

# 陰極防蝕方法之現況與進一步發展

- BY 吳覺宇 JOE Y. WU

\* 工業技術研究院、工業材料研究所研究員兼陰極防蝕計劃主持人

## 1. 陰極防蝕之起源及應用：

利用陰極防蝕方法在防止金屬受自然環境之腐蝕之使用概念由來已久了，1824年英國的H. DAUY 首先利用鋅板來保護木造船隻船底的銅板，但是由於這項防蝕技術之各方面了解仍然不夠，使用的例子也較少。一直到1930年代，美國由於地下埋管的腐蝕問題日趨嚴重，因此才開始大量投入研究及使用。第二次世界大戰過後，由於電化學方面基礎科學的長久進步，因此奠定了陰極防蝕技術在金屬保護方面的穩定地位，主要的幾項與本技術沿革的工作成果如下表列：

表一 陰極防蝕之沿革大事記：

- |       |  |
|-------|--|
| 1824  | H. DAUY (英) 用鋅板來保護木船底銅板，接著在鐵板上使用依然有效。  |
| 1834  | M. Faraday (英) 試驗鑄鐵腐蝕量與電流量之間的關係，首先開始陰極防蝕之基本原理研究。                                 |
| 1905  | E. Cumberland 利用外部電源方式來保護冷凝器並獲得專利。   |
| 1910~ | G. Harkw, J. McNamara (英) 與 J.   |
| 1918  | K. Clement, L. V. Walker (美) 以及 O. Bauer, O. Vogel (德) 在稀酸及塩水中測定 Faraday 定則之正確性。 |
| 1913  | N. B. S. (美) 首先設立電蝕委員會，調查漏電所受成電蝕的問題。   |
| 1928  | R. J. Kuhn (美) 首先定出地下鐵管之陰極防蝕標準為 $-850$ MV (S.C.E.)                               |
| 1930  | 以後 美國大量利用陰極防蝕方法來保護地下管路。  |
| 1931  | U. R. Evans, L. C. Bannister 及 S. C. Britton (英) 研究陰極防蝕所需電流密度。                   |
| 1933  | 日本學術振興會成立電氣防蝕委員會。  |
| 1938  | R. B. Mears 及 R. H. Brown (美) 提出陰極防蝕之局部電流理論。                                     |

1955 以後 各國均開始實施陰極防蝕來保護金屬材料免受環境之腐蝕。

陰極防蝕的方法大量使用迄今約30餘年，其中也經過過度的修正技術，而至今也已廣泛的使用在下列之設備、機具之上：

### (1) 港灣、海洋構造物：

包括港灣堤防、棧橋、鋼板樁及鋼管樁、石油挖掘平台、海底管、海底沉埋箱等。

### (2) 船舶：

包括船體外板、船舶推進器、海水槽類、船用冷凝器等。

### (3) 陸上設施：

包括冷凝器、冷卻器、熱交換器、海水蒸餾器、貯水槽、溫水器以及蒸發器等。

### (4) 地下構造物：

包括瓦斯管、水道管、自來水管、油槽底板、建築物基礎、地下油槽等。

## 2. 犧牲陽極之開發近況：

犧牲陽極的使用大都見於地下構造物及海水環境之防蝕應用，現在在世界上的使用量約為數萬噸之譜。其主要的要求為：(1)與被防蝕物之間在使用時有足夠而安定的電位差。(2)每單位重量的常量電流量大，而且自己自發的腐蝕量低。(3)製造容易且價格低廉。目前常被使用的有鎂合金系、鋅合金系以及鋁合金系等犧牲陽極

### (A) 鎂合金系犧牲陽極：

在約40年前Dow Chemical公司最早研究不純物添加對陽極性能之影響，1946年發展出最好的AZ-63合金(H-1)，1955繼續完成特低電位的Mg-Mn合金(galvomag)，1959年間日本輕金屬中心進一步研究Fe, Cu, Ni等不純物之影響，發現Mn, Fe之不良效果。目前在各國間最常用的為Mg或Mg-6%Al-3%Zn及Mg-1%Mn的犧牲陽極，但是其由於自發的腐蝕(Self-Corrosion)很嚴重，因此其電流效率只能維持在50-60%之間。因此通常使用時較不經濟，只適

