

海洋結構物在陰極保護下鈣質沈積的特性

羅 俊 雄

中國鋼鐵股份有限公司研究發展處產品發展工程師

摘 要

鈣質沈積通常會在陰極保護的海水結構物上沈澱，而減少要達保護電位所需的電流密度。但有些因素如電壓／電流／時間的應用、溫度、海水流量、海水化學性質和金屬表面情況都會影響這沈積的保護性質。本篇文章則在了解這些因素在物理或化學方面的變化對鈣質沈積的影響。

ABSTRACT

Calcareous deposits are usually formed on cathodically protected steel surface in sea water, and their importance in reducing the current requirement to maintain adequate protection is generally recognized. Numerous factors may influence the properties and protective nature of calcareous deposits, such as potential / current / time, temperature, flow rate, sea water chemistry and metal surface condition. The present paper reviews these factors, which are pertinent to occurrence of calcareous deposits, how physical and chemical variations of sea water might be expected to alter the nature of these surface films.

壹、前言

在陰極保護下，海洋金屬結構物表面生成鈣質沈積 (Calcareous Deposits) 的事實已漸為人知。這在陰極表面形成的沈積，能夠加強氧的濃度極化，並減少欲達陰極保護電位所須的電流密度。它的形成，是由於在海水

中，陰極表面氧的還原反應，產生 OH^- 離子，使金屬與水溶液界面的 pH 值升高，進而與海水中 Mg^{2+} ， Ca^{2+} 等離子反應，生成鈣質沈積的主要成份—— CaCO_3 與 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ，沈澱於金屬表面。

概括來說，它的保護特性可由下列幾點看出：

- 1) 構成氧在水溶液中擴散所遇的一層障礙。
- 2) 能夠增加其腐蝕槽 (corrosion cell) 的內在電阻。
- 3) 使金屬與海水界面間的 pH 值高於正常海水。

換言之，類似一層被覆 (coating) 塗覆於金屬表面，達到防蝕的效果。

貳、陰極保護

陰極保護是防止結構物在海水中腐蝕的有效方法之一。大家都知道腐蝕的生成，是正電流 (離子流) 從金屬流至水溶液，換句話說，若利用外加電源提供陰極電流，使陽極淨電流漸減或漸趨於零，則陰極保護的目的就已達到。圖一表示陰極保護的基本原理，其中由腐蝕 (無外加電流，如 condition 1) 到

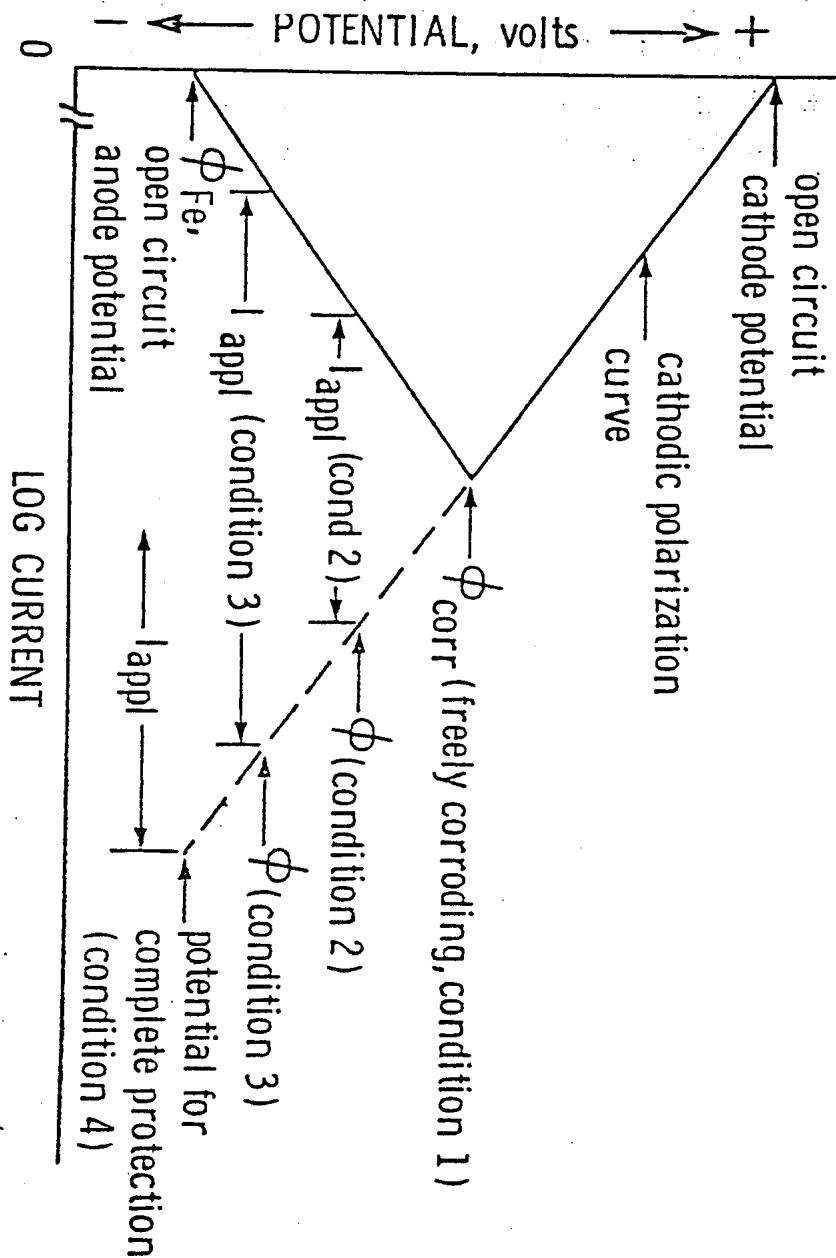
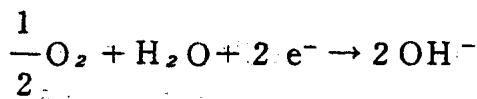


