

陰極防蝕電化學應用基本原理

蔡文達

國立成功大學材料工程系

前言

陰極防蝕是以電化學的方法來控制或抑制腐蝕的發生。欲有效的應用陰極防蝕技術，必須對材料腐蝕之電化學性質有所認識，才能適當且經濟的達到防蝕的目的。在本文中簡單介紹陰極防蝕之電化學原理，以資參考。

在沒有介紹主題之前，將藉部份篇幅以概括性的介紹腐蝕的定義，腐蝕的重要性，材料為何會腐蝕？以及常用的防蝕方法等，以加深大家對腐蝕及防蝕的認識。然後再說明陰極防蝕的方法以及電化學原理等課題。

腐蝕的定義

材料在使用的環境（譬如：水、水蒸汽、潮濕空氣或高溫氣體等）中，由於受到化學或電化學的作用而導致其性質退化的現象，就稱為腐蝕（corrosion），鋼鐵在潮濕空氣中的氧化，或者鋅溶解於酸中，皆是腐蝕的例子。鐵系金屬材料——例如：鑄鐵、碳鋼、合金鋼等——的腐蝕產物，就是「銹」。其他許多非鐵金屬材料的腐蝕，並不一定會產生肉眼可見的銹。另外，從廣義的觀點而言，會發生腐蝕現象的材料不僅限於金屬材料，其他如：陶瓷、塑膠等非金屬材料亦會因腐蝕而損壞。

本文主要討論的對象為金屬，而金屬的腐蝕，以電化學方法表示，則示於下式



其中M代表金屬， M^{+n} 為帶有正n價

的陽離子，而 e^{-} 為電子，換言之，金屬的腐蝕可以簡單的說是把原子態的金屬轉換為帶正電荷的陽離子同時釋出相對應的電子。

腐蝕的重要性

材料的腐蝕因其發生場合的不同，會引起各種不同困擾，常見的問題有以下幾個：

- (一) 喪失功能
- (二) 危害安全
- (三) 資源損失
- (四) 經濟損失，等等

故腐蝕的問題已廣受重視並為工業界所致力防範。

材料為何會腐蝕？

腐蝕現象的發生，乃是遵守熱力學定律的必然結果。以金屬為例（除了黃金、白金等少數量金屬之外），其在自然界最穩定的狀態通常是以化合物——如氧化物、硫化物、碳酸鹽等——存在。故大部份的金屬在空氣、水或其他環境中，會逐漸從金屬態轉化成化合物，而失去金屬原有的特性。在這種轉化過程中，會釋出能量，使金屬／環境這個系統，趨於較低能階的穩定態

腐蝕現象的複雜性

腐蝕的現象非常複雜，經常吾人會發現，在正常狀況下有較佳耐蝕性的材料，却在某些特殊的條件下却發生腐蝕

。相反地，吾人認為耐蝕性較差的材料，卻有時表現良好的抗蝕力。譬如鐵在稀硝酸溶液中，會發生嚴重的腐蝕，而在濃硝酸溶液中，其腐蝕程度則非常輕微。又如在自來水中，鐵如與銅或白金接觸，則鐵會加速腐蝕；但如與鋅或鎂接觸，則會抑制鐵的腐蝕。

腐蝕的複雜性緣於材料種類及性質的不同，以及環境介質的改變性。在週期表中約有八十種左右的金屬元素，而這些金屬大部份又以合金的狀態在使用。據估計，純金屬以及其合金，約有4000種以上；隨著科技的進展，金屬合金的種類必會增加。而這些金屬各自有其特殊的物理、機械及化學性質，在穩定的腐蝕介質中，其腐蝕型態以及腐蝕程度的不同，乃是必然的。至於腐蝕的介質，則種類更繁，雖然大致可以區分為氣體、液體及固體環境，但是更進一步的分類，則不可勝數。

防蝕的概念

從熱力學的觀點而言，大多數材料的腐蝕是自發的行爲；換言之，如果沒有採行適當的防蝕措施，許多材料的腐蝕乃是不可避免的。然而，如前所述，腐蝕對於經濟、安全以及資源方面的衝擊非常嚴重，故尋求避免或抑制腐蝕的方法，以延長材料的使用壽命，一直是人類努力的方向之一。不過在前節中亦曾述及腐蝕現象具有多變及複雜性，故欲尋求萬靈的防蝕方法，以目前的科技仍無法達到這個理想。然而透過許多科學家以及工程師的鍥而不捨的努力研究，對腐蝕的現象和機構的瞭解日益深入，因此之故，對於防蝕技術的發展，乃日新月異。換言之，惟有對腐蝕有所瞭解，才能有效的尋求防蝕之道。