用在電阻值較高的土壤中。

#### B) 鋅合金系犧牲陽極：

鋅合金系作為犧牲陽極已有160年以上的經驗了，第二次世界大戰後發現Fe的添加對鋅合金系電流效果有不良的影響，因此目前大都控制在0.0015%以下。

1955各國的研究資料顯示在鋅合金中添加0.2-0.5%的鋁或添加Cd, Si對此類合金的均勻溶解性都有正面的效果，因此目前所使用的鋅合金犧牲陽極大都為Zn-Cd或Zn-Si及Zn-Al合金。

根據美國海軍的使用規範中，海底管件及船舶均使用此類合金作為犧牲陽極之用。

#### C) 鋁合金系犧牲陽極：

鋁合金系犧牲陽極的發展較前兩種合金系稍慢，到了1965年間才正式展開研究工作。一般來講在這種合金中大都添加0.3%~7%的鋅及Sn, Hg, In, Mg, B, Ca, Bi來增加其溶解時的均勻性，現在在使用中的各種成份專利約有100餘種，而最主要的為Al-Zn-In系以及Al-Zn-Mg-In-Sn系(日本)，及Al-Zn-Hg, Al-Zn-In-Si(美國)等。其中以含Hg的電流效率達2820 Ah/Kg為最高，但由於有環境污染的顧慮，因此大都以使用Al-Zn-In系為多。Al-Zn-In系的電流效率為2450~2600 Ah/Kg，電位達-1100 MV (S.C.E.)。

因此在海洋中構造物大都使用鋁合金系為多，不但有極好的效果，而且使用年限可以較長。其使用壽命約為等重的鋅合金系之三倍壽命以上。最近更進一步的發展為Al-Zn-In-Mg系，其電流效率可以提升到2700 Ah/Kg，有極優的陽極性能。

#### 陰極防蝕的檢測：

陰極防蝕檢測的目的在於：(1)確定被防蝕體在良好的保護條件下。(2)找出不正常運作點，以為調整及修護的依據，因此金屬構件在實施陰極防蝕的工程後，檢測的追蹤是絕對必要的。

陰極防蝕檢測的方法有：(1)被防蝕體的表面觀察及利用超音波測量板厚。(2)被防蝕體在通電後及連線的參考試驗片的重量比較。(3)被防蝕體的電位測定，是否在保護範圍內。(4)被防蝕體流入電流密度之測定。

#### (A) 電位的測定：

電位之測定為陰極防蝕檢測的最主要方法，其測量結果可以確定：(1)被防蝕體的防蝕狀態確定。(2)防蝕不良位置的檢出。(3)迷散電流的出處及流量。(4)附近構造物

之干涉程度。

當然電位檢測的結果牽涉到工作的專業性，因此必須要有專門從事陰極防蝕的人員來解釋，才能真正發揮其可信賴性。另外檢測的精確度也相關到其測量所使用的儀器設備。

#### ① 參考電極：

在海水系統中常用的參考電極有Ag/AgCl或純鋅電極，土壤中之應用到常用飽和硫酸銅電極及純鋅電極，不過目前各相關研究則着重於固體而溶解性低、使用壽命長的參考電極的開發研究。

#### ② 地下埋設管之電位檢測方法：

對於地下埋設管測定的方法中，一般是將參考電極裝置在埋設管的正上方土壤上以測量之，但是有時會因土壤中由管子到參考電極的IR drop關係，因此實際的電位會比測量到的電位稍有差異。而近年來利用防蝕電流短暫斷電的辦法來測量直電位衰減的情形，可以利用一排參考電極來決定其IR Drop的值來補償實際的電位差值。

近來最常用來測量電位的Prode有如圖1所示者，其一端與地下埋設管接觸，一端接地就可精確的測量出其管材所處的目前電位為何，而且可以同時將IR Drop補償掉。

#### ③ 海中構造物之電位檢測方法：

海水中構造物的電位檢測方法，首先將參考電極由水面上吊入海中，然後以潛水供利用探棒接觸被防蝕體，以參考電極的相關位置為其局部之電位值。近年來這方面的研究日益增加，美國方面在近年來設計如圖2之裝置，利用Ag/AgCl電極及發光源在海水中直接接觸，可以直接讀出其電位讀數來，這樣附在船邊可以讀出在不同海域的數值來。

