

# 金屬的陽極防蝕處理

吳覺宇

## 一前言：

金屬的防蝕保護有很多種，最主要分被覆防蝕與電氣防蝕兩大類，而其中電氣防蝕又可分為陽極防蝕及陰極防蝕，由於其金屬與腐蝕環境之不同各有其適用性。在這裡我們將首先介紹金屬的陽極防蝕保護。

## 二陽極防蝕之基本原理：

關於金屬陽極防蝕的基本原理討論，首先我們必須由金屬電化學特性說起，一般來講金屬的電化學特性在陽極之極化反應中可能有二種不同的特性，其電位與電流對數關係可以劃成如圖1及圖2兩種：

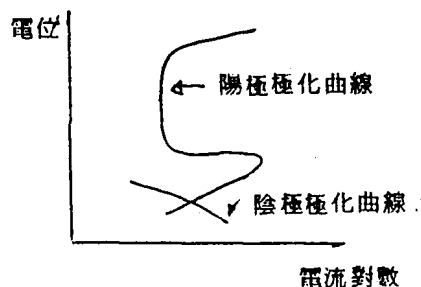


圖1. 鈍化金屬—環境關係

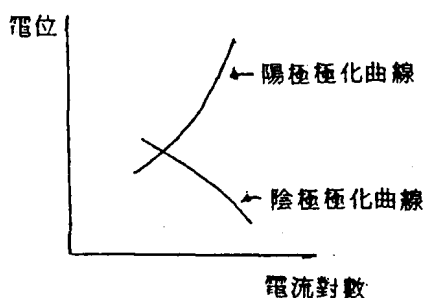


圖2. 非鈍化態金屬—環境關係

在這裡必須要強調的是，任何一種金屬沒有絕對是有鈍化態金屬—環境關係，也不是絕對非鈍化態金屬—環境關係，其相關性完全取決於金屬與環境的配合，也就是說某金屬在某一特定環境下可能形成鈍態，而在另一種環境下就沒有鈍態性了，而只有在有鈍態性可能發生的環境下才能做陽極防蝕保護了。

接著將繼續介紹何謂鈍態性，一般來講對於有鈍態性的金屬—環境關係圖可分為下列幾個區域，如圖3所示：

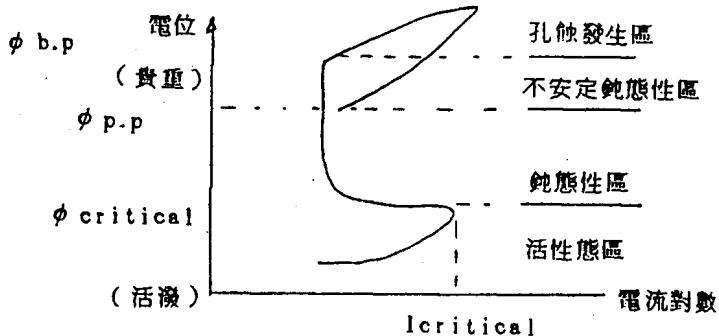
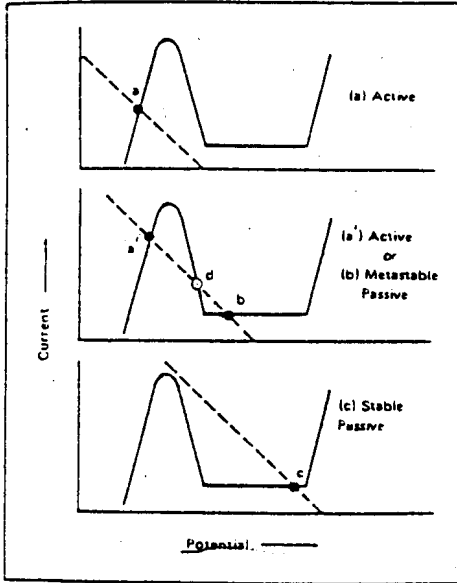