雖然防蝕措施隨材料／環境的不同而有顯著的差異，且目前防蝕技術有許

多仍然依賴經驗，但是經常採行的防蝕對策則為：

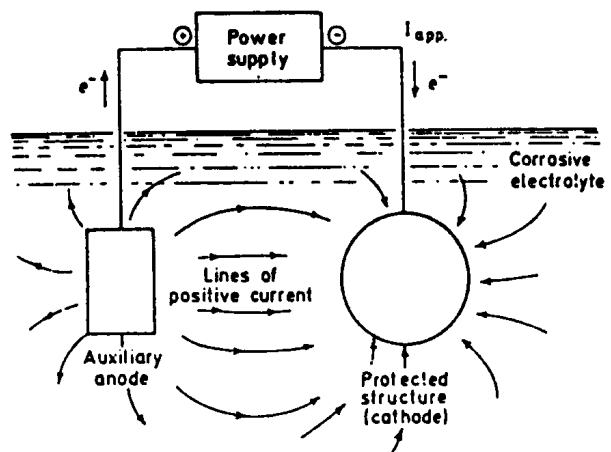
- (1)材料選擇，
- (2)環境控制，
- (3)塗層保護，
- (4)改變設計，
- (5)陽極防蝕，
- (6)陰極防蝕，等

本文將僅針對「陰極防蝕」加以闡述介紹。

陰極防蝕的方式

陰極防蝕的方式大致可分為兩種辦法，(一)外加電流法 (Impressed Current)，(二)犧牲陽極法 (Sacrificial Anode)。茲分別說明如下：

外加電流法是利用外在電源，通常是一整流器 (Rectifier)，提供被保護之結構體適當的電流，以保護之。此一被保護之結構當作陰極 (Cathode)，而在此一陰極防蝕系統中，另有一輔助陽極 (Anode)，以構成完整之電路系統，如圖一所示。



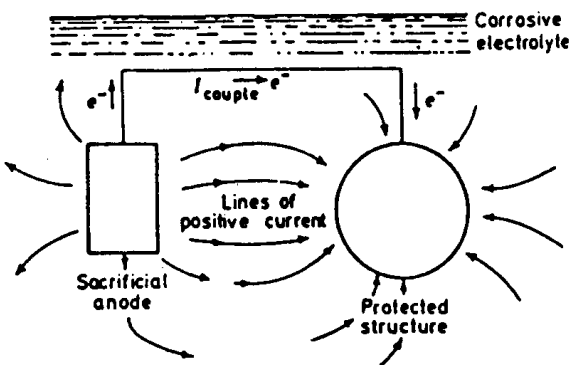
圖一 外加電流陰極防蝕法

因為結構體所處之電解質 (Electrolyte) 環境 (譬如：海水或土壤等) 無法當做電子之導體，故在電解質

中電流是由陰離子或陽離子所攜帶。在此一系統中，電子流（負電流）是從外在電源經由導線流向被保護之結構體，而達到保護的目的。在電解質中，陰離子則從陰極（亦即被保護之結構體）流向輔助陽極，在此發生電子交換反應並釋出電子，這些電子再由陽極經由導線流回外在電源，構成一完整的電路。而正電流則以相反方向從輔助陽極流向被保護之陰極。發生在電極表面之電化學反應牽涉到電子的交換，並與陰極防蝕機構有密切關係。有關電化學反應之細節將略於下節。

由上述之說明可知陰極防蝕系統是由四個部份所構成，即(一)陰極，(二)陽極，(三)陰／陽極間之電路，和(四)電解質。此四要件缺一不可。因此暴露在空氣中之金屬結構體無法施以陰極保護，因為空氣是不良的電解質。

陰極防蝕之第二種方法為犧牲陽極法。兩種不同之金屬在同一電解質中會有不同之電化學電位，因此將此兩種金屬以導線連接，並置於一電解質中，則電流會由某一金屬流向另一金屬。具有較高（正）電位之金屬成為陰極而具較低（負）電位之金屬則為陽極。當電流通時，會加速陽極的溶解犧牲了陽極，但同時也保護了陰極，抑制陰極之腐蝕



圖二 犧牲陽極陰極防蝕法

速率。圖二為以犧牲陽極法來作陰極保護的示意圖。

陰極防蝕法所使用之陽極

通常犧牲陽極法所使用之陽極比被保護之陰極較具負電位性，對於鋼鐵結構體而言，鋅、鎂、鋁及其合金是常用之犧牲陽極，因其電化學電位較鋼鐵為低。表一列出數種金屬之電化學電位（電動勢，EMF）。從理論上而言，位於表下方的金屬可作為位於其上金屬之犧牲陽極並保護之。

