

鋅犧牲陽極在 3.5wt% NaCl 中之電化學行為研究

張錦泉* · 柏宏基* · 林義宗* 著

Electrochemical Behavior of Zinc Sacrificial Anode in 3.5wt% NaCl Solution

J. C. Chang, H. J. Bor* and Y. T. Lin**

摘 要

本研究試以電化學技術檢測 5 種鋅犧牲陽極材料在 3.5wt% NaCl 溶液中之特性，藉由電化學線性極化法量測此等材料腐蝕速率與時間之關係，經 6 週之實驗結果顯示鐵含量偏高者或鋁含量偏低者，其腐蝕速率均較低，亦即活性較差；另由動電位極化曲線發現，鐵含量偏高或是鋁含量偏低之鋅犧牲陽極材料，其陽極反應較易被極化，故當陽極過電位為 10mV 時，所對應之電流值僅約為正常者之四分之一，此結果亦證明其活性之差異。

此外，利用掃描式電子顯微鏡檢測試樣表面結果發現，鋅陽極表面腐蝕生成物受微量鋁元素影響，分呈顆粒狀和鱗片狀，其主要成分為 $Zn(OH)_2$ 。

關鍵字：犧牲陽極，極化曲線，電化學行為

ABSTRACT

Electrochemical techniques were used to study the characteristics of five zinc sacrificial anodes in 3.5wt% NaCl solution. The corrosion rate vs time was determined by linear polarization (or named polarization resistance). It was found that the anodes with high iron or low aluminum content exhibited lower corrosion rate, i.e., worse activity. From the potentiodynamic curves, it was also found that the less active anodes were much easier to be polarized anodically. Furthermore, the corresponding current for the less active anodes with 10 mV over-potential was only a quarter of the normal ones.

In addition, results of SEM image of the anodes, which had been immersed in 3.5wt% NaCl solution for 42 days, indicated that the corrosion products on the surface were influenced by aluminum element. The morphology of the corroded surface was divided into two types, i.e., particle-like and layer-like. The main product was $Zn(OH)_2$.

Key words: Sacrificial anode, Polarization curve, Electrochemical behaviour

一、簡 介

一般常用之犧牲陽極材料計有鋅犧牲陽極、

鋁犧牲陽極及鎂犧牲陽極，其中鋅犧牲陽極被廣泛用於船舶外殼、海洋結構體及港灣設施之陰極防蝕⁽¹⁻⁴⁾。通常純度較高之鋅陽極具有較好的防蝕

* 桃園龍潭 (325) 中山科學研究院 第四研究所

The 4th Department of Chung Shan Institute of Science and Technology, Lung-Tan 325, Tao-Yuan, R.O.C.

鋅犧牲陽極在 3.5wt% NaCl 中之電化學行為研究

效果，例 ASTM F1182⁽⁵⁾ 及美軍規範 (Mil-A-1800)⁽⁶⁾ 均有規定其相關元素之含量。

文獻資料顯示，鋅犧牲陽極之活性 (activity) 與其中鐵元素 (Fe) 含量關係最為密切，Teel 和 Anderson⁽⁷⁾ 發現鐵含量較高之鋅犧牲陽極，其活性較差；Carson 等⁽⁸⁻⁹⁾ 亦證明鐵含量愈高之鋅犧牲陽極，其保護效果愈差；Waldron 等⁽¹⁰⁾ 則針對鋅犧牲陽極中的微量金屬元素含量與其保護功能進行研究，渠等報告均指出鎘 (Cd) 含量至少必須在 250ppm 以上、鋁含量必須 1000ppm 以上、鐵含量則不得超過 60 ppm。上述資料均說明鋅犧牲陽極之活性會受其中之微量成份所影響，但這些文獻多側重於現象之觀察與記錄，較少討論其相關機理 (mechanism)。故本研究取得 5 種鋅犧牲陽極材料為試樣，以電化學方法檢測其在 3.5wt% NaCl 溶液中之特性，藉由電化學線性極化曲線形狀、電化學數據及電子顯微鏡觀察試樣表面型態，解析此等材料之活性與其化學組之關係並剖析其機理。