圖3. 鈍態性之分區圖

在電位最活潑( active )的方向，首先是活性態區，在這個區域內腐蝕反應電流與電位之提高而增加，金屬表面完全沒有保護性，也就是在腐蝕反應前期與腐蝕反應後期並沒有太大的腐蝕速率差異。當電位向貴重方向移動到超過 $\phi_{critical}$ 以上後，電流將大量的減少，通常只有 $10^{-5} A/cm^2$ 時，這種情形就叫做鈍態，在鈍態區域內，電流值並不會因電位的改變而提高，其發生的理論有幾種，包括氧氣在表面吸附而阻止了進一步腐蝕反應，或比較常見的是在金屬表面生成的腐蝕生成物阻止了腐蝕反應的侵蝕，通常這一層“膜”稱之為鈍態膜，而在本文將提到的陽極防蝕保護，主要的就是要把金屬的電位控制在這個區域，這樣可以達到降低腐蝕效率的目的。當電位繼續移動到貴重方向的 $\phi_{b.p}$ 以上時，電流又將大量的增加，其原因是金屬表面的鈍化膜被腐蝕離子突破了，造成局部的腐蝕形態，在這個區域被稱之為孔蝕發生區域，在金屬表面上將可以發現一點一點的小蝕孔，而不是一般常見的均勻及全面的腐蝕形態。如果經過發生孔蝕的電位後，再將電位向活潑的方向移動，將可發現中 $\phi_{p.p}$ 的位置，在 $\phi_{b.p}$ 到 $\phi_{p.p}$ 之間的電位中，如果已經發生孔蝕的位置，將可以繼續成長，而沒有孔蝕的位置將繼續保持鈍態，這個區域稱之為不安定鈍態區域。

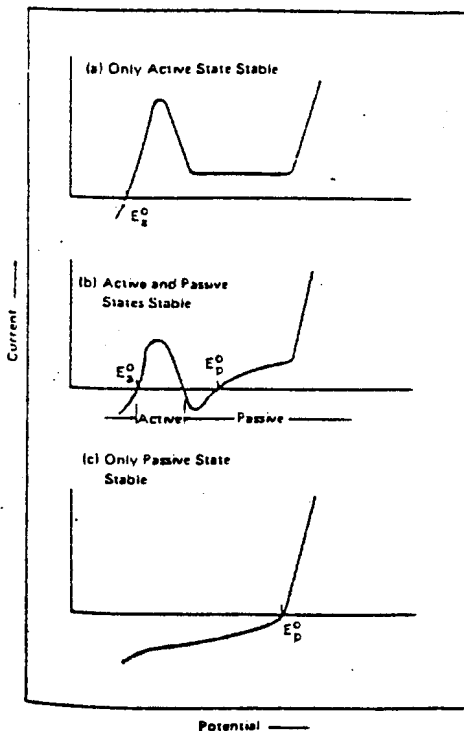
因此由以上的討論，我們知道在利用金屬與環境之關係，可以有如下列之關係，如圖4a. b. c. 在CASEI 中由4 a 圖陽極及陰極極

化曲線交在活性區域內就沒有防蝕效果，而在 Case 2 中，由 4 b 圖陽極及陰極分別交在鈍態區與活性區兩個地方，其電流將在兩個位置上互相變動，因此也達不到真正的陽極防蝕效果。只有在 CASE 3，這種電位控制之下才能真正達到陽極防蝕的效果。



理論圖形

圖 4. 各種不同的鈍態狀態



實際實驗的圖形

### 三影響陽極防蝕設定的環境因素：

在前面討論的金屬腐蝕鈍態性質的基本特性圖形，通常會受環境的各種因素而有所改變，其變動也常因金屬本身的合金成份，熱處理狀態以及環境而有所差異，但是一般來講對於環境的因素例如：溫度、流速以及其他相關離子濃度的關係大致可以表示為如圖 5. 所示。