Metal-metal ion equilibrium	Potential at (unit activity) 25°C (77°F), V
Noble or cathodic (protected)	
Ag/Ag ⁺	+0.80
Cu/Cu ²⁺	+0.34
H/H ⁺	(reference) 0
Fe/Fe ²⁺	-0.44
Zn/Zn ²⁺	-0.76
Al/Al ³⁺	-1.66
Mg/Mg ²⁺	-2.36
More active or anodic	

表二至表四分別是典型的鋅、鋁、鎂合金犧牲陽極。

但是對於外加電流法而言，系統中所使用之陽極並不必要具有較低的負電性，因為在外加電流法中，陰極防蝕所必需的電流是由電源所提供，不需由消耗陽極而獲得，而是由外在電源所提供。在這種系統中，陽極的電化學反應可能造成氧或氯氣的產生，而不是陽極本身

的溶解或消耗。外加電流法常用的電極大致可分為下述幾大類：

(一)稀有貴金屬

- (1)白金 (Platinum)
- (2)白金析鍍金屬陽極 (Platinum-Coated Anodes)
- (3)穩定化鈦陽極 (DSA / titanium)

(二)鐵系金屬

- (1)高矽鉻鐵
- (2)高矽鉬鐵
- (3)高矽鐵
- (4)鑄鐵
- (5)鋼
- (6)鐵
- (7)不銹鋼

(三)鉛系陽極

- (1)鉛—銻—銀
- (2)鉛 / 白金雙電極
- (3)二氧化鉛 / 白金
- (4)二氧化鉛 / 石墨

(四)碳質材料

- (1)石墨
- (2)碳
- (3)碳渣
- (五)活性非鐵金屬
 - (1)鋁
 - (2)鋅
- (六)複合陽極

腐蝕之電化學特性

金屬在水溶液中之電化學氧化還原反應可以下式表：



在平衡時，金屬表面仍有氧化、還原反應在進行，惟兩者之反應速率相等。其反應速率可以電流密度， i ，來表示；而 i 表示向右進行之反應速率， \overleftarrow{i} 表示向左進行之反應速率。在平衡時 $i = \overleftarrow{i} = i_0$ ，而 i_0 即為交換電流密度 (Exchange Current Density)。在水溶液中，金屬 M 常偏離平衡狀態，

表二 鋅合金犧牲陽極

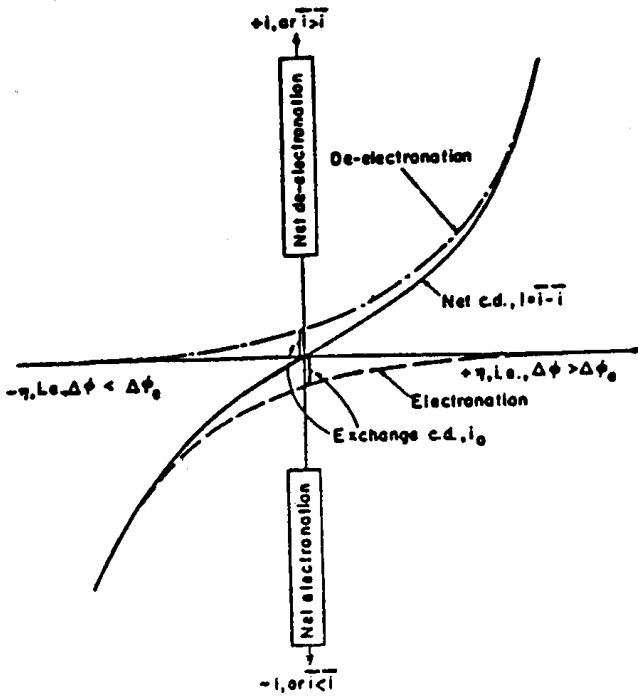
	No 1 ⁶	No 2	No 3	No 4 ⁷
Cu	0.005max.	0.005 max.	0.005 max.	0.002 max.
Al	0.30-0.50	0.10-0.50	0.4-0.6	
Si	0.003max.	0.125 max.	0.125 max.	
Fe	0.002max.	0.005 max.	0.0014 max.	0.0014max.
Pb	0.005max.	0.006 max.	0.3 max.	
Cd	0.025-0.100	0.025-0.15	0.075-0.125	
Hg	—	—	—	0.10-0.15
Zn	Remainder	Remainder	Remainder	Remainder
Efficiency*	95 %	95 %	95 %	95 %
Potential (V) ⁺	- 1.05 vs.	- 1.05 vs.	- 1.05 vs.	- 1.05vs.
	Ag/AgCl	Ag/AgCl	Ag/AgCl	Ag/AgCl
Capacity*				
(Ahkg ⁻¹)	780	780	780	780