二、實驗方法

本實驗共使用 5 種鋅犧牲陽極材料為試樣，其化學組成則依 ASTM E536-84⁽¹¹⁾ 標準方法分析，結果如表 1 所示。試樣是由素材分別以機械加工製成截面積為 1cm² (直徑為 11.3mm) 圓

柱體，以環氧樹脂鑲埋製成工作電極，測試裝置及工作電極如圖 1 所示。測試之前，電極表面以碳化矽砂紙濕磨，由 #120 至 #600 依次研磨，然後再以丙酮去脂。測試溶液為 3.5wt% NaCl，由試藥級化學品與高純度去離子水 (18×10⁶ohm·cm) 配製，去離子水以 Millipore Mili-Q SP (U.S.A.) 水質純化系統產製測試。電化學實驗設備為 EG&G PARC M352 (U.S.A.) 腐蝕電化學系統，並以白金 (Pt) 為

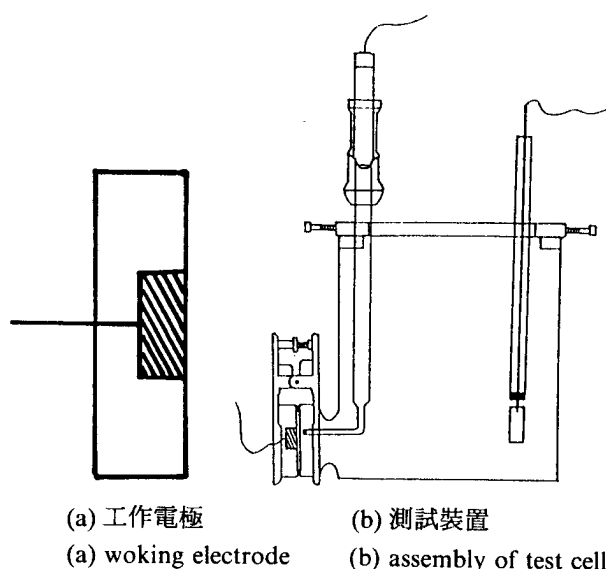


圖 1 測試裝置及工作電極

Fig. 1 The assembly of test cell and working electrode.

表 1 鋅犧牲陽極材料化學成份分析結果

Table 1 The chemical compositions of zinc sacrificial anodes.

試 樣	成 份(ppm)					
	Pb	Fe	Cd	Cu	Al	Zn
A	25	18	300	6	1230	rem.
B	23	27	250	5	1420	rem.
C	16	10	220	3	1540	rem.
D	17	10	170	2	200	rem.
E	12	90	980	5	1120	rem.
ATSM ⁽⁵⁾	< 60	< 50	250 - 1500	< 50	1000 - 5000	rem.
MIL ⁽⁶⁾	< 60	< 50	250 - 750	< 50	1000 - 5000	rem.

輔助電極、飽和甘汞電極 (SCE) 為參考電極。各項電化學實驗均在室溫下進行，腐蝕電流是以線性極化法在腐蝕電位 10mV 範圍所求得。電流效率測定方法參照 CNS 犧牲陽極性能檢驗規範 (草案) (12)，而表面則是以掃描式電子顯微鏡觀 (Philip XL40) 和 X-射線能量分散光譜儀 (EDAX PV 99& ECON-VI) 觀測試樣之表面形態及分析其成份。

三、結果與討論

表 1 為 5 種鋅犧牲陽極材料之化學成份分析結果，其與 ASTM 及 MIL 規格比較顯示，試樣 D 之鋁含量偏低；而試樣 E 則是鐵含量偏高。今將此 5 種犧牲陽極之電化學特性測試及表面分析結果分述如下：

犧牲陽極在使時由於伽凡尼效應 (galvanic effect) 而被陽極化，同時並釋放出電子以達預期保護效果。本研究使用之 5 種鋅犧牲陽極材料，其化學組成雖有不同，但在 3.5wt% NaCl 水溶液中之中動電位極化測試結果並無明顯差異。典型之極化曲線圖分別如圖 2 所示。由極化曲線之形態得知，其電化學反應為活化控制 (activation control)，但電位超過 -1000mV 時

