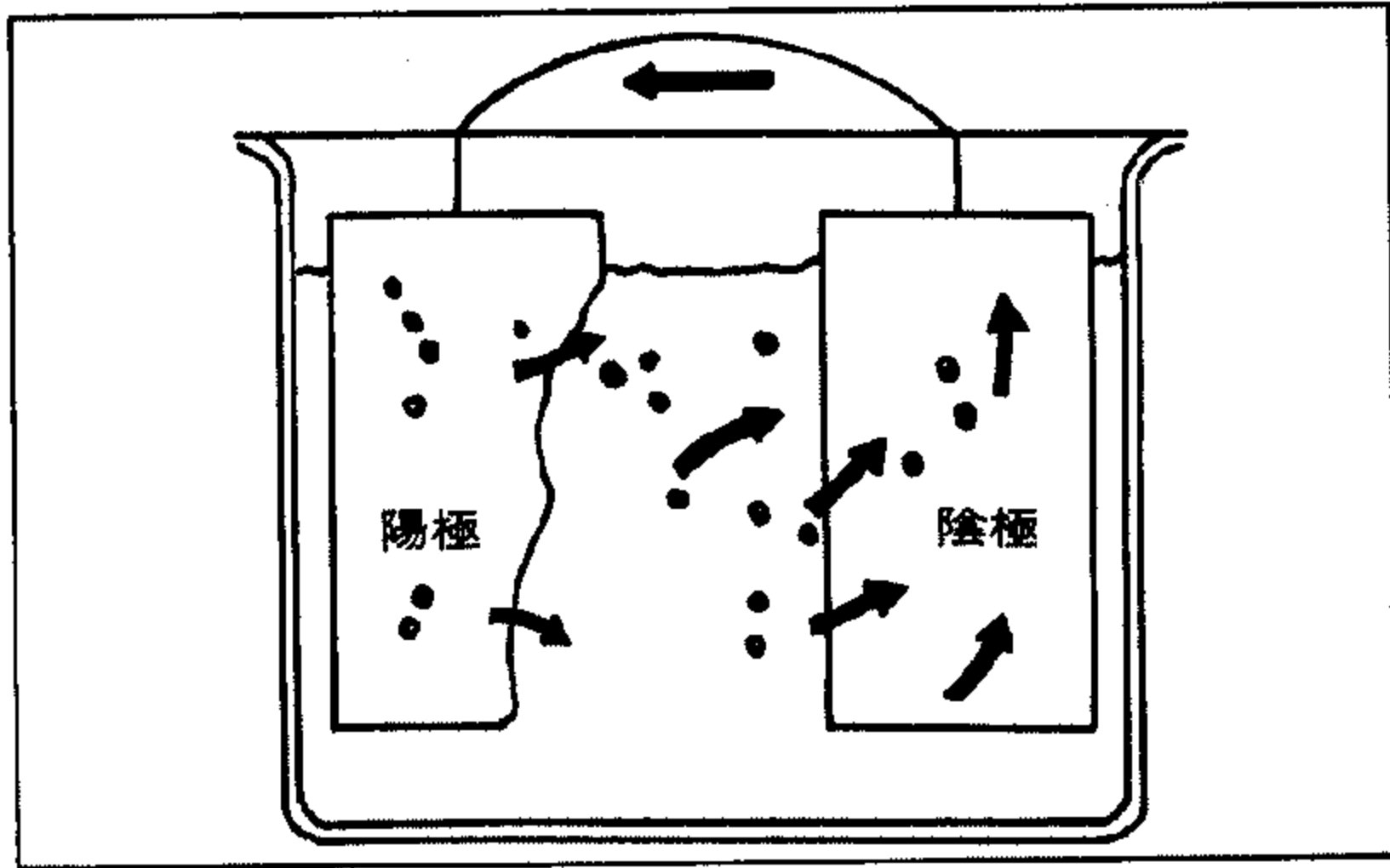


圖1 伽凡尼作用

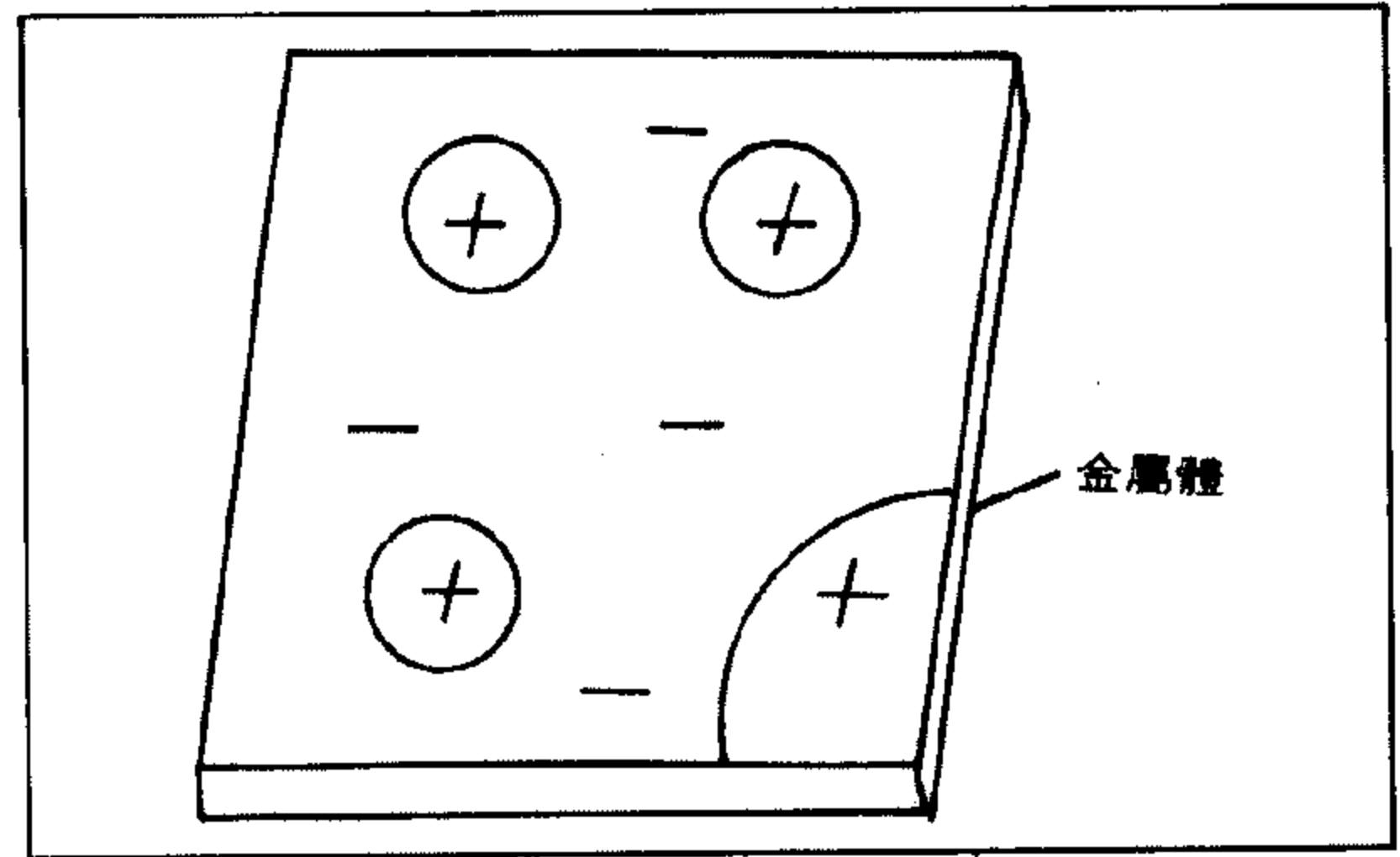


圖2 局部電池作用

極。此時金屬本身即為導體，此種現象稱之為局部電池作用 (Local cell action)，如圖2所示。

無論是伽凡尼作用或是局部電池作用，陰極和陽極之間因具有電位差而產生電流通，此種電流即稱之為腐蝕電流。

陰極防蝕之基本原理

鋼鐵等材料在水中、土壤中產生腐蝕之原因有很多種，雖然少數為單一原因所造成，但大多數為多項原因組合而成。其中腐蝕之根源主要基於表面所形成之腐蝕電池作用，因此，如果將此電池陽極部和陰極部之間的電位差去除，或是令金屬的離子化反應無法進行，則當能完全防止腐蝕。為了防止其離子化，利用人為方式外加電子來滿足高電位區（陰極部）之電子需求，則低電位區（陽極部）也就不會腐蝕，此為陰極防蝕之基本原理。而由供應電子方式之不同，又可分為犧牲陽極法 (Sacrificial anode method) 及外加電流法 (Impressed current method)。茲將此二種方法分述如下。

(一) 犧牲陽極法

獨立於電解質中之各種金屬材料，可利用高阻抗之電壓表配合各種標準電極測試其電位。此種標準電極又稱之為標準參考電極 (Reference electrode)，大多屬於溶液性之標準半電池電極，例如飽和甘汞 (SCE)，銀—氯化銀 (Ag/AgCl)，銅—硫酸銅 (Cu/CuSO_4) 等皆常被