表三 鋁合金犧牲陽極

	No 1 ⁹⁻¹²	No 2 ¹³⁻¹⁵	No 3 ¹⁶	No 4	No 5
Si	0.11-0.21	0.10max.	0.10max.	—	—
Fe	0.08max.	0.13max.	—	0.13max.	—
Zn	0.35-0.50	0.50-5.0	5.00	4.00-5.00	7.00
Sn	—	—	—	0.1	0.1
Hg	0.035-0.50	—	—	—	—
In	—	0.005-0.05	0.02	—	—
Mg	—	—	0.80	—	—
Cu	0.006 max.	0.01 max.	0.01 max.	0.01 max.	0.01 max.
Al	Remainder	Remainedr	Remainder	Remainder	Remainder
Efficiency	95 %	90%max.	95%approx.	50%-80%	50%-80%
Potential	-1.05 vs.	-1.15 vs.	-1.15 vs.	-1.10 vs.	-1.10 vs.
	Ag/AgCl	Ag/AgCl	Ag/AgCl	Ag/AgCl	Ag/AgCl
Capacity					
(Ahkg ⁻¹)	2830 av.	2700 max.	2700 approx.	Variable	Variable

表四 鎂合金犧牲陽極

	No 1	No 2	No 3 ¹⁷	No 4
Cu	0.02max.	0.01max.	0.02	0.05 max.
Al	5.3-6.7	2.7-3.5	0.01 max.	— max.
Si	0.10 max.	0.03max.	—	0.05 max.
Fe	0.003max.	0.002 max.	0.03	—
Mn	0.15 max.	0.20 min.	0.5-1.3	1.20 min.
Ni	0.002	0.001max.	0.001	0.01 max.
Zn	2.5-3.5	0.7-1.3	—	—
Mg	Remainder	Remainder	Remainder	Remainder
Others	—	0.30max.	—	0.30 max.
Efficiency	50 %	50%	50%	50 %
Potential(V)	-1.50 vs.	-1.50 vs.	-1.70vs.	-1.70vs.
	Ag/AgCl	Ag/AgCl	Ag/AgCl	Ag/AgCl
Capacity				
(Ahkq ⁻¹)	1230	1230	1230	1230



圖三 過電位與氧化/還原反應電流密度關係示意圖

使得 $\vec{i} \neq \overleftarrow{i}$ 金屬偏離平衡狀態的程度，通常以過電位 (overpotential)， η ，來表示。在偏極化的狀況下，其氧化或還原速率可藉以下公式表示：

$$\vec{i} = i_0 \exp \left[-\beta n F \eta / RT \right] \dots\dots (3)$$

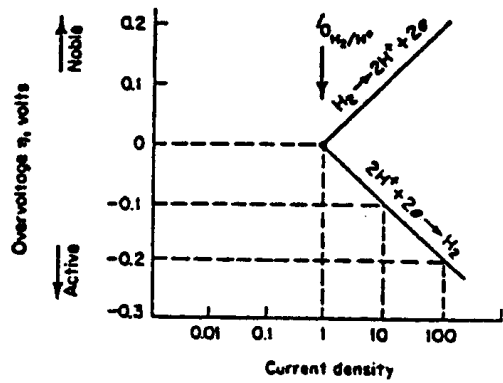
$$\overleftarrow{i} = i_0 \exp \left[(1 - \beta) n F \eta / RT \right] \dots\dots (4)$$

其中 β 為一常數， n 為交換電子數目， F 為法拉第常數， R 為氣體常數，而 T 為絕對溫度。反應速率與偏極化 (η) 的關係示於圖三。在圖三中，當 $\eta > 0$ 時則氧化速率大於還原速率，而金屬發生溶解，即式(2)向右進行；反之當 $\eta < 0$ 時，還原速率大於氧化速率。