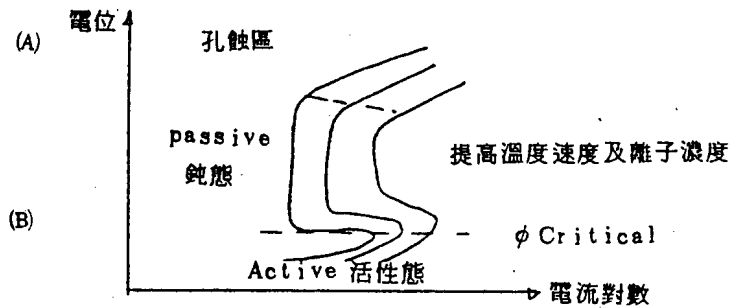


圖 5. 環境因素對陽極鈍態特性的影響

例如圖 6. 為鎳合金在不同濃度的  $H_2SO_4$  中的陽極極化曲線變動情形，在  $H_2SO_4$  濃度較高的條件下，鎳合金有較低的鈍態電流，也有較寬的鈍態區域可以提供更有效的陽極防蝕保護區域。另外在圖 7. 為在不同溫度下鈍態區域變化的一個例子，在 99.8 % 純鐵中很高溫度下 (大於  $50^\circ C$  以上) 沒有鈍態形成，而溫度愈低則可以發現愈穩定的鈍態反應，同時由活性態轉變為鈍態的間距也隨溫度降低而擴大，提供較好的陽極防蝕可利用區域，圖 8. 的 INCONELX-750 之溫度效果與圖 7. 之討論相近

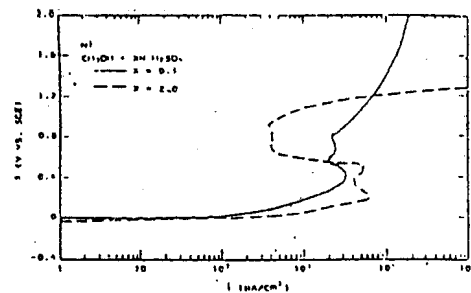


圖 6. 鎳在不同濃度  $H_2SO_4 + CH_3OH$  之鈍態性

特性也有相當程度的影響。

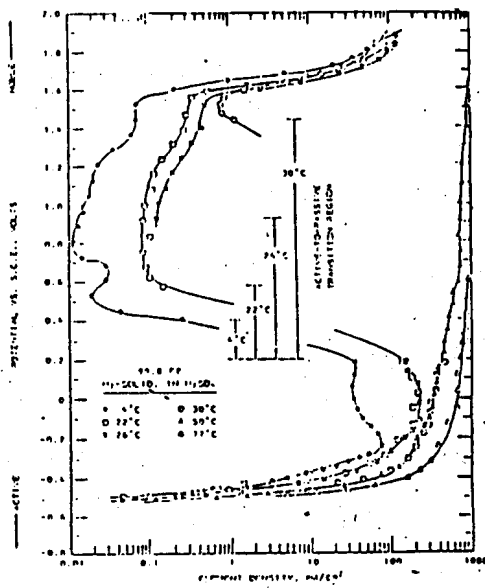


圖 7. 純鐵在不同溫度  $H_2SO_4$  之鈍態性

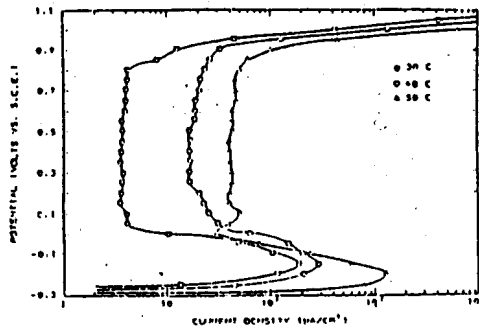


圖 8. INCONEL X-750 在不同溫度  $H_2SO_4$  之鈍態性

四 影響陽極防蝕設定的材料因素

圖 9. 為經整理後，各種鋼鐵中的添加元素對於鋼鐵在  $H_2SO_4$  中產生鈍態性質改變的影響，由圖中我們可以發現 Cr, Mo, V, Ti, Ni, Cu 等元素可以有效的降低達到鈍態的電流量，而 Cr, Ni, Si, Ti, W 等元素可以使鈍態電流大大降低而減少腐蝕損失及使鈍態膜更為穩定。Cr, Mo, Si, V, W, Ni 等元素可以將鈍態區的範圍加大，使鈍態膜被破壞產生孔蝕的可能性大大的減少，這些元素的性質却可以做為選擇不銹鋼，或高合金鋼的參考。

再由圖 10. 鈦合金中經過熱處理後有單一相及雙相 (two-phase) 之 Ti-Cr-Ta 合金之陽極極化曲線可以發現相變化 (phase Transformation) 在金屬的陽極防蝕 (鈍態性)