使用。但此類電極由於離子滲透作用，久之將使內部溶液濃度受影響，因此不適合長期浸在水中使用；但由於其精確度高，因而常被使用於實驗室或現場之短暫測量。純鋅在海水中具有相當穩定之電位，如海水不受硫化物之污染，則其電位變動不大，因而現場均使用純鋅來當作參考電極，以測試其他金屬之自然電位或極化電位。在往後所述之控制電路中，均需使用此類電極以作為檢出被防蝕結構物之電位。

經由標準參考電極所測出各金屬之電位若加以彙整，則可得到一電動勢序列表，稱之為伽凡尼序列 (Galvanic series)。電位較負者表示該金屬較活性而屬陽極性，反之電位較正者屬陰極性。若將兩種金屬加以耦合 (couple)，則前者被腐蝕，後者即因而被保護，此即為陰極防蝕中，犧牲陽極之基本原理。表3列出各種常用金屬材料在海水中與各種標準電極之間的電位。

由於犧牲陽極法係利用兩金屬間之電位差所形成之伽凡尼作用來得到防蝕電流，故由表3中可知，若被保護體為鋼材，則只需使用電位較鋼為低之鎂、鋅、鋁等合金當做犧牲陽極，則鋼材即可受到保護而不被腐蝕。表4列出各種常用陽極材料之性能比較。

此種防蝕方式不需電源，陽極直接用螺栓鎖在被保護體上或直接鉚上（如圖3之例）。若陽極數量足夠且安裝確實，則在無嚴重污染的環境下通常有令人滿意的結果。由於陽極伴隨著電流的產生會逐漸耗損，每隔一段時間必須加以補充或更換。