公式(3)及(4)可以改寫，並以常用對數來表示：

$$\eta_a = \beta_a \log \frac{\vec{i}}{i_0} \dots\dots (5)$$

$$\eta_c = -\beta_c \log \frac{\overleftarrow{i}}{i_0} \dots\dots (6)$$

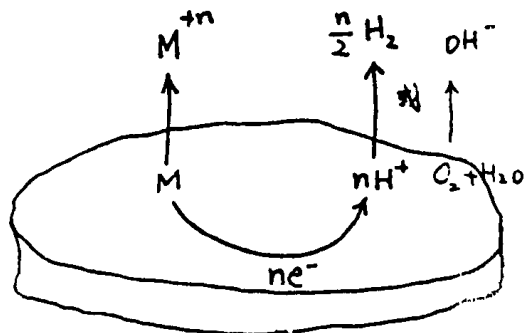


圖四 氫電極之活性極化曲線圖

其 β_a 和 β_c 分別陽極及陰極貼伏常數 (Tafel Constant)。以氫之氧化還原為例，其貼伏關係示之於圖四。

混合電位理論

金屬在電化學腐蝕過程中，一定有其他還原電化學反應介入，譬如：氫離子或氧分子的還原，其關係如圖五所示。由於這些還原反應的參與，使得金



圖五 金屬腐蝕的電化反應混合電極示意圖

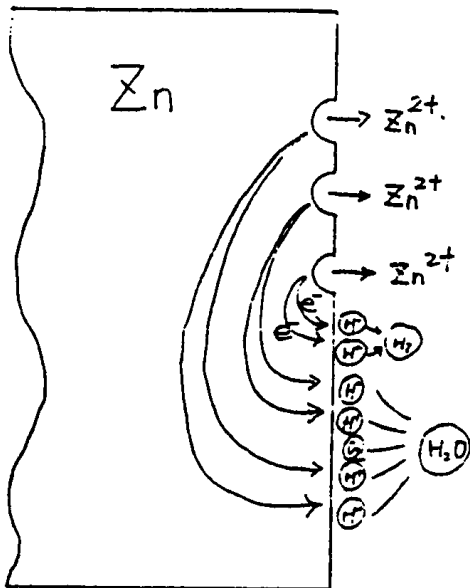
屬之氧化還原反應偏離平衡狀態，即為極化 (Polarization)。欲瞭解金屬腐蝕的速率，可以從認識混合電位理論 (Mixed potential Theory) 來著手。

混合電位理論要點有二：

- (1)任何電化學反應可以分解為兩個或兩個以上的氧化或還原半反應。
- (2)在電化學反應的過程中，不會發生電荷堆積的現象，以維持電荷的中和。

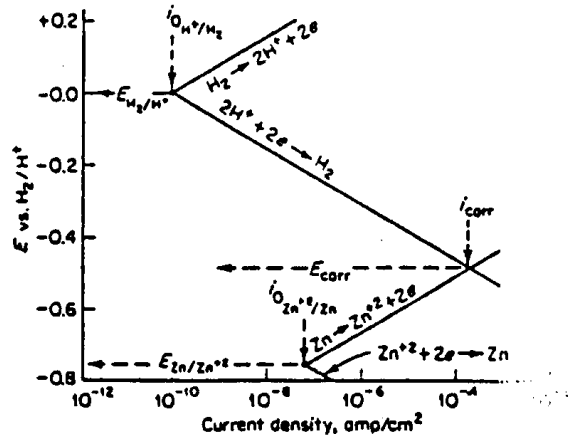
今以鋅為例，利用混合電位理論，來說明其在鹽酸中之腐蝕以及腐蝕速率。

把鋅置於鹽酸中 (如圖六)，在鋅金屬表面會促成兩個氧化/還原反應，



圖六 鋅在鹽酸中之腐蝕氧化及還原反應

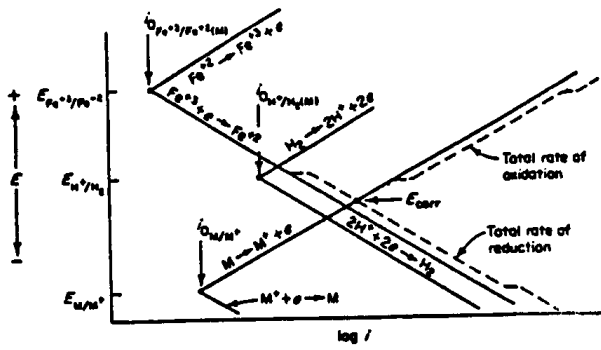
分別是氫以及鋅之各別氧化/還原反應。如果這兩個各別之電極反應皆處於其平衡狀態，則分別有其平衡電位 E_{H^+/H_2} 以及 $E_{Zn^{2+}/Zn}$ ，如圖七所示。但是因為鋅是一個很好的導體，其表面不可能有兩個不同電位，故在此條件下，鋅之電位將落於 E_{H^+/H_2} 和 $E_{Zn^{2+}/Zn}$ 之間。另外根據混合電位理論，總氧化反應速率需