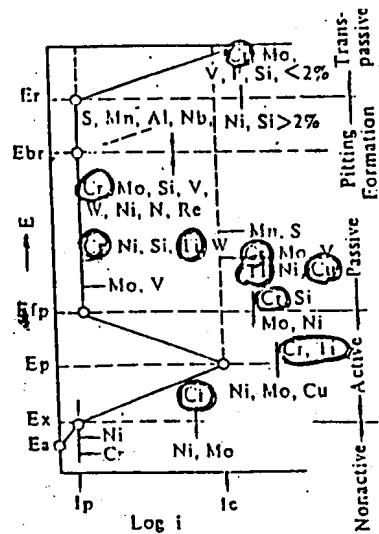


圖 9. 鋼中各種合金元素對其在  $H_2SO_4$  中鈍態性之影響

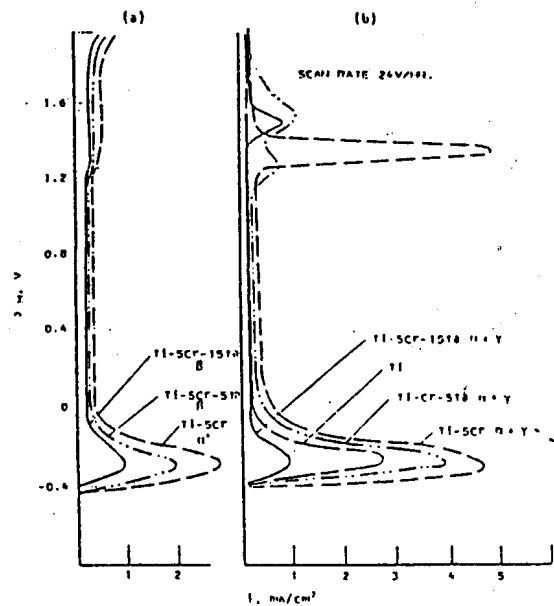


圖 10. 鈦中所含不同相對鈍態性質的影響 (A) 單相 (B) 雙相 Ti/Cr-Ta 合金

在一般來說可以利用金屬內添加元素達到下列的幾個目的來達到方便陽極防蝕的目的：

- ① 大量降低由活性態達到鈍態的電流量。
- ② 將鈍態區的  $\phi$  critical 電位向活潑方向移動。
- ③ 鈍態電流降低，以維持鈍態膜的溶解一再生的平衡。
- ④ 使腐蝕電位更低。
- ⑤ 提高鈍態區發生孔蝕的電位。

⑧盡量減少孔蝕到不安定鈍態的區域。

五時間效應

在實施陽極防蝕處理之先，都必須要由實驗室中試驗取得此種金屬在某一特定環境下的鈍態特性，而這種鈍態特性大都由恒電位儀 (potentiostat) 來作，其方法又稱為動電位法 (potentio dynamic)，而動電位法中又分為階梯式動電位法 (Step) 及掃描式動電位法 (sweep)。在兩種方法中所得到的數據，鈍態區的分布都會受動電位法電位改變速率之影響，如圖11.及圖12 即為 304 不銹鋼及鈦合金在 1 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>，25°C 時掃描所得的鈍態性質特性曲線。一般來講動電位掃描的速率 (V/sec) 愈快時由於鈍態膜的成長速率跟不上電位的改變，因此在這種非穩定狀態下所取得的鈍態曲線會向右邊移動，這樣會影響到鈍態區域的判斷以及鈍態電流值，如果這樣的話可能使控制電流 (Applied Current) 將金屬強迫到孔蝕區或活性區域而失去陽極防蝕的效果了。

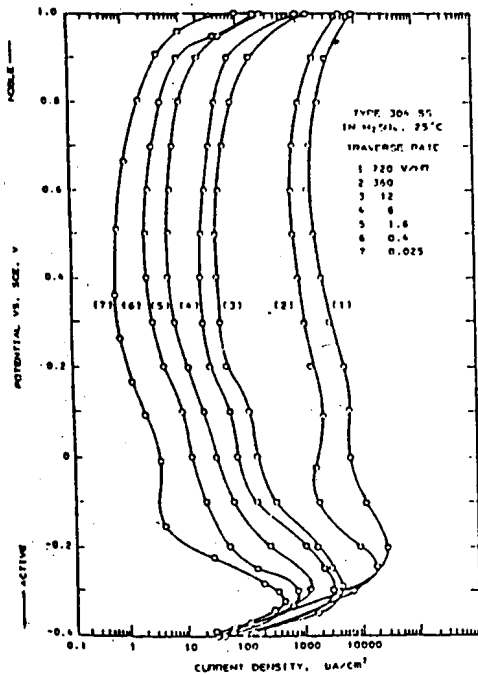


圖11. 304 不銹鋼在 1 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>，25°C 之鈍態特性