現舉一典型的例子來說明犧牲陽極法之設計要

表3 伽凡尼序列

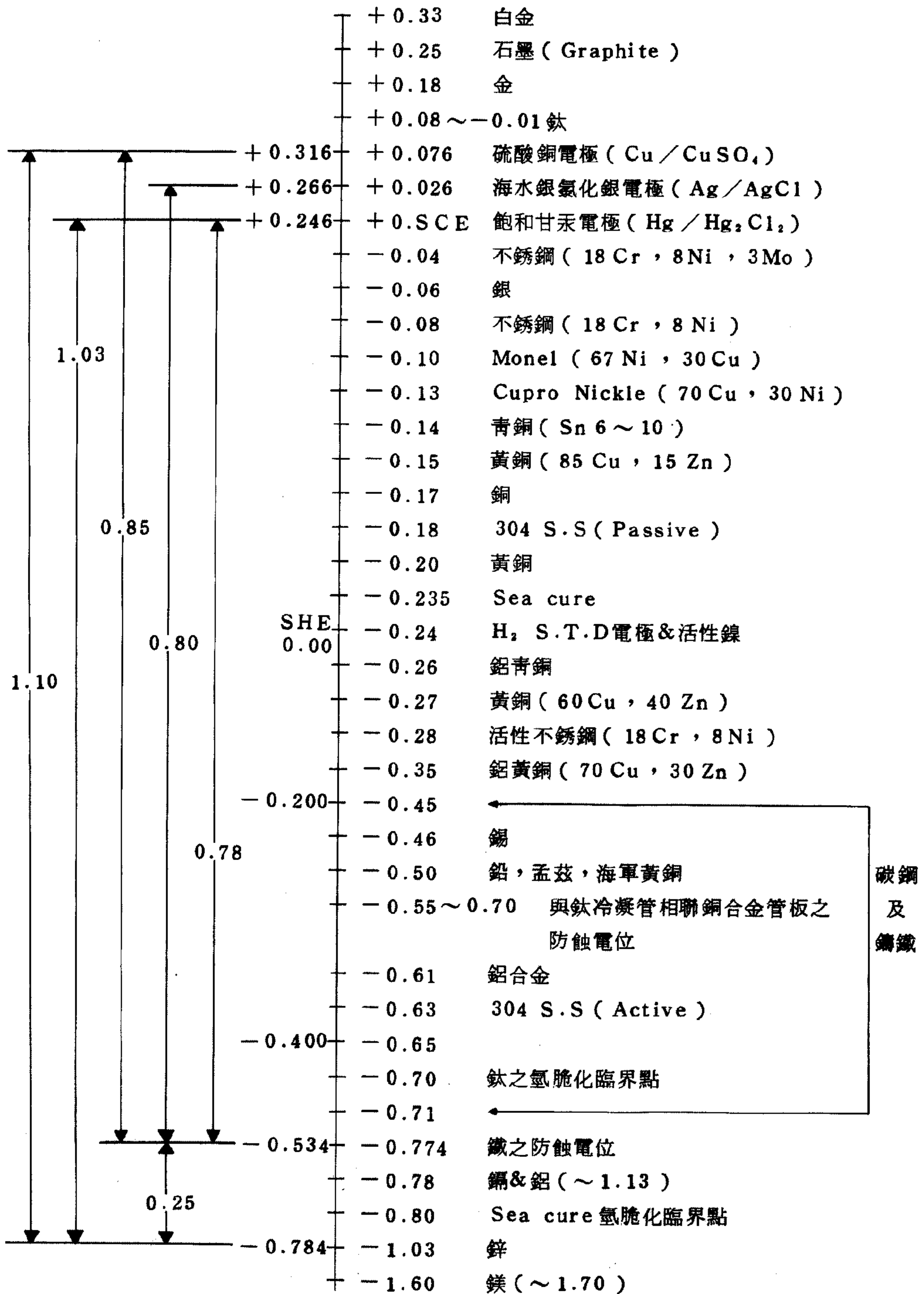


表4 常用犧牲陽極之性能

項 目	陽 極 種 類		
	鋁 合 金 陽 極 Al	鋅 合 金 陽 極 Zn	鎂 合 金 陽 極 Mg
陽極電位 (V, 飽和甘汞電極)	-1.10	-1.05	-1.48
與鐵之間的有效電位差 (V)	0.25	0.20	0.71
理論電量值 (A·H/kg)	2880	820	2210
產生電流效率 (%)	80	95	60
有效產生電量值 (A·H/kg)	2300	760	1330
比 重	2.74	7.14	1.77
使 用 環 境	海水中或電阻率 500 Ω-cm 以下之水中 、土中	海水中或電阻率 1000 Ω-cm 以下之水中 、土中	高電阻率之水中、土 中