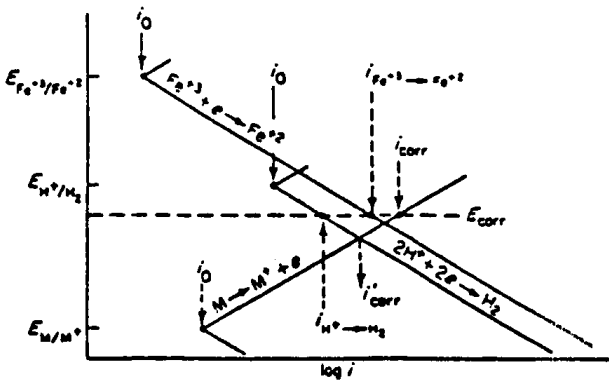
圖七 鋅在無氧酸性溶液中之電極反應

等於總還原反應速率。要滿足以上的條件，鋅會具有圖七中 E_{corr} 的電位。因為在此電位時，鋅之氧化反應電流密度等於氫離子之還原反應電流密度。而此時鋅之電位 (E_{corr}) 即稱為腐蝕電位 (Corrosion Potential)。在此狀況下，雖然系統之淨電流為零，但是對鋅而言，其本身是在進行氧化溶解反應 (即腐蝕)，而其腐蝕速率即為圖七中所顯示之 i_{corr} 值。 i_{corr} 是氫離子還原之陰極極化曲線與鋅之氧化陽極極化曲線之交點。 i_{corr} 稱為腐蝕電流密度。

金屬的腐蝕速率與氫離子還原反應之交換電流密度及環境狀況有關。譬如鋅的氧化/還原電位雖然較鐵為低，但是在相同的鹽酸溶液中，因為氫在鋅電極上之交換電流密度較其在鐵電極上者為低，故鐵的腐蝕速率反較鋅為高。又如在溶液中含有氧化劑，像三價的鐵離子，則常會加速金屬之腐蝕速率，此乃因為三價鐵離子可能被還原成二價的亞鐵離子，而系統之總陽極及總陰極反應速率需相等，則陽極反應勢必要加速以滿足混合電位理論。金屬在這個系統中之腐蝕電位及速率的變化分別示於圖八



圖八 金屬M在含Fe³⁺離子之酸性溶液中各種氧化/還原反應以及腐蝕電位的變化



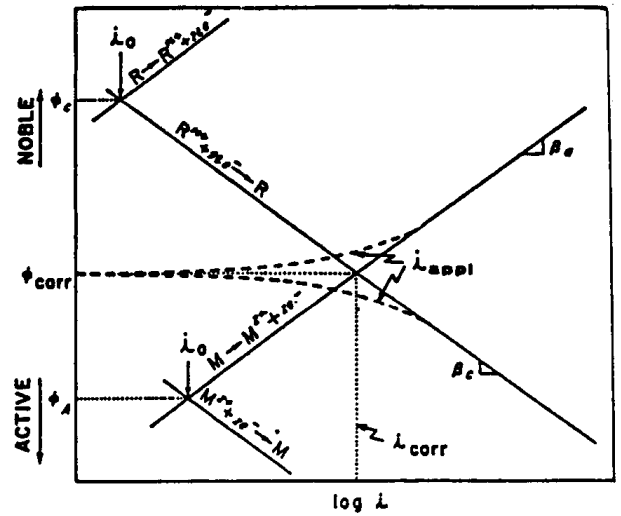
圖九 金屬之腐蝕極化曲線圖

及圖九中。在此系統之腐蝕涉有兩個還原反應： $Fe^{+++} + e^- = Fe^{++}$ 及 $H^+ + e^- = H$ ，以及一個氧化反應。從圖八及圖九中可知 Fe^{+++} 之存在使 E_{corr} 往貴重電位方向改變，而其腐蝕速率則從原來之 i'_{corr} 增加到 i_{corr} 。

利用混合電極之概念以及上述之圖解方法，可以用來分析許多類似的腐蝕反應。

圖七至圖九中之各曲線基本上是表示陽極半反應或陰極半反應。而在實際測量極化曲線時，儀器所測得之電流為

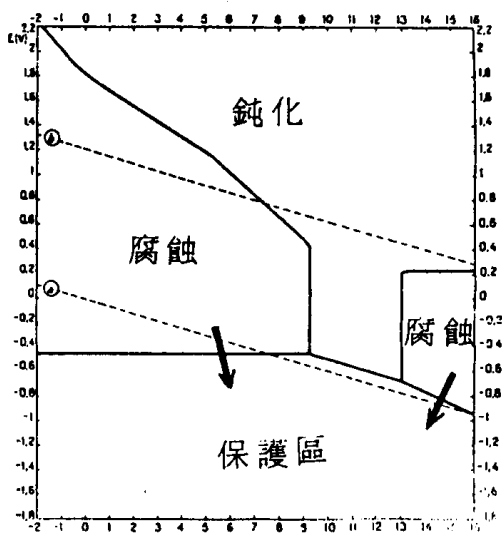
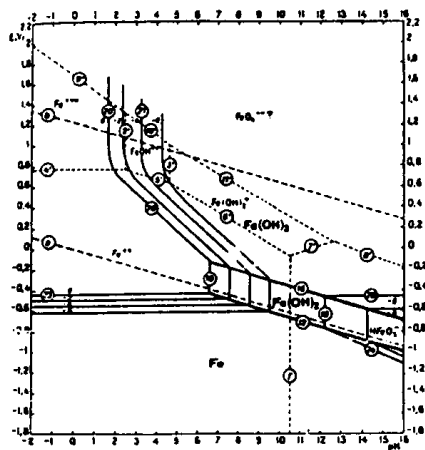
淨電流，當正、負（或陽極、電極）半反應電流趨近相等，其淨電流趨於零，而測得之（過）電位與電流密度之關係如圖十中虛線所示。