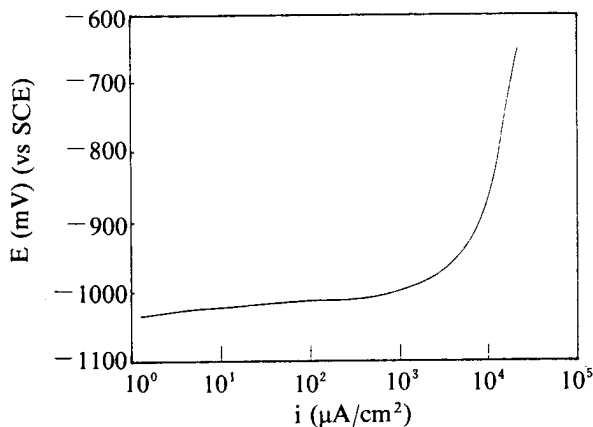


圖 2 鋅犧牲陽極材料之陽極極化曲線圖
Fig. 2 Anodic polarization curve of zinc sacrificial anode.

，其陽極電流即逐漸趨近極限值 (約為 10mA/cm²)。

鋅犧牲陽極材料試樣分別在 3.5wt% NaCl 水溶液中，以動電位掃描技術，由 -50mV (vs OC) *極化至 +50mV 時，實驗結果顯示試樣 A、B 和 C 之陽極電位均較難被極化，如圖 3(a)，曲線 1；而 D 與 E 則較易極化，如圖 3(b)，曲線 2。由圖 3(a) 之局部放大 (如圖 3(b)) 可更清楚看出二者之差別，亦即當陽極過電位為 10 mV 時，所對應之電流值分別為 0.9μA/cm² 和 3.8μA/cm²，其間差異達四倍以上。

綜合上述實驗結果發現，欲由傳統之動電位極化曲線區分鋅犧牲陽極材料因微量元素含量而造成之活性差異，其效果並不理想；但若以低過電位極化方式，亦即一般所通稱之線性極化法 (linear polarization) 或極化電阻法 (polarization resistance) 進行檢測，則可明顯區別鋅犧牲陽極材料之活性，故本研究選用此法進行評估 5 種鋅犧牲陽極材料之特性，做為應用選材之參考。

*OC: Open Circuit Potential

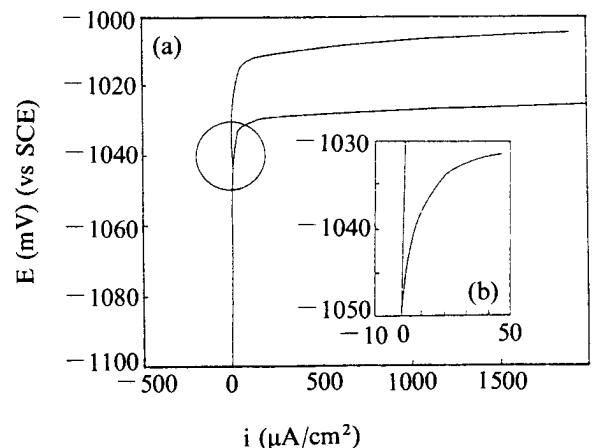


圖 3 鋅犧牲陽極材料試樣極化 ±50mV 圖形 (b) 為 (a) 之局部放大圖

Fig. 3 Polarization curves of zinc sacrificial anodes/and (b) is the magnifying partial figure of (a).

圖 4 為不同鋅犧牲陽極材料由線性極化法測得腐蝕電流與時間關係，圖中資料顯示各鋅犧牲陽極材料之腐蝕電流在初期時呈上升趨勢，此乃因鋅屬活性材料，表層金屬溶解後，其表面粗糙度增加，故電流亦隨之增大；時間再增長時，因腐蝕生成物附著於鋅陽極表面，並與環境達成準平衡 (quasi-equilibrium)，故電流並未明顯上升，而大致趨近穩定狀態。但試樣 E 之腐蝕電流明顯地偏低，而試驗 D 之腐蝕電流在第 10 至 20 天之間則顯著地偏高，但隨之又下降，顯示其較不穩定。

