

鋁鋅銦犧牲陽極應用於鋼板防蝕效能之 試驗及數值之研究

黃 然 葉為忠 張健智¹ 吳建國 楊仲家²

An Experimental and Analytical Study of the Al-Zn-In Anode Used in Marine Steel Structures

Ran Huang, Weichung Yeih, Jiang-Jhy Chang¹,

Jiann-Kuo Wu and Chung-Chia Yang²

摘 要

本研究採用鋁鋅銦合金製作海洋用犧牲陽極，並利用試驗法評估其在人造海水之開路電位、電流容量及電流效率；並使用邊界元素法評估鋼板之電位分佈。試驗結果顯示鋼材外施電位在 $-0.78\text{V}(\text{SCE})$ 可免於生銹；數值解與實驗值比較尚稱吻合；將鋼片與鋁合金耦合，面積比例為4000時仍能充分防蝕。

關鍵詞：鋁鋅銦合金、犧牲陽極、伽凡尼耦合、數值解、邊界元素法。

ABSTRACT

The performance of Al-Zn-In alloy as sacrificial anodes for cathodic protection in sea water was investigated in this study. Open circuit potential, current capacity and current efficiency of the Al-Zn-In alloy were evaluated in standard artificial sea water solutions at room temperature. Numerical solutions for potentials were obtained by the boundary element method. Results show that steel sheet can be protected by applying a potential at $-0.78\text{V}(\text{SCE})$ or more negative and that numerical solutions and experimental data fit fairly well. The effect of area ratio of steel to sacrificial anode was examined. Steels can be protected under the area ratio up to 4000.

Key words: Al-Zn-In alloy, sacrificial anode, galvanic coupling, numerical solution, boundary element method.

一、前言

鋼鐵材料廣泛用於港灣之碼頭、船塢、外海

平台、海中管線等海洋結構物，鋼鐵在海洋環境腐蝕性甚為嚴重，因此防蝕技術格外重要。海洋用鋼材之防蝕方法以陰極防護(cathodic protec-

¹ 國立台灣海洋大學河海工程系

Department of Harbor and River Engineering, National Taiwan Ocean University

² 國立台灣海洋大學材料工程研究所

Institute of Materials Engineering, National Taiwan Ocean University

表 1 鋁鋅鎳系合金組成(wt%)

Table 1 Chemical composition of Al-Zn-In alloy (wt%)

| Zn | In | Si | Fe | Sn | Al |
|-----|------|------|------|----|---------|
| 3.5 | 0.05 | 0.04 | 0.05 | — | Balance |

表 2 鋼板化學組成(wt%)

Table 2 Chemical composition of the steel plate (wt%)

| C | Si | Mn | P | S | Fe |
|------|------|------|------|------|---------|
| 0.05 | 0.67 | 0.23 | 0.01 | 0.01 | Balance |

tion)最為理想，陰極防蝕包括犧牲陽極(sacrificial anode)及外加電流法(impressed current system)。

海水中採用犧牲陽極之優點是裝置簡單、不需維護、防蝕可靠性佳。外加電流法則相對裝置複雜，需要維護；雖然犧牲陽極起始成本較高、增加結構物之荷重，但受海洋防蝕業之偏愛^(1,2)。犧牲陽極有鋁、鎂及鋅合金三種，鋁合金具有其可靠性，電流及重量特性均優於鋅合金，鎂合金因電流效率低並不適於海洋結構物。

鋁鋅系合金是常用於海洋防蝕之犧牲陽極，其中發展成功之鋁鋅合金⁽³⁻⁵⁾很多，以添加合金元素錫、鎳、鎂、矽及銅等能使電位趨向較活性，本研究則進行配製一種商業化組成之鋁鋅鎳合金，並利用不同面積比例之犧牲陽極與鋼板耦合進行電位觀察，另外利用已知材料特性使用邊界元素法來做數值推導⁽⁶⁾，評估最具經濟效益之面積比例，以提供海洋結構物防蝕設計之參考。

二、實驗方法

2.1 試片及試片

本研究採用之犧牲陽極之合金其組成如表 1 所示，預先秤量配置之金屬塊混合後，放入 750°C 之電爐中熔融，取出澆注在鋼模中，於空氣中冷卻凝固，再經車床切削成試棒或試片並將

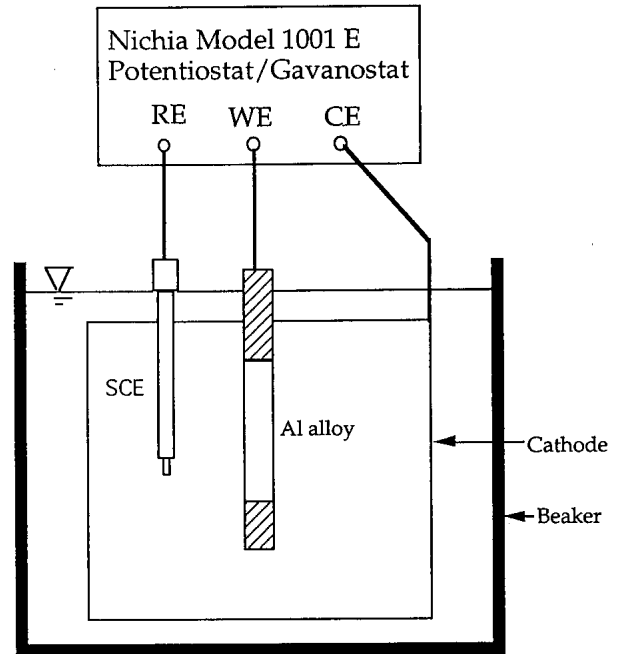


圖 1 定電流及開路電位測試裝置
Fig. 1 OCP measurement setup

之做化學成份分析。與犧牲陽極耦合