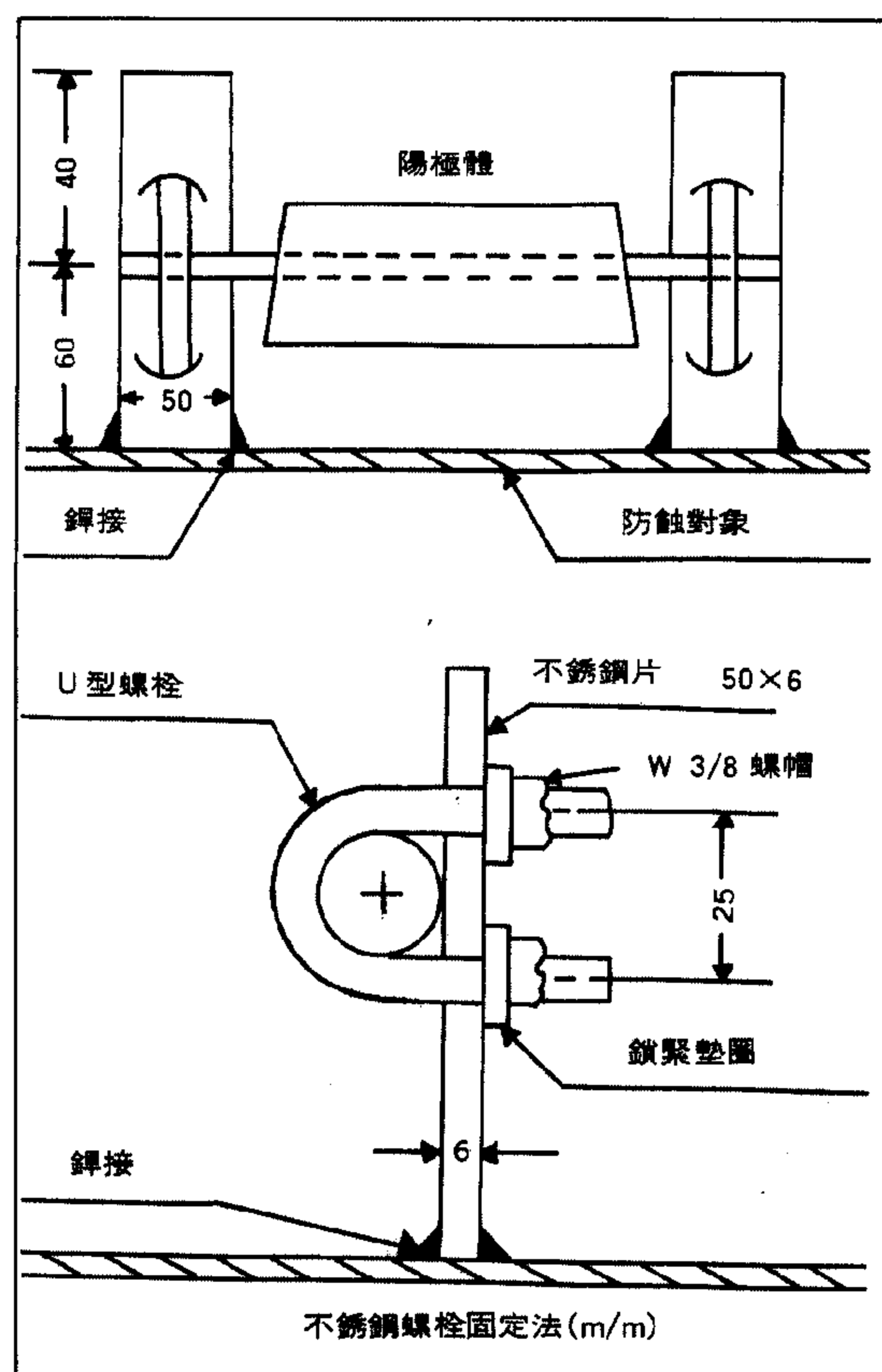


圖3 犧牲陽極固定法之例

點：

進行犧牲陽極設計時，結構物之面積必須較為精確的加以估算。面積求出後再算出其塗覆係數 (coating factor)，再以估算所需之防蝕電流，並決定陽極尺寸及數量。茲將有關之計算式列如下：

$$I_a = \frac{\Delta E}{R_a} \dots\dots\dots(1)$$

其中 I_a ：犧牲陽極電流 (A)

ΔE ：犧牲陽極與被保護體間之有效電位差 (V)

R_a ：放電電路之總電阻 (Ω)

$$R_a = \rho / 2 \pi L (2.3 \log 4 L / D - 1) \dots\dots(2)$$

ρ ：電解質之電阻率 (Ω-cm)

L ：犧牲陽極長度 (cm)

D ：犧牲陽極之等效直徑 (cm)

$$T = \frac{Q \times W \times f}{8760 \times I_a} \dots\dots\dots(3)$$

Q ：理論電量值 (A·H/kg)

W ：犧牲陽極重量 (kg)

T ：犧牲陽極壽命 (年)