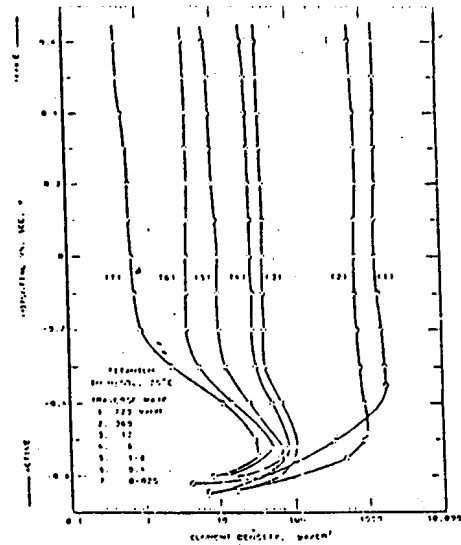


圖12 鈦在 1 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>，25°C 之鈍態特性

六陽極防蝕處理設備

在不銹鋼、碳鋼、鈦合金、高鎳合金等常用之金屬大都是利用作成鈍態膜，以達到陽極防蝕的效果。在本文中，主要將利用最常見硫酸中在討論其陽極防蝕處理的相關配合問題。

(a)防蝕裝置

圖13為一般做陽極防蝕最簡單的防蝕裝置，其中將包括電源控制器 (Controller)，直流電源 (D.C. power Supply) 參考電極 (Reference electrode)，陰極 (Cathode) 等設備。

在本文中將逐項說明：

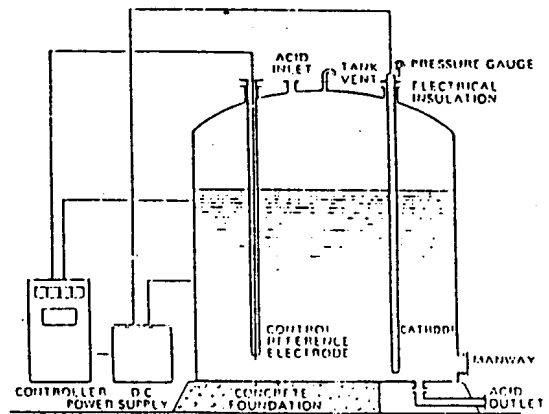


圖13陽極防蝕之裝置一例，Tank 為被保護物

(b)陰極裝置

陽極防蝕用的陰極材料通常會因使用環境之不同而有不同的選擇，如表 1. 之比較，包括

了高矽鑄鐵，Hastalloy鋁合金等等。其基本形狀如圖14.所示，其最主要的要求是在陰極表面的氫氣過電壓（Hydrogen Overvoltage）不能太大，以免造成極化現象，很快就到達極限電流（Limiting Current），減少有效的電流效率。

表一

Cathode Metal	Environment
Platinum-clad brass	Sulfuric acid, miscellaneous concentrations
Chromium-nickel steel	Sulfuric acid
Silicon cast iron	Sulfuric acid
Steel pipe	Kraft pulping liquor
Steel cable	Kraft pulping liquor
18/8/10/10	Nitrogen fertilizer solution, ammonium hydroxide
Hastelloy C	Sulfuric acid, base metal solutions
Titanium	Sulfuric acid
Molybdenum	
Copper	
AINI 304	Sulfuric acid
Nickel plated	Electroless nickel plating bath