圖 1. : 陰極保護

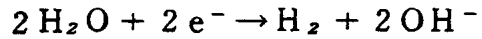
完全保護（陽極淨電流為0，如 condition 4）共分成4個連續的陰極極化程度；完全保護的達成是在金屬被極化到陽極開路時的可逆電位。因此即使將金屬極化到更負的電位，並無任何附加利益存在，只是徒浪費所須供求的陰極電流，並使在金屬表面的被覆斷鍵（disbonded），且產生氫氣。

叁、鈣質沈積

在海水中，陰極的主要反應為氧的還原反應：



若電位負於氫電極的氧化還原電位，則另一反應：



將會發生。在以上兩個反應裏，位於金屬與水溶液界面的 pH 值將會增加，且大小端視 OH⁻ 離子的產生量與擴散，對流率而定，其示意圖如圖 2 所示。

由於 OH⁻ 離子的改變（PH 值增加），在金屬與海水界面間的 CO₂ 平衡系統會被破壞，而導致碳酸根 CO₃²⁻ 離子的增加：

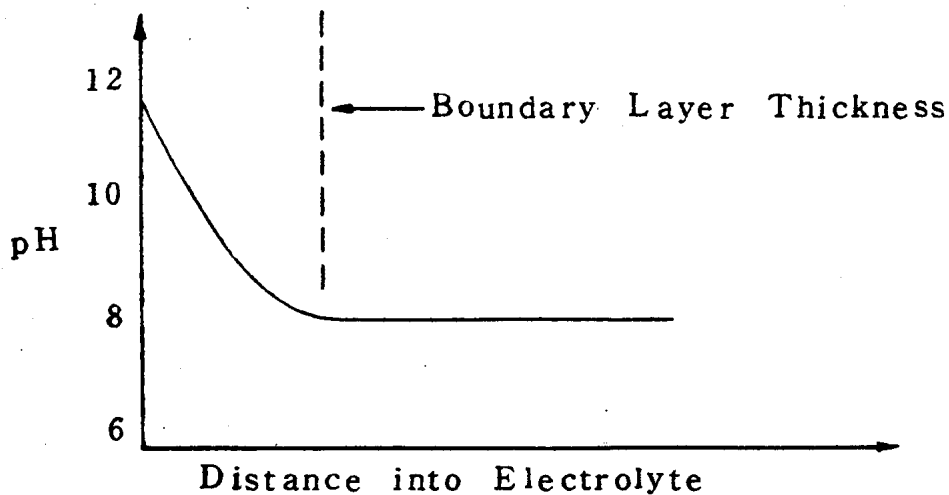
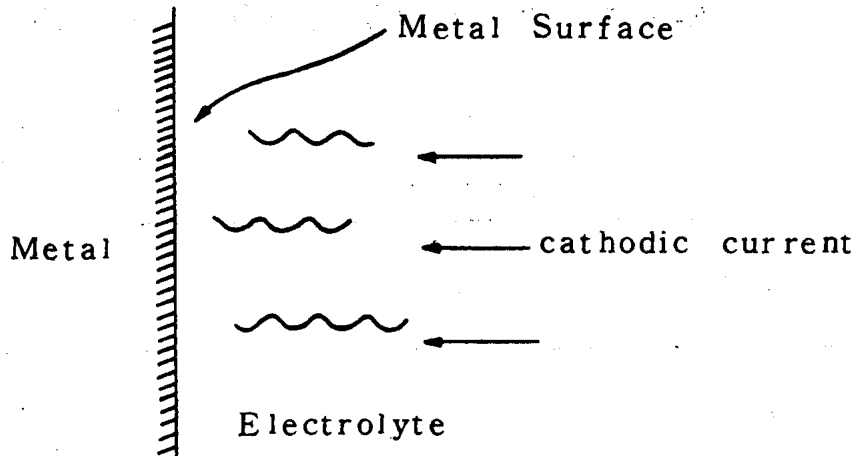
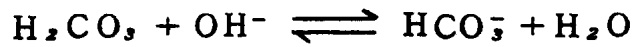
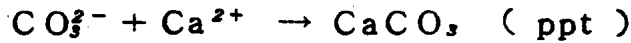