有時候海水中的測定也會受地磁，或者船舶本身的電源設備的干擾影響，最近則有利用測量防蝕電流流入量的測量來補償電位測量的不足。

#### ④ 電位的自動控制系統：

在強迫電流法的陰極防蝕中，防蝕電位會隨環境中的溫度、流速、污染程度等而改變，尤其是對於在各個不同海域中行走的船隻，尤其是重要，其防蝕電位要隨時自動的補償以確保防蝕效果之穩定。其簡單的示意圖如圖3所示。

#### 4. 陰極防蝕之法規、規格以及技術基準：

在前面討論中知道既然陰極防蝕是一種專業性極高的工程科學，因此必然有其一定的法規、規格以技術基準，方可確保其防蝕之效果。

(A)地下埋設構物之適用：

近年來地下埋構物的防蝕通常是表面被覆與陰極防蝕一起實施以達到複合防蝕的效果。1971年美國對於天然氣及石油埋設管規定一定要做到表面被覆及陰極防蝕同時施行之加乘防蝕效果。NACE在1983年重新審議其判定基準設計以及施工保固的規定，詳細可參考NACE Standard RP - 01 - 69 (1983 Revision)。在日本方面通產省規定地下管線均必須要有陰極防蝕設計，尤其是高壓的油氣，瓦斯輸送管線，必須遵照1981年之高壓力技術協會HPIS - G - 105之石油槽防蝕管理指針辦理。

(B)海洋構造物的適用性：

在NACE方面，1976年公佈石油探掘用海上平台之防蝕規範，1983重新審訂NACE Standard RP 01 - 76 (1983 Revision)及海底管線防蝕法規範1975公布，NACE Standard RP - 05 - 75，英國方面則在1973年BSI規定防蝕規範BSI CP 1021 - 1973。日本則1979發布港灣設施防蝕對策及1980超大型石油槽，海上貯油設施之防蝕規範，1983年日本水泥協會則發表海洋水泥構造物防蝕指針(案)。

(C)犧牲陽極測試規範：

犧牲陽極其性能將影響防蝕的電流量、消耗率、電位值等效果，因此在使用前都必須先經過一套完整的測試，以確保其品質。

1967日本學術振興會第97委員會首先制定犧牲陽極的測試規範，1982重新審議修正，54-1分會接着制訂土壤內用犧牲陽極之測驗規範。對於海洋構造物NACE與ASTM以及英國方面之共同委員會1979也訂定了國家試驗規格，同時也正在訂定船舶級及石油公司的各自需求的試驗法。

5.陰極防蝕的進一步發展：

在過去的陰極防蝕設計中，大都以被防蝕體之表面積與保護電流密度的關係來計算其所需的陽極數目，然後再平均分配到各個位置上，這樣子的話，由於目前污染的情形，使得環境中的導電度，侵蝕因子的改變，其所需的保護電流密度之關係都會有所不同，因此，在陰極防蝕的設計不能一概而論，再者，由於陰極防蝕是壹種電化學的反應現象，其電流值密度會隨距離而逐漸衰減，特別是利用犧牲陽極法的陰極防蝕法，其電流發生率與

陽極與陰極的相對面積有絕對的關係，因此每一個陽極設計都有其重新考慮的必要性，因此為補救傳統設計的缺陷，目前陰極防蝕設計都走向利用電腦finite element設計的方式來進行，利用電腦程式加上由實驗室中幾條簡單的個案電化學性質資料，即可以有效的預測到陰極防蝕的電位、電流分佈，以及其防蝕的使用年限，陽極形狀及位置設計的精確資料，更可以藉以了解污染環境防蝕效果之變異情形。

6. 結言：

陰極防蝕在金屬結構物的防蝕工程中，是一項非常主要的方法，隨著環境複雜化的了解，也隨著電腦的發展，陰極防蝕的設計走向一個更精確的設計方法—利用finite element之電腦模式來預測之，以期達到更有效的防蝕效果。

7.參考資料：

1. Toyoj, Kobayashi "Trends of Cathodic Protection in the Last 10 years." Boshoku Gijutsu 33, 326, 1984.
2. JOE Y. Wu "Concept of Sacrificial Anode Service Prediction in Submarine Cathodic Protection Application" To be presented in 1986 Asian Conference on Inspection Repair & Maintenance for the offshore & Marine Industries.