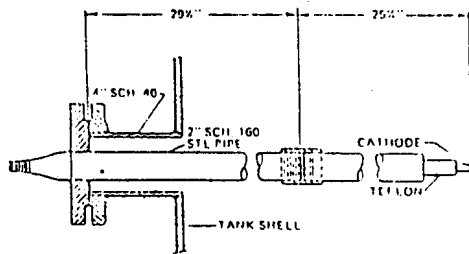


圖14.基本的陰極裝置形狀

(c)參考電極

陽極防蝕的參考電極選擇也如同陰極選擇一樣因環境的不同而有所差異，其比較如表2.所示，而基本形狀也如圖15.所示。其主要的要求亦是必須減低氫氣過電壓以免量測不準。

Electrodes	Systems and electrolytes
Calomel	Sulfuric acid, miscellaneous concentrations Kraft digester
Ag/AgCl	Sulfuric acid, fresh or spent Urea-ammonium nitrate Sulfonation plant
Hg/H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Sulfuric acid Hydroxybenzene sulfone Design, data
Pt/PtO	Sulfuric acid
Au/AuO	Alcohol solution
Mn/MnO <sub>2</sub>	Kraft digester Green or black liquors
Platinum	Sulfuric acid
Bismuth	Ammonia solution
AINI 316	Nitrogen fertilizer solution
Nickel	Nitrogen fertilizer solution Nickel plating solution
Silicon	Nitrogen fertilizer solution

表二

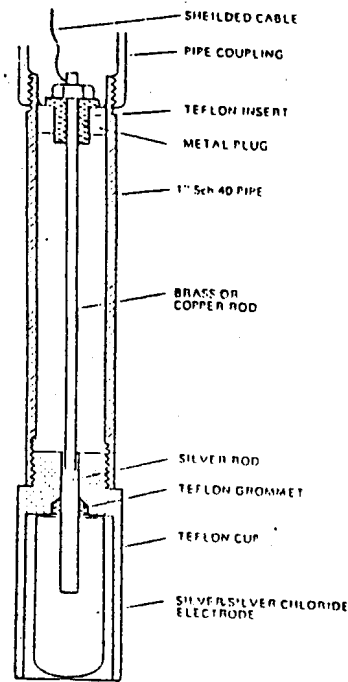


圖15.參考電極的基本形狀

(d)電源控制及供應裝置：

圖15.為一般常見的陽極防蝕實施後時間與極化電流變化的相關係圖，因此在選擇電源及電源控制器時首先必須先考慮到其開始外加電流時一段時間內的變化程度，並且能夠滿足將來正常使用的電流值。其基本控制線路如圖17.所示，適當的選擇電源控制器將可以有效的大量節省成本。

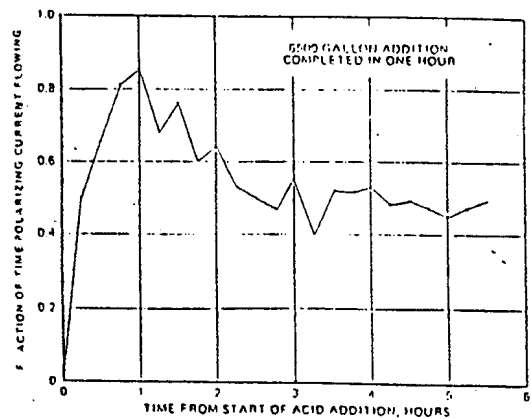


圖16.陽極防蝕實施後時間與極化電流變化關係圖

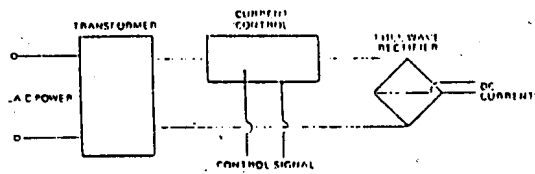


圖17.基本電源控制線路

七.陽極防蝕之優劣點比較

陽極防蝕與陰極防蝕兩種電氣防蝕優劣點之比較可以簡單列如表 3。

表 3.:

- 優點:
1. 陰極防蝕之陽極會逐漸消耗，而陽極防蝕之陰極裝置不會消耗。
  2. 陰極防蝕之外加電流量很大，但陽極防蝕只需很少的電流來控制在鈍態電流上。
  3. 陰極防蝕有可能發生氫脆化問題，陽極防蝕則無。

缺點: 1. 陽極防蝕只適用在某些具有鈍態性的金屬—環境系統中，而陰極防蝕則在絕大部份系統都可以實施。

2. 陽極防蝕在系統外在條件，如溫度、濃度改變時可能跑到活性區或孔蝕區，則可能加速腐蝕，陰極防蝕頂多防蝕效率降低而已。