圖十 金屬M在含Fe³⁺離子之酸性溶液中腐蝕電流密度之變化

陰極防蝕之基本電化學原理

陰極防蝕的電化學特性，可以熱力學的觀點來加以說明。金屬在水溶液之電化學穩定性可以電位-PH相圖（或稱為Pourbaix相圖）來說明。圖十一是鐵/水系統之電位-PH相圖；在酸性溶液（PH較低）中且在較高的電化學電位，鐵離子（ Fe^{++} 或 Fe^{+++} ）較金屬鐵為穩定，亦即在此條件下，鐵會發生腐蝕，

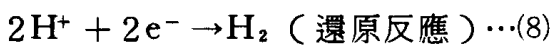
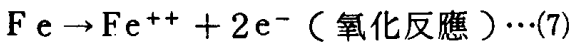


圖十一 電位 - PH 相圖，

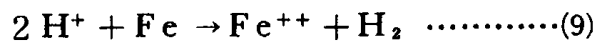
(a)鐵 / 水系統，(b)陰極防蝕示意圖

如圖十一之左上角所示。在此酸性環境中，如果設法把電化學電位往負的方向減低，使其落在“保護區”內，則此時鐵離子不穩定，會還原成鐵，亦即鐵不會發生腐蝕。設法把金屬在水溶液中之電化學電位往負的方向改變的作法，即為陰極防蝕的原則。

將表一中之兩種金屬，鐵和鋅，分別置於弱無機酸中，如圖十所示，則在鐵金屬表面會發生以下電化學反應，其半反應分別為：

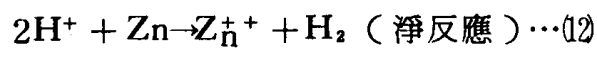
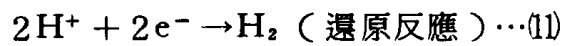
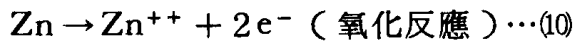


淨反應則為：

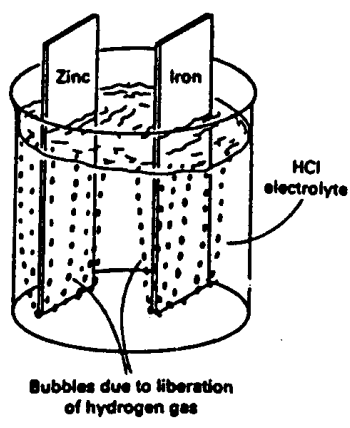


其結果為鐵金屬原子以離子形態 (Fe^{++}) 溶解出來，即所謂腐蝕。同時在金屬表面亦釋出氫氣。在上述反應中鐵的腐蝕速率 (氧化反應) 與氫氣生成速率 (還原反應) 相等。

至於在鋅金屬表面亦發生相似的電化學反應，分別為：



造成鋅的腐蝕。在圖十二中鐵和鋅的腐蝕反應互相獨立，不相干擾。

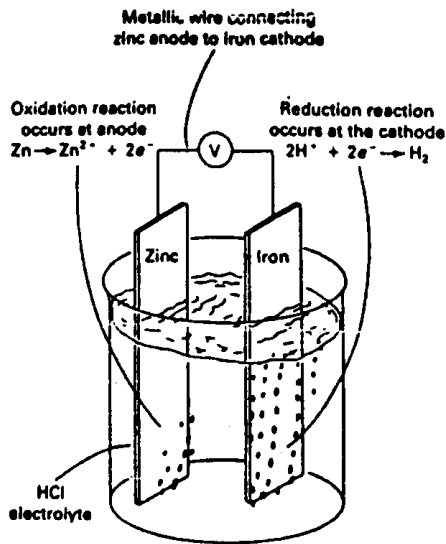


圖十二 鋅和鐵在鹽酸中之腐蝕

如果將浸於酸中之鐵及鋅兩種金屬以導線連接在一起 (如圖十二所示)，則幾乎所有的氧化反應均集中於鋅極 (陽極) 同時幾乎所有的還原反應均集中在鐵極 (陰極)。在這種狀況之下，鋅陽極之氧化反應 (腐蝕) 速率，較其在圖三所顯示者為快。相反地在此狀況下，鐵的腐蝕則幾乎被抑制了。亦即在圖十三的系統中，鋅是犧牲陽極，而保護了鐵金屬。