f ：電流效率

I_a ：極化穩定後之平均電流

8760：年~小時之轉換常數

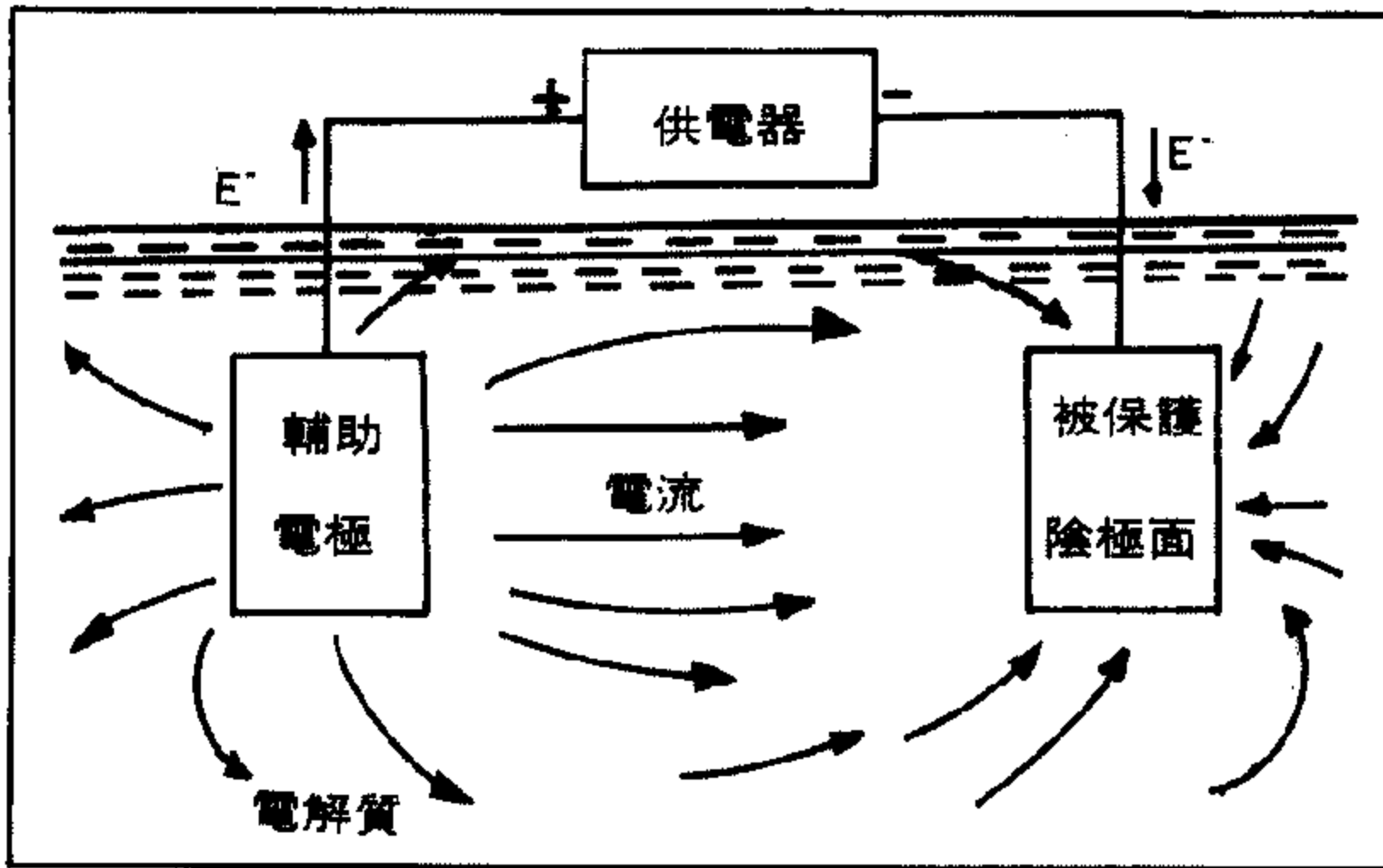
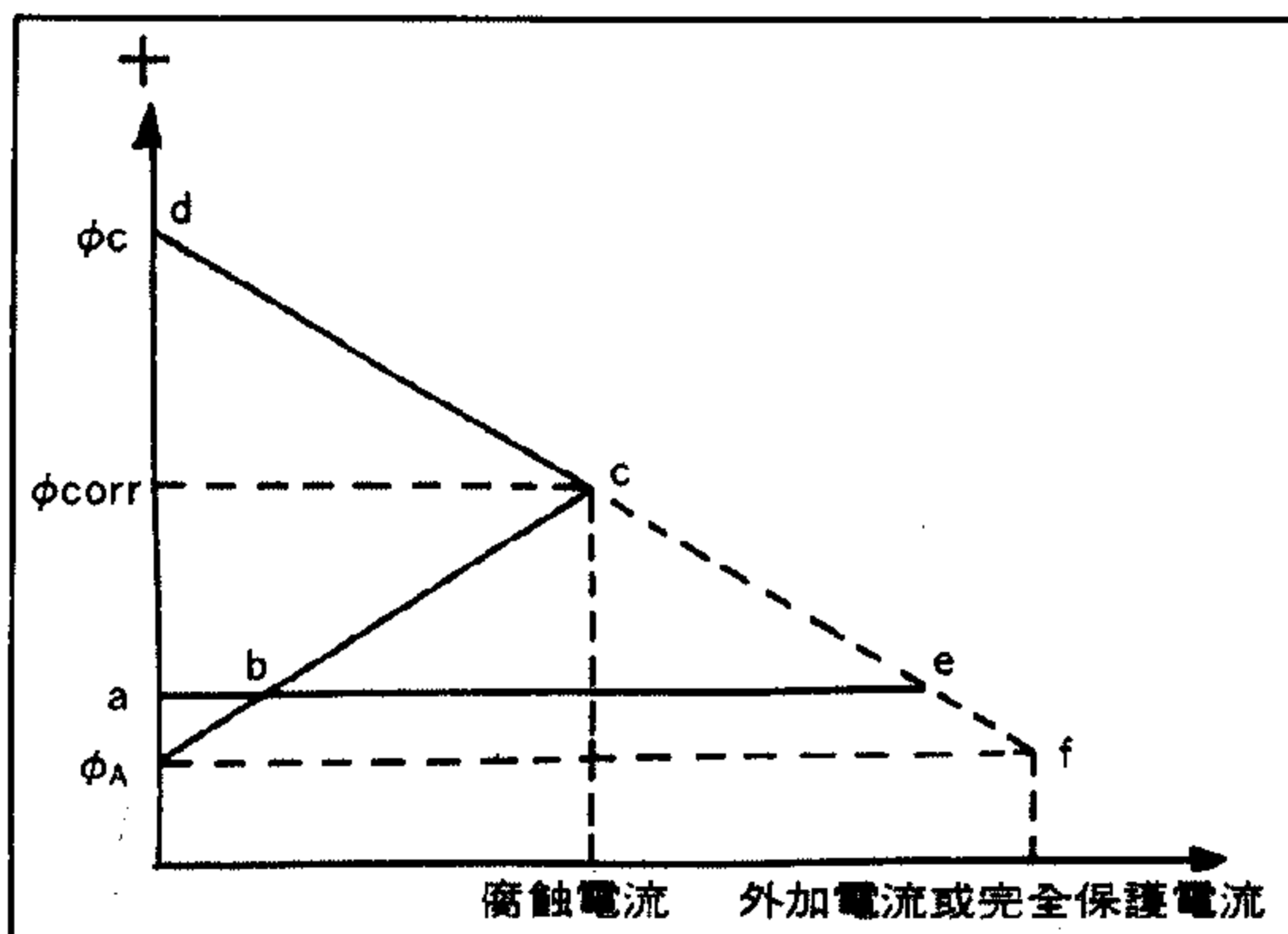


圖 4 外加電流法陰極防蝕



ϕ_A ：陽極之開路電位

ϕ_c ：陰極之開路電位

ϕ_{corr} ：腐蝕電位或稱自然電位

I_{corr} ：腐蝕電流

$I_{applied}$ ：外加電流或完全保護電流

圖 5 以極化圖形說明外加電流法陰極防蝕之原理

(二)外加電流法

陰極防蝕之另一種方法為外加電流法。如圖 4 所示，利用一直流電源供給器 (DC power supplier) 輸出直流電流，電源的(-)端以引線接到被保護之結構體，(+)端則接到設置於電解質中之不溶性電極。不溶性之輔助電極經電解質釋放防蝕電流，以供給結構體腐蝕反應中陽極部位所失去之電子。