圖 2. 陰極極化金屬與水溶液間 PH 之剖面圖



自然海水中含有大量的 Ca^{2+} 與 Mg^{2+} 離子，當 OH^- 離子加入這系統且超過了 CaCO_3 與 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 的溶解度積，則會產生下列反應：



是可預料的。所以“鈣質沈積”不能只用名稱表面來推論它的成份單單只有碳酸鈣，實際上氫氧化鎂、碳酸鎂等亦為其主要成份。表一為Humble⁽¹⁾ 研究鈣質沈積成份的報告，他們指出，在高電流密度時，鎂離子的含量顯得特別重要； $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 在鈣質沈積裏亦具有相當的防蝕特性。

	Current Density, mA/m			
	540	1080	1860	4310
% Na	0.72	0.85	0.78	1.03
% Fe	3.78	3.46	2.60	2.12
% Si	0.65	1.77	1.30	0.41
% Cl	0.44	0.84	0.76	0.55
% CO	44.62	32.62	29.66	14.70
% Ca	28.91	20.88	17.54	6.73
% Mg	6.51	13.53	18.00	29.47
% Sr	0.14	0.06	0.04	0.006
% OH	8.37	18.18	23.35	38.25
Balance	94.14	92.19	94.03	93.536

表 1. 鈣質沈積的組成 (於不同電流密度 F)⁽¹⁾

肆、鈣質沈積評估的標準

圖 3. 為瞭解鈣質沈積對陰極保護重要性的流程圖⁽²⁾。其最終目標不外是瞭解鈣質沈積的一些特性(如: 膜的厚

度、多孔性……等等)以及藉沈積成核、生長的過程, 推論其結構與化學特性。

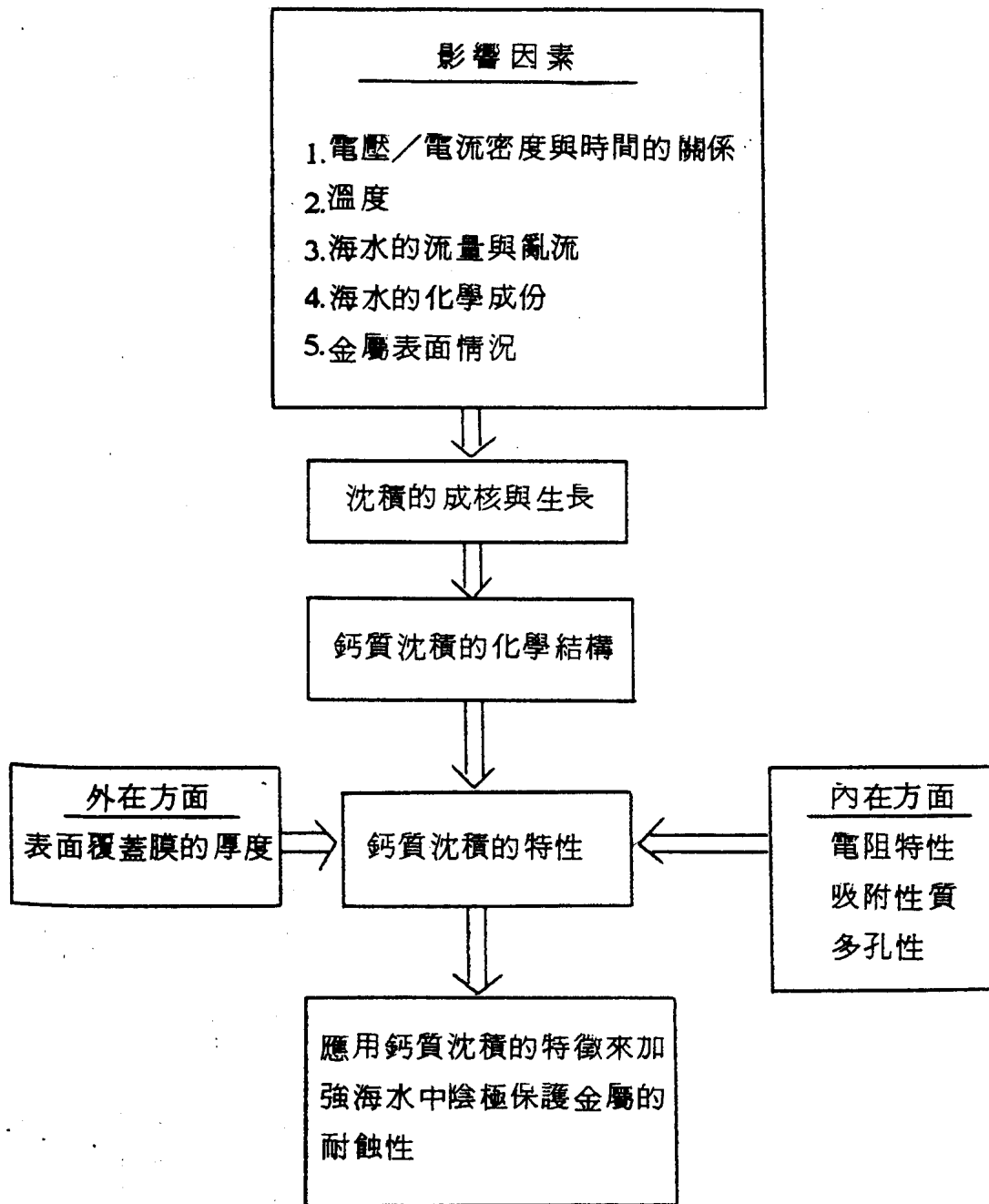


圖 3. 研究鈣質沈積對陰極保護貢獻之流程圖⁽²⁾

一般而言，影響鈣質沈積的因素有

1. 外加電壓或電流

在海水或其他包含著與海水有相同無機離子（如 Ca^{2+} , Mg^{2+}

HCO_3^-等等）濃度的水溶液中，鈣質的沈積會伴隨氧的濃度極化同時發生。圖4.顯示典型地對碳鋼A 710 在定電壓- 800 , - 900

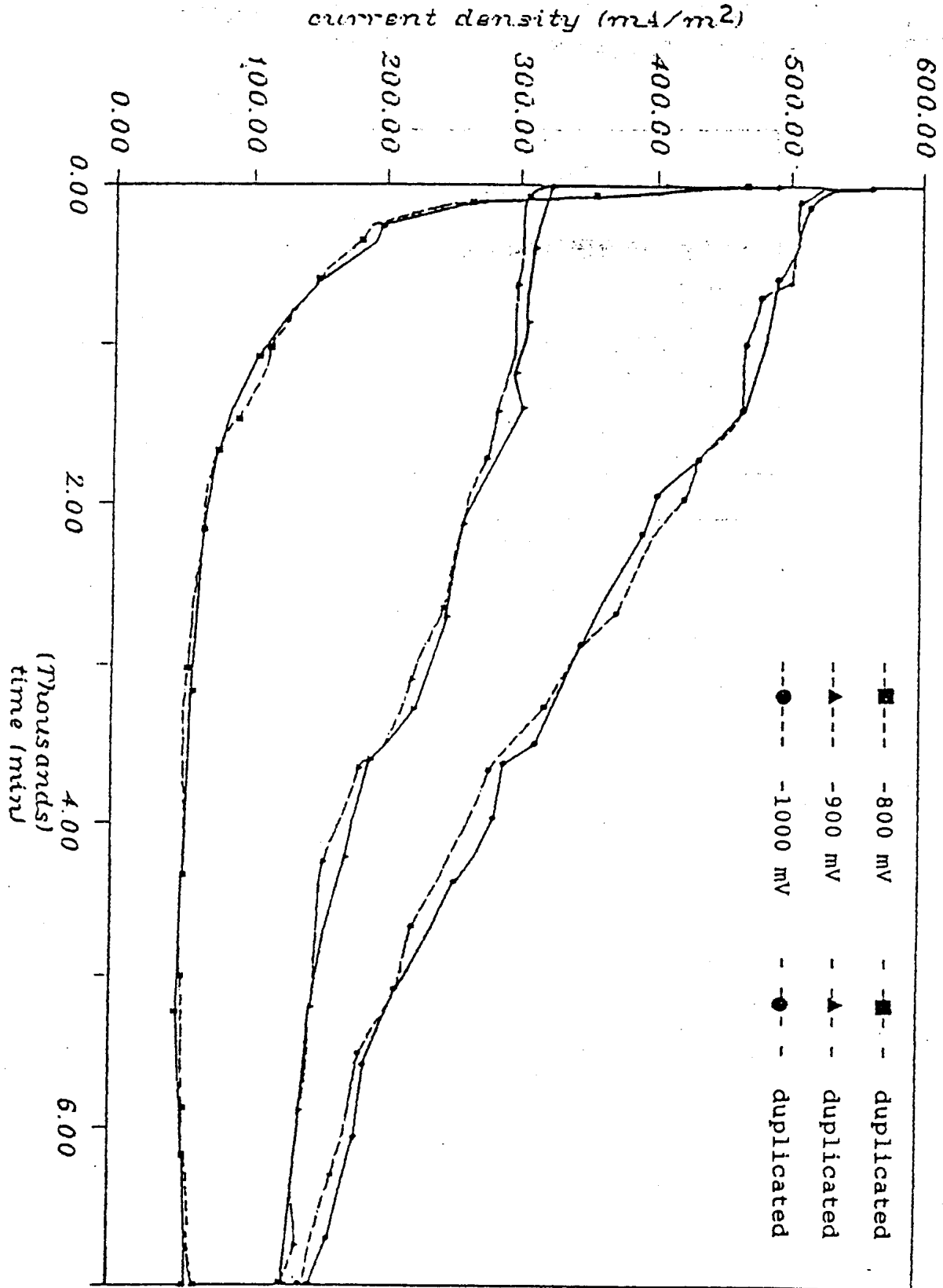


圖4. 在定電壓、電流密度隨時間改變示意圖

以及 -1.000 mV 下，電流密度隨時間遞減而漸趨定值的現象。其原因完全是鈣質沈積附著在碳鋼表面，減少了欲達陰極保護電位所須的電流。換句話說，鈣質沈積是在陰極保護下的產物，其作用類似金屬表面塗覆一層被覆，隨時間的延長而逐漸成長，最終形成一保護薄膜。