犧牲陽極之品質，一般以其電流效率 (current efficiency) 或是電容量 (electrical capacity) 為評估依據。本實驗使用之 5 種鋅材之電流效率測定結果如表 2 所示。由表中資料發現試樣 D 及試樣 E 之電流效率均偏低，此亦證明鋅材中之鐵或鋁含量均足以影響其電流效率。

上述線性極化法與電流效率測定結果，均證明鋅犧牲陽極之活性受鋅材所含微量元素直接影響，為進一步探討其差異原因，本研究另以 SEM 及 EDS 對前述陽極材料進行表面分析，試樣經 42 天浸泡後檢測結果發現，D 試片表面被鱗片狀腐蝕生成物所覆蓋 (如圖 5b)，此試

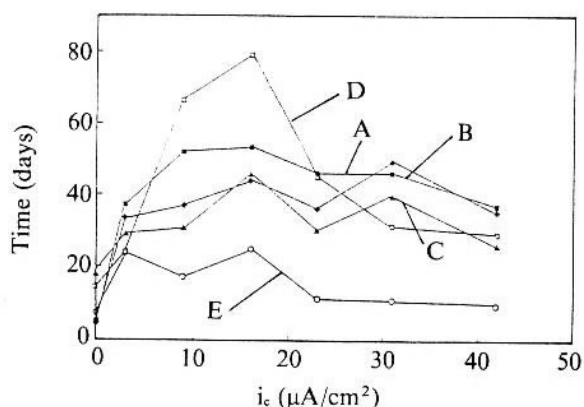


圖 4 5 種不同鋅犧牲陽極材料之腐蝕電流與時間關係

Fig. 4 The relationship between corrosion current and time of five zinc sacrificial anodes.

表 2 鋅犧牲陽極材料電流效率測定結果

Table 2 Current efficiency of zinc sacrificial anodes.

試樣	陽極減少重量 (g)	量測電量值 (A · hr)	電流效率 (%)
A	3.274	2.592	96.5
B	4.226	3.312	95.5
C	4.205	3.340	96.9
D	4.469	3.360	91.7
E	4.554	3.213	88.7

鋅之理論發生電量值：0.82 A · hr/g

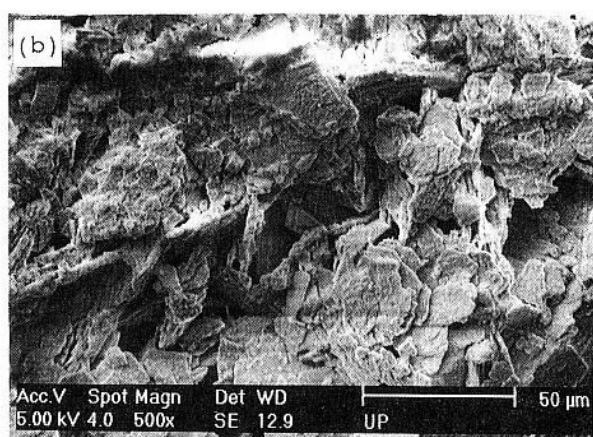
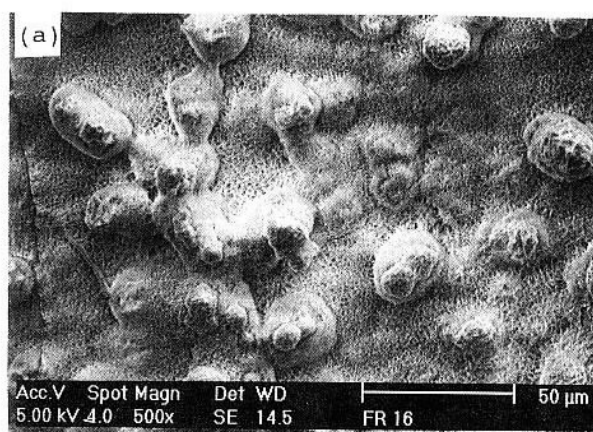


圖 5 鋅犧牲陽極材料表面 SEM 圖

(a) A 試樣表面呈顆料狀

(b) E 試樣表面呈鱗片狀

Fig. 5 The SEM image of the surface of sacrificial anodes.