外加電流法陰極防蝕系統中必須使用不溶性輔助電極，以保持可長年使用，一般設計之壽命均在 10 年以上，此類陽極大部份屬於伽凡尼序列表中較尊(+)之合金。目前常被使用者有鉛銀 (Pb-Ag) 合金，鍍白金鈦 (Platinized Titanium) 及高矽鑄鐵等陽極。表 5 列出各種陽極之放電電流密度及壽命。

自動控制式 外加電流法的系統組成

外加電流法係藉由消除局部電池效應來防止腐蝕。如圖 2 所示般，金屬體在電解質中存在著局部電池，如藉著外加電流使陰極極化，則陰極的電位逐漸降低，當陰極的極化電位低於腐蝕電位而達到陽極的開路電位時，則兩電極間無電位差存在，即不發生腐蝕電流，因而腐蝕作用即停止。外加電流法陰極防蝕理論之極化圖形如圖 5 所示。

現假設金屬已被極化而略超過陽極的開路電位

表 5 各種陽極之放電電流密度及壽命

陽極材質	海水中典型放電電流密度 (Amp/m ²)	消耗量 (gms/amp-yr)
Pb (6%) Sb (1%) Ag	160 ~ 220	15 ~ 86
Pb (6%) Sb (2%) Ag	160 ~ 220	13 ~ 25
白金 (覆於鈦鉍或鉍上)	540 ~ 3200	0.01
石墨	10 ~ 40	230 ~ 450
Fe (14.5%) Si (4.5%) Cr	10 ~ 40	230 ~ 450
磁性氧化鐵 (Fe ₃ O ₄)	10 ~ 40	20 ~ 150

ϕ_A ，則腐蝕率仍為 0，所增加的電流並無效益，徒增消耗，且有時反可能引起金屬的氫脆化現象。所以在實用上外加電流值應保持在接近理論上最低值，亦即保持在 ϕ_A 。如果外加電流低於完全保護所需之電流，仍可獲得相當程度之保護。例如在圖 5 中，外加電流為 be，則腐蝕電位自 ϕ_{corr} 移至 a，腐蝕電流由 I_{corr} 減至 ab，當外加電流 be 增加時，電位 a 向 ϕ_A 移動，腐蝕電流 ab 也逐漸變小。當 a 和 ϕ_A 重疊，腐蝕電流 ab 變為 0，亦即所加之直流電流達到理論之防蝕電位值。

由上述得之，最理想的外加電流法陰極防蝕系統，應使極化電位永遠保持在陽極的開路電位 ϕ_A 。實際應用上，若電解質的環境狀況變化激烈，如流動的海水，由於其鹽度、溫度、成份、流速等諸多外在因素之變化，加上防蝕電流造成之陰極表面的極化生成物，使得防蝕電流量需要隨時調整，以維持固定之 ϕ_A 。手調式外加電流法陰極防蝕系統由於無法達到此要求，因此只適用於對象物環境變化不大之狀況，最近較進步之系統則使用自動控制式外加電流法陰極防蝕系統。以下針對此種控制系統加以概略性的介紹。

(一)主電路

控制系統係由主電路和控制電路兩大部份所構成。主電路依據控制電路送出的控制信號，隨時調

整送出之防蝕電流。

主電路基本上係一直流整流電路，由於使用情況之不同而有各種不同之整流方式。圖 6 列出常用之整流電路。其中之 b, c, d, e 經由控制 SCR 的閘極脈波 (gate pulse) 可自動控制輸出電流且響應 (response) 極快，適合環境變化甚速之防蝕系統，目前較常被使用。

(二)控制電路

控制電路包含防蝕電位檢出用之標準參考電極 (reference electrode)、DC/DC 隔離轉換器、標準電壓源、動態比較電路 (dynamic comparator)、同步電路、微分電路、緩衝電路及設定、監視、警報電路等。其方塊圖如圖 7 所示。

其中之參考電極係用以檢出被保護體之極化電位；DC/DC 隔離轉換器用來消除雜訊之干擾，並使檢出之極化電位忠實的反應在控制電路上。此極化電位和預先設定之防蝕電位在動態比較電路上加以比較，若極化電位高於或低於設定防蝕電位，則電路動作，輸出一變動位準之電壓，用以控制 SCR 導通之角度。電路動作後，將會逐漸收斂而最後固定在設定防蝕位準上。此外，同步、微分、緩衝及隔離電路係用來將外加電源予以波型處理後，與動態比較電路共同操作，輸出一可變區間之脈波，再予以微分、放大、隔離後送至 SCR 閘極，控