Humble⁽²⁾ 曾經作過一項電流大小與沈積物化學性質的實驗。他利用一塊鐵板伽尼凡 (Galvanically) 式的與一鎂陽極配合，在供給定電流下，於 Kure Beach, N. C. 實驗一年；發現鈣質沈積這層膜的主要成份為 CaCO_3 ， MgCO_3 以及 Mg(OH)_2 ，其他如表 1 所示。此外，一些特定的離子 (如 Na^+ ， Si^{4+} ， Cl^-) 濃度

與供給電流的大小無關，然而像 Fe^{2+} ， CO_3^{2-} ， Mg^{2+} ， Sr^{2+} 和 OH^- 等離子卻有一明顯的趨勢。例如隨著供給電流的提高，鐵離子濃度會遞減，這可能表示鐵的腐蝕速率是增高陰極電位的函數。另外在金屬與海水界面之 pH 值的升高，也是受外加陰極電流的影響。Humble⁽²⁾ 更指出 Ca/Mg 比值與外加電流的關係；從表 1， Ca/Mg 的比值隨著外加電流的增加而減少，這可能反應出一個事實：鈣離子在海水中是為過飽和，但想得到 Mg(OH)_2 的沈澱，海水的 pH 值至少要大於 9.5。因此，欲增加 Mg(OH)_2 於鈣質沈積中的含量，供給之電流量必先提高。