(a) The surface of specimen A is particle-like

(b) The surface of specimen E is layer-like

樣已由電化學測試證實其活性較差，而由文獻得知，鋅陽極材料中添加鋁元素，使鋁和其中所含之鐵元素雜質形成合金，則其腐蝕生成物即可轉為疏鬆結構，有助於提升鋅陽極之活生⁽¹³⁾。另一方面，A試驗表面除發現局部性小顆料外，其無明顯的腐蝕生成物附著（如圖5a），其活性則已由電化學測試中證實良好。由此可知鋅陽極之活性與其化學組成及腐蝕生成物等均有密切之關聯。此外，試樣經42天浸泡後，以EDS分析結果（如表3）顯示，浸泡42天後鋅元素與氧元素莫耳數比約為1:2，因為鋅陽極浸泡在水溶液中，所以表面主要生成物為 $Zn(OH)_2$ ⁽¹⁴⁾。

四、結 論

1. 本實驗所使用的5種鋅犧牲陽極材料，其化學組成雖有不同，但動電位陽極極化曲並無明顯之差異。
2. 由電化學低電位極化曲線發現，鐵含量較高之鋅犧牲陽極材料，其陽極電位較易被極化；當陽極過電位為10mV時，所對應之電流值僅約為正常者之四分之一。
3. 利用線性極化法，可區別鋅犧牲陽極材料因微量元素含量差別所造成之活性差異，此結果亦與電流效率測定結果相符合。
4. SEM分析試樣表面結果發現，浸泡42天後之試樣表面腐蝕生成物受鋁元素影響，型態分為顆粒狀和被鱗片狀兩類。

五、誌 謝

作者對劉治杞先生及孫玉釵小姐等實驗方面之幫忙，還有葉芬華小姐之行政支援，使本研究以順利完成，謹在此一致謝。

參考文獻

- (1)R. A. Gummow, *Materials Performance*, 25(9)

表3 試樣經42天浸泡之EDS的分析結果

Table 3 The EDS analysis results of specimen surface immersed for 42 days.

	成 份 (wt%)			
	O	Al	Cl	Zn
浸泡前	5.45	1.07	<dl*	93.48
浸泡後	34.49	0.48	3.28	61.75

<dl *: lower than detection limit

- (1986) 9.
- (2)K. Nisancioglu, P. O. Gartland, T. Dahl and E. Sander, *Corrosion/86*, paper No. 296 (Houston, Texas: NACE 1986).
- (3)E. G. Haney, *Corrosion*, 21(8) (1982) 44.
- (4)T. Kobayashi, *Proceedings of 5th International Congress on Metallic Corrosion*, Tokyo, Japan, May(1972), Published by NACE, Houston, Texas, p627.
- (5)ASTM F1182, "Standard Specification for Anodes, Sacrificial Zinc Alloy".
- (6)MIL-A-1800, "Anode, Sacrificial Zinc Alloy".
- (7)R. B. Tell and D. B. Anderson, *Corrosion*, 12(6) (1956) 343t.
- (8)J. A. H. Carson, *Corrosion* 16(10) (1960) 491t.
- (9)J. A. H. Carson, W. L. M. Philips and J. R. Wellington, *Corrosion*, 16(4) (1960) 171t.
- (10)L. J. Waldron and M. H. Poterson, *Corrosion*, 16 (8) (1960) 107.
- (11)ASTM E536, "Standard Test Method for Chemical Analysis of Zinc and Zinc Alloy".
- (12)中國國家標準 "犧牲陽極性能檢驗規範(草案)"，防蝕工程，第5卷第2期(民國80年6月)。
- (13)C. F. Schrieber, in *Cathodic Protection Theory and Practice*, edited by V. Ashworth and C. J. L. Booker, Ellis Horwood Limited, England (1986), Chapter 5.
- (14)M. Pourbaix, "Atlas of electrochemical equilibrium in aqueous solution", p407-4143 (1966).