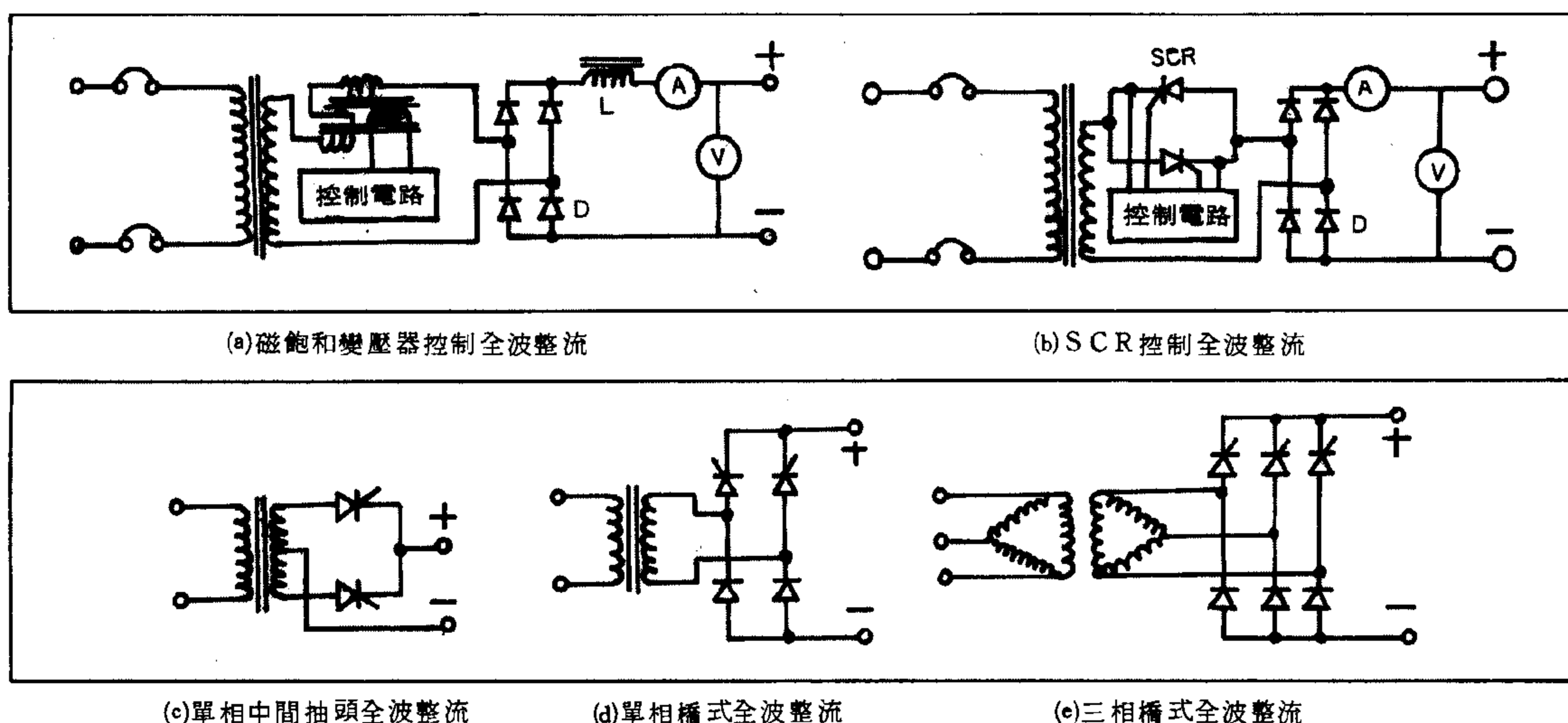


圖 6 常用之自動控制陰極防蝕系統之整流電路

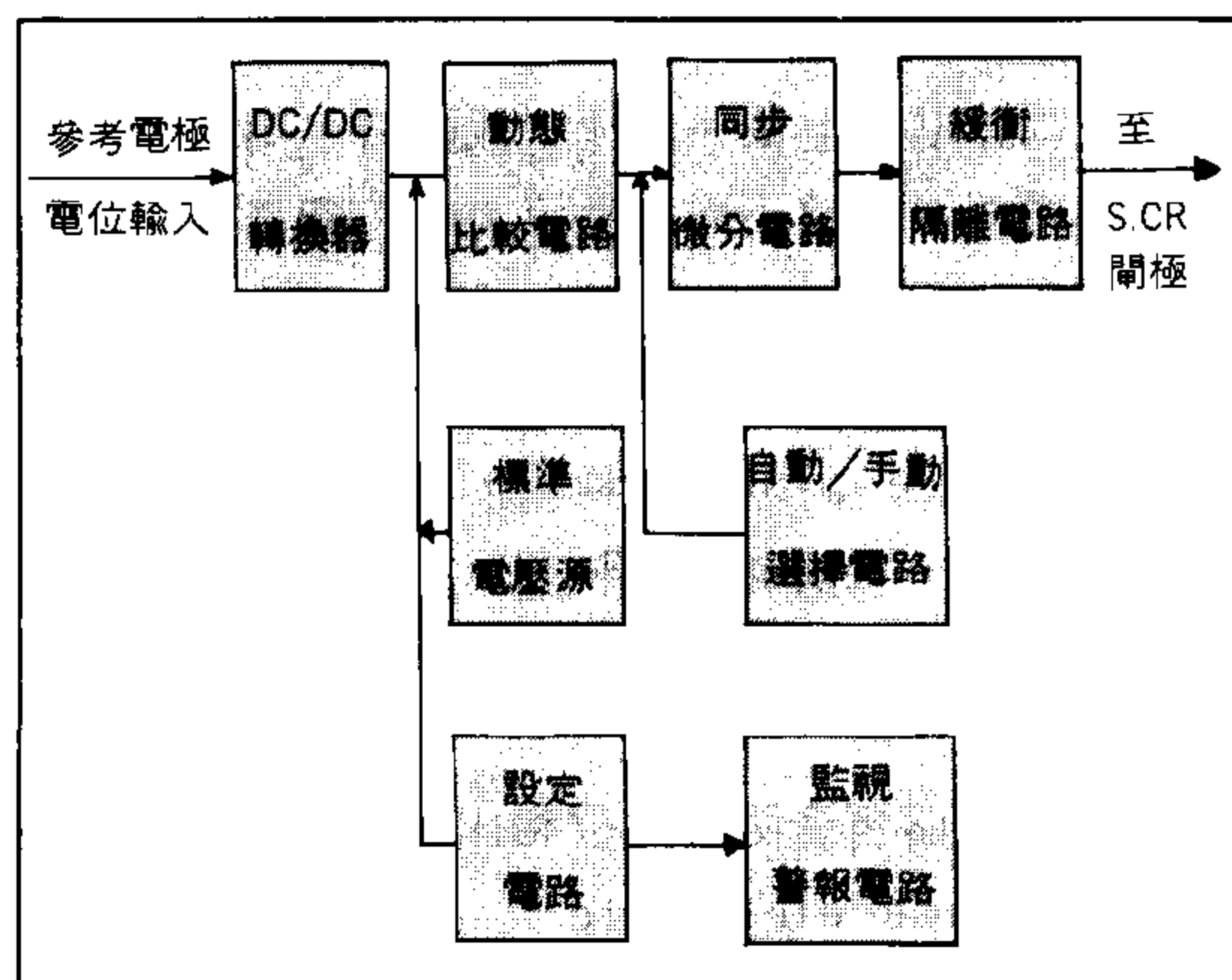


圖 7 控制電路方塊圖

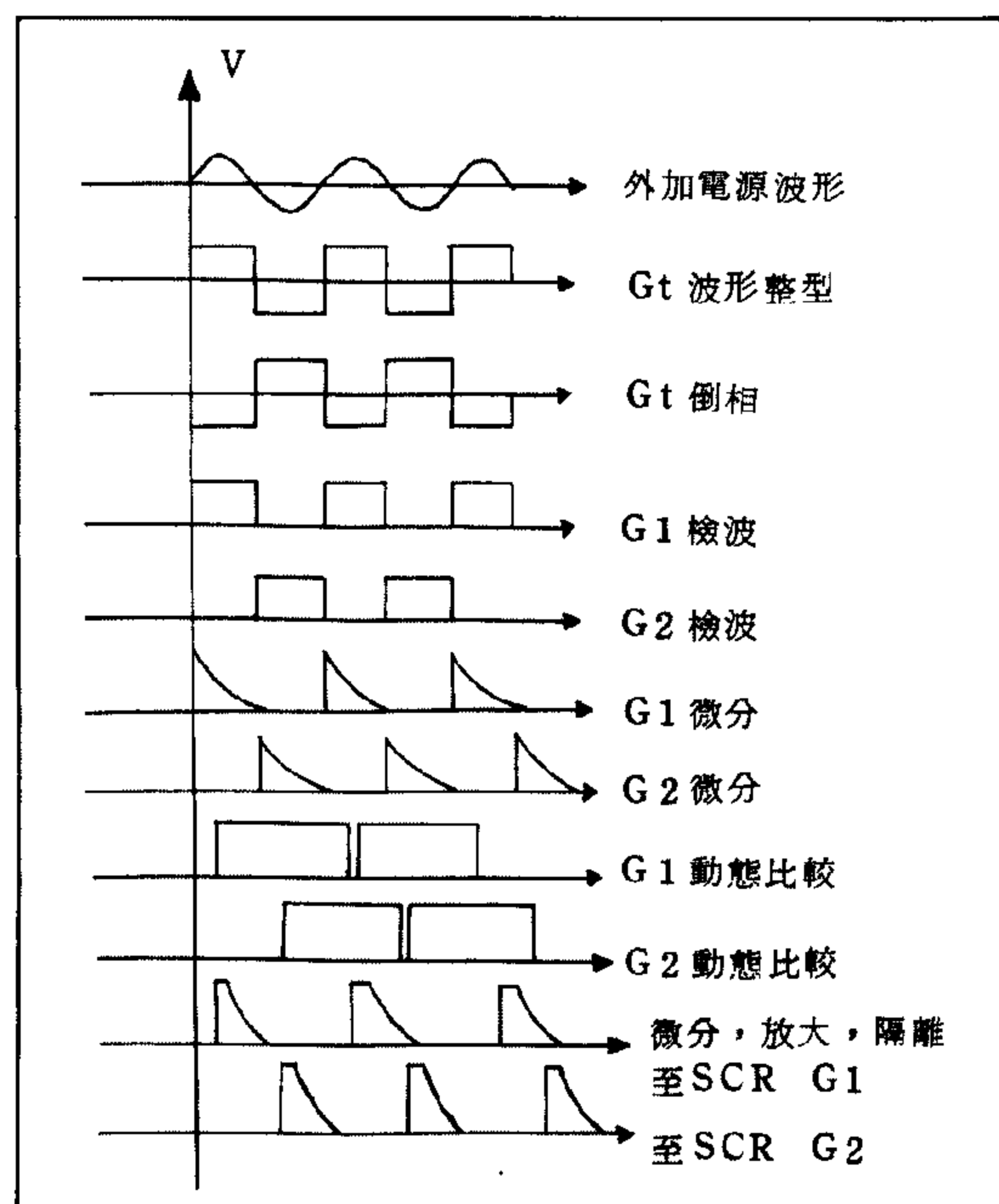


圖 8 控制電路之信號處理

制導通角度。圖 8 係此一連串動作之波型變化。

結 論

陰極防蝕對長年埋設在水中或土壤中，無法進行傳統式塗裝防蝕，或原有塗裝防蝕已漸劣化的金屬結構物，已被證明為一種節省人力和金錢的防蝕

方式。經由各防蝕公司及專家學者多年來的研究改進，此項技術已日臻成熟。

台電電力綜合研究所和各發電廠共同合作，針對最易腐蝕且防蝕不易的電廠取、排水口，攔污裝置、循環水管路及冷凝器、水箱等進行陰極防蝕研究，經過多年經驗的累積，目前已有相當之成果。尤以外加電流防蝕系統使用自行開發成功的自動控制電路，取代以往之手調控制系統，不但節省人力，控制精確，且工程費用亦大幅降低，堪稱效果卓著。

展望陰極防蝕未來的研究方向，乃在於如何將該項技術和電腦加以結合。在設計階段，可利用軟體模擬防蝕結構物三度空間之電位電流分佈狀況，以便提供設計時各項數據，如陽極數目、防蝕電流及參考電極之最佳裝置位置等。而在運轉階段，應可利用線上即時系統，分析被防蝕結構物內在外在條件之變化，立即加以反應在控制系統上。更進一步也可將數套防蝕系統加以彙集並利用電腦予以集中分析監控，則全廠之腐蝕狀況當能更加精確的掌握並予控制，此係今後努力的方向。

參考文獻

1. 廖財昌「電廠設備之陰極防蝕技術及本公司實施現況之探討」台電工程月刊第 483 期，77 年 11 月。
2. 工研院工材所「防蝕通訊 13」。

(邱先生現任台電公司電力綜合研究所試驗中心主任)

(廖先生現任台電公司電力綜合研究所股長)