然而在低電流下產生的沈積物

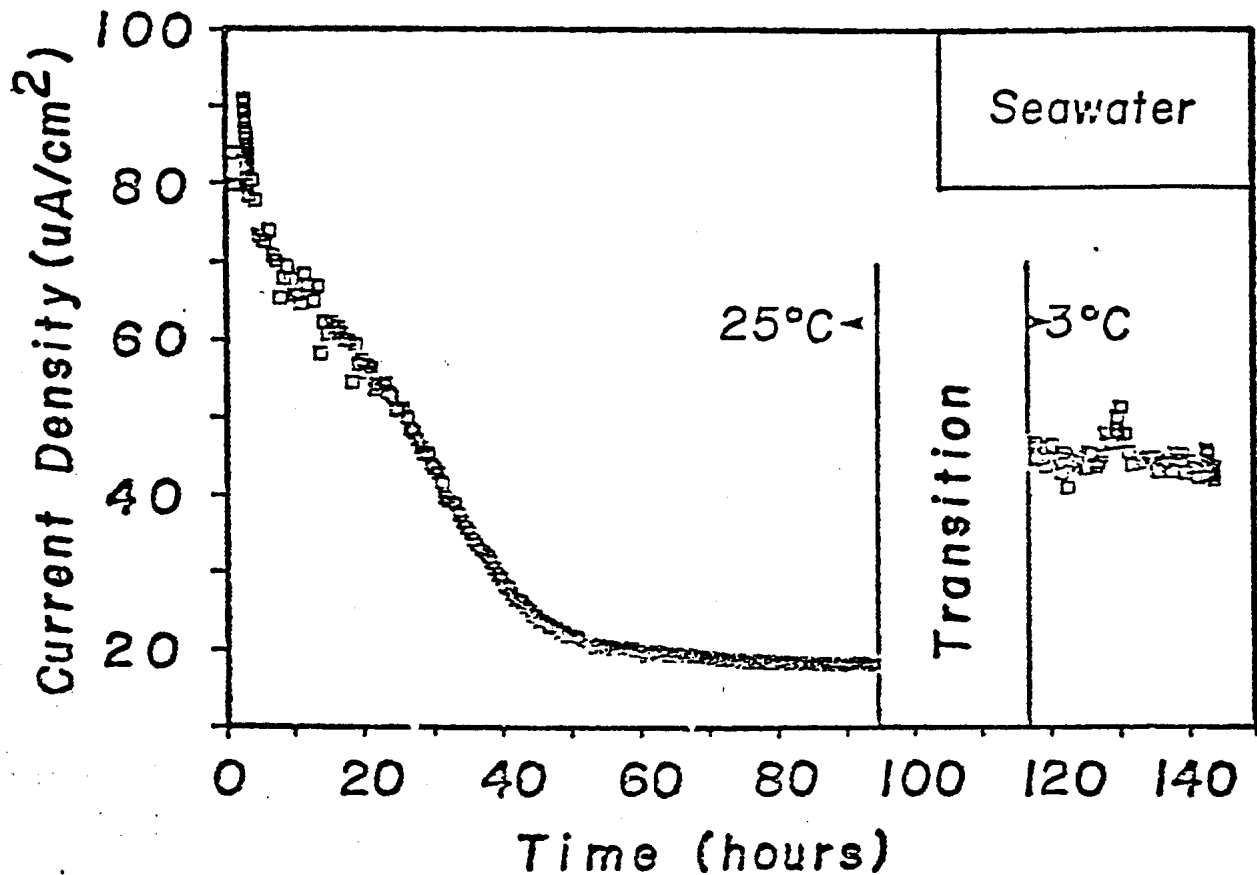


圖 5. 鐵在陰極保護下，溫度由 25°C 降至 3°C 時電流密度之變化⁽⁵⁾

比在高電流下產生者更具永久性，Humble⁽¹⁾ 認為這完全是因 Ca^{2+} 的溶解度比 Mg^{2+} 者小的緣故。相類似的實驗亦由 Cox⁽³⁾ 得到證明，陰極電流的控制，在 $0.07 - 0.3 \text{ mA/cm}^2$ 間，金屬無腐蝕現象發生，並有鈣質沈積的生成。但過高的電流會引起氫氣產生，導致沈積薄膜的破裂；然而太低的電流會因保護不足而使金屬銹蝕。

2. 溫度

溫度是影響鈣質沈積的另一重要因素。溫度的升高會減少 O_2 的溶解度，此時擴散係數會增加⁽⁴⁾。為了維持特定的陰極電位，所須的電流密度隨溫度的升高而增加。此外海水中無機鹽如 CaCO_3 ， $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 的沈積亦會隨溫度升高而增加。Lin 和 Dexter⁽⁵⁾ 曾

經研究鈣質沈積與溫度的關係，他們指出 CaCO_3 在鋼鐵電極上的沈積完全是擴散控制 (diffusion controlled) 之反應，在較低的溫度鮮有沈積出現。這是由於存在海水中的 Mg^{2+} 離子阻止了方解石 (calcite) 的沈積，進而影響鈣質沈積的形成 (formation) 與成長 (growth)。

所以，可推論，在金屬與海水界面間的 pH 值隨著溫度的降低而增加，有利於鎂離子含量高的沈積沈澱。而鈣質沈積的溶解與沈澱亦會隨著溫度的變化而改變。低溫時，鎂離子是阻止鈣質沈積的主要因素，而增加 Ca/Mg 的比例有助於鈣質沈積的保護性。

此外根據 Lin 和 Dexter⁽⁵⁾ 的研究，鈣質沈積在不同溫度下的

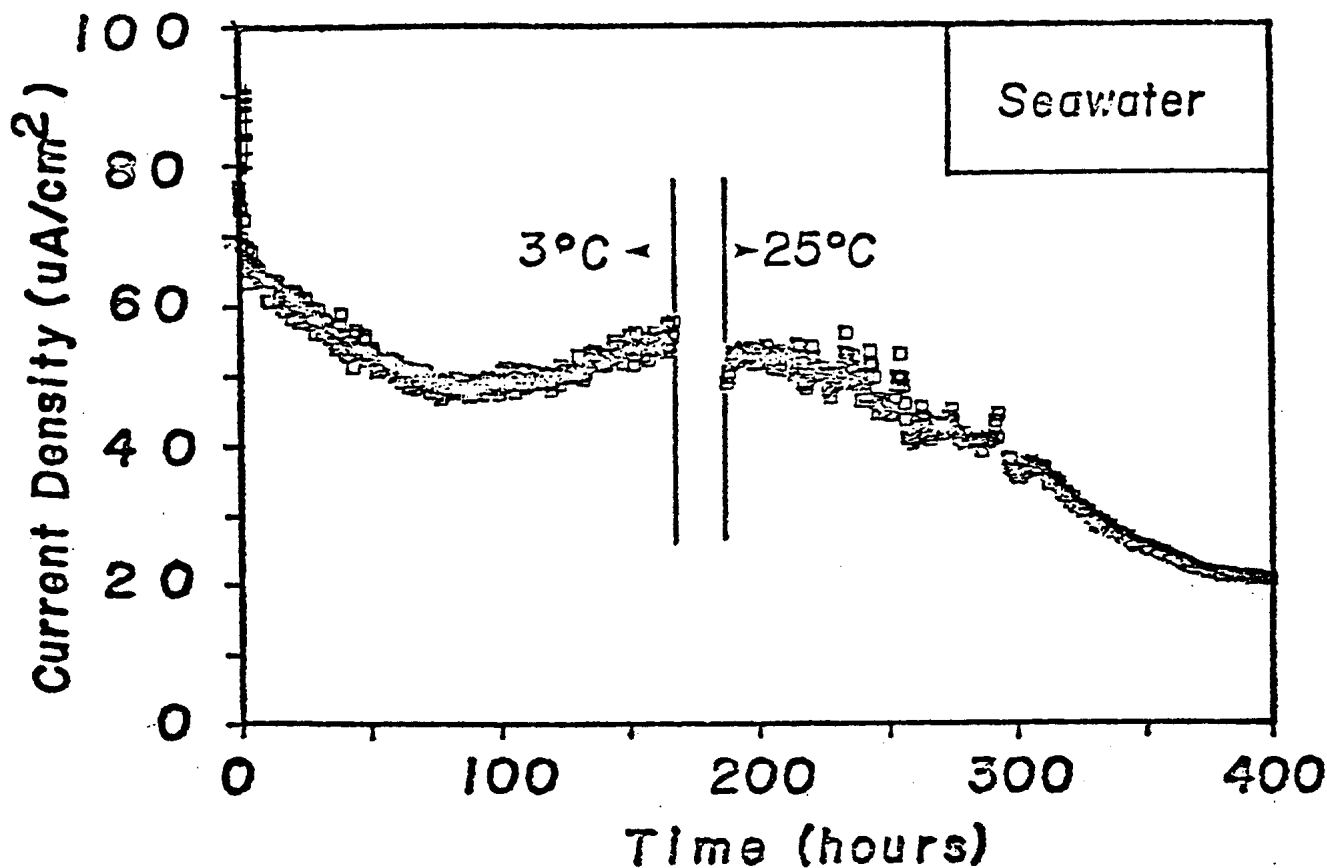


圖 6. 鐵在陰極保護下，溫度由 3°C 升至 20°C 時電流密度的變化⁽⁵⁾

穩定性，可由電流密度隨時間變化的曲線圖看出。圖5.表示電流密度由 25 °C 到 3 °C 的變化；其暗示，鈣質沈積的穩定性在低溫時會減少，換句話說，可能有溶解的現象發生。同樣的當溫度由 3 °C 增到 25 °C 時，CaCO₃ 與 Mg(OH)₂ 的飽和度增加，沈積會生成，電流密度會因此減少（如圖6.所示）。所以，隨著季節溫度的變化，要使海洋結構物達到陰極保護的目的，所須的電流密度將會因地區而異。

3. 海水的流量與亂流作用

海水流量的改變會影響金屬與海水界面間擴散層（diffusion layer）的厚度；流量愈大，擴散層愈薄，自然加速 O₂ 由水中對金屬的擴散；此相對地迅速擴散結果，使得 OH⁻ 離子產量增加，並迅速離開金屬。因此要維持在鈣質沈積生成前的陰極電位，其所須的電流密度，隨著流量的增加而加大。

通常，在擴散控制（diffusion controlled）的情形下，下面的方程式常被引用：

$$i = CV^m$$

其中 i 為極限電流密度（limiting current density）； V 為當時海水流量； C 與 m 為常數。對一未加保護的鋼鐵而言，理論上於層流（laminar flow）時， $m = 0.5$ ；於亂流（turbulent flow）時， $m = 0.9$ 。但隨著鈣質沈積的變厚與緊密， m 值有遞減為 0 的趨勢。所以流量對鈣質沈積的影響非常複雜，不僅在沈積的形成，連在破壞時都扮演一個重要角色。

此外，在海水流速很高時，由

渦旋效應所產生的振動會影響質量轉移（mass transport），這可能是造成沈積破裂的一個因素；事實證明，此時也須較高的電流密度來達到保護的目的。

4. 海水的化學性質

海水中離子含量的多寡與鈣質沈積亦有相當的關係；Lin 和 Dexter⁽⁶⁾ 共同指出，他們利用鋼鐵試片在下列不同的水溶液中進行陰極極化：

(1) 自然海水。

(2) 0.7 M NaCl + 0.0025 M NaHCO₃ + 0.01 M CaCl₂ 水溶液。

(3) 0.7 M NaCl + 0.0025 M NaHCO₃ + 0.055 M MgCl₂ 水溶液。

(4) 0.7 M NaCl + 0.0025 M NaHCO₃ + 0.055 M MgCl₂ + 0.01 M CaCl₂ 水溶液。

發現 CaCO₃ + Mg(OH)₂，CaCO₃，Mg(OH)₂ 以及 CaCO₃ + Mg(OH)₂ 各別在第(1)、(2)、(3)、(4)水溶液中的鋼鐵表面沈積出來。這又證明了 CaCO₃ 的沈積為擴散控制反應，Mg²⁺ 離子為阻止沈積的主要因素。此外在低溫時，海水中 Ca/Mg 的含量愈高，愈能造就穩定（stable）的鈣質沈積。

5. 金屬表面情況

在海水中，先用瞬間高電流密度使鈣質沈積生成，繼用低電流密度來維持其保護電位的研究，

Humble⁽⁷⁾ 確信有其三個優點：

(1) 瞬間保護立即達成。

(2) 始用的高電流密度能對海底鐵材提供有效的保護性；生成的沈積可減少所須的電流密度。

(3)長期暴露由於有最初的鈣質沈積生成，所須的總電流可因此而減少，即使在定電流下，亦能延長鐵材的使用年限。

但多高的始用電流密度，須應用若干時間後再轉換至低電流密度，才不致有氫氣危害的情況產生，這亦是應用前應以注意的。大致來說，始用高電流密度讓鈣質沈積生成，待電位降至保護電位時，再應用定電壓法來維持其特定電位，為一有效可行的方法；如此既不必擔心繼用電流密度太小，而使鐵材銹蝕或太大而造成氫氣危害。

但對一已經銹蝕的海洋結構物進行陰極保護，其結果如何？

Klas⁽⁶⁾曾作過一項試驗，他利用一個已經生銹與一未生銹的鐵片在人造海水中進行陰極保護並加以比較。他指出在電流密度已趨穩定時，曾經銹蝕過的鐵片比未銹蝕的鐵片變化率小，且在某些電位，曾經銹蝕鐵片能夠達到較高的最終電流密度，如圖 7.所示。Humble⁽⁷⁾亦曾進行類似的實驗達 12 個月，記錄重量損失 (weight loss) 與電流密度的關係 (如圖 8.)。觀察結果，自然腐蝕的情況下有 40% 的重量損失發生於實驗期的前三個月，判斷其原因是在腐蝕產物生成前，氧的獲得量增加。此外隨著外加陰極電流的增加，實驗期前三個月的重量損失遞減，顯示可能是因鈣質沈積的生成控制了氧的濃度極化。

伍、結論

陰極保護是對海洋環境結構物的有效防蝕法之一，在這系統下，鈣質沈積會在金屬表面沈澱，它對一般的腐蝕過程提供了一個物理障礙，減少氧從水溶

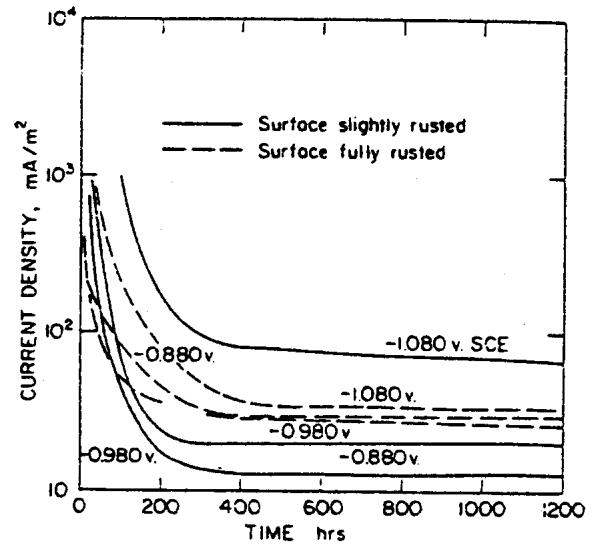


圖 7. 鋼鐵試片在銹蝕程度不同下，陰極保護電流密度與時間的函數⁽⁶⁾

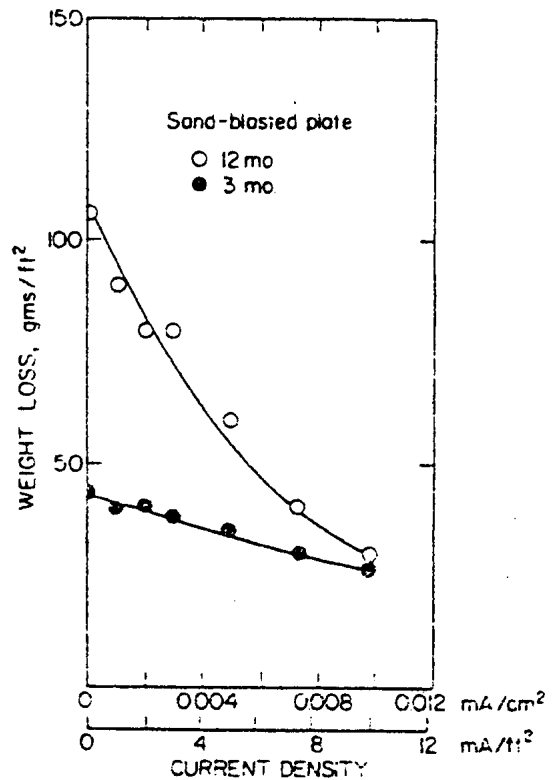


圖 8. 鋼鐵試片暴露於海水中 3 個月及 12 個月，重量損失對電流密度的函數⁽⁷⁾

液擴散到金屬表面，也減少要達保護電位所須供應的電流密度；任何會影響、改變金屬與水溶液間 pH 值的因素，均會直接、間接影響鈣質沈積的生成。在海洋結構物的陰極保護上，善用定電壓、定電流或混合兩者的方法，可使這天然沈積均勻有效的沈積於金屬表面，進以使陰極保護在海洋防蝕工程上，更具實用性與經濟利益。

伍、參考資料

1. R.A. Humble, Cathodic protection of steel in sea water with magnesium anodes, Corrosion, Vol. 4, 1948, pp. 358.
2. W.H. Hartt, C. H. Culberson and S.W. Smith, Calcareous deposits on metal surface in seawater — A critical

- review, Corrosion, Vol. 40, No. 11, Nov, 1984, pp. 107.
3. G. C. Cox, quoted by F.L. LaQue, Corrosion, Vol. 6, 1950, pp. 161.
4. J. P. Riley and R. Chester, Introduction of marine chemistry, Academic Press London and New York, 1971.
5. S. H. Lin and S. C. Dexter, Effects of temperature and magnesium ions on calcareous deposits formed during cathodic protection of steel in seawater, Univ. of Delaware, College of Marine Studies, 1985.
6. H. Klas, Archiv fur das Eisenhüttenwesen, Vol. 29, 1958, pp. 321.