從電動勢的大小可知鋅金屬在酸中氧化的傾向大於鐵氧化的傾向；當把兩個金屬以導線連接在一起時，鋅金屬氧

化釋出的電子，經由導線流向鐵金屬，而壓抑反應式(8)的進行。

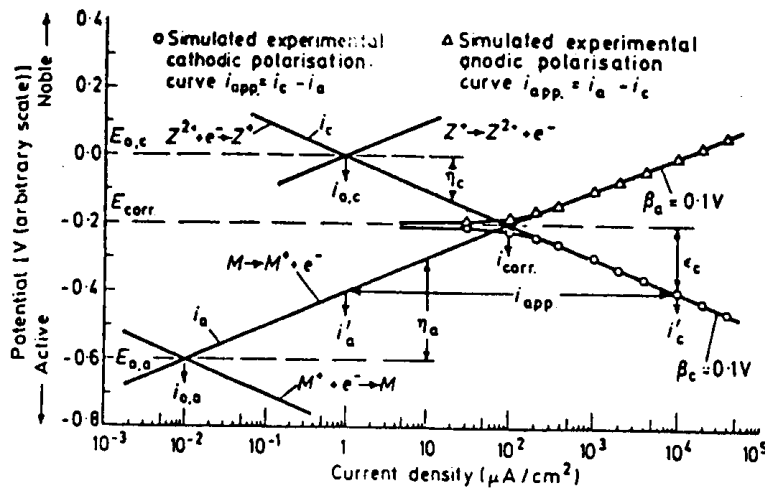


圖十三 以鋅當作犧牲陽極以保護鐵之陰極防蝕示意圖

同樣的，如果不用犧牲陽極，而設法利用外加電源供給鐵金屬電子，則反應式(1) (向右反應) 亦會被抑制。

陰極防蝕標準

陰極防蝕基本上以壓抑金屬的陽極溶解反應，來達到降低或抑制腐蝕速率的目的。採用這種方法時，必需將金屬的電位降低至 E_{corr} 以下。從圖十四可知，把金屬的電位從 E_{corr} 減低，可以使腐蝕速率 (電流密度) 從 i_{corr} 減少至 i'_a 。由圖十四中顯示，把電位從 $E_{corr} = -200 \text{ mV}$ 減至 -400 mV 可以把M之溶解速率 ($M \rightarrow M^+ + e^-$) 減少 100 倍左右。



圖十四 陰極防蝕之電化學反應動力學基礎

至於陰極防蝕需達到何等程度才算是標準，則隨系統而異。理論上，把金屬的電位從 E_{corr} 降低至其平衡電位 ($E_{0,a}$ ，圖十四)，可以使腐蝕電流密度減少至幾乎為零 ($i_{0,a} = 10^{-2} \mu\text{A}/\text{cm}^2$)。“零”腐蝕速率的標準並不實際，理由有二，(一)是不經濟，(二)是 $E_{0,a}$ 不易確定，且腐蝕速率降低

至很低之 $i_{0,a}$ 並無工程上之實值價值。故一般實際應用上，僅把電位從 E_{corr} 降低 $100 \sim 300 \text{ mV}$ 做為施工標準。

對於鋼鐵結構而言，在土壤或海水中最佳之陰極防蝕條件是控制此一結構體之電位在 -850 mV (相對於 Cu/CuSO_4 參考電極)。

表五 犧牲陽極法與外加電流法之比較

犧牲陽極法	外加電流法
裝置簡單	裝置複雜
不需（或微量）維護	需要維護
適宜導電良好之電解質	能使用在低導電性之電解質
低成本（小系統）	
高成本（大系統）	
	低成本（大系統）
	可能造成下列副作用；
	迷失電流腐蝕
	氫脆化
	塗裝剝落
	鋁合金之陰極腐蝕等。

犧牲陽極法與外加電流法之比較

犧牲陽極法與外加電流法在使用時各有其優缺點，茲列表於表五。

由表五可知，犧牲陽極法與外加電流法各有其使用的條件，在實施陰極防蝕之前，需審慎選擇。

結語

金屬結構材料之腐蝕是電化學反應的結果。欲抑制金屬材料之腐蝕，可以使用陰極防蝕法來延長結構材料之使用壽命。陰極防蝕法可分為犧牲陽極法以及外加電流法，各有其使用的條件及限制，需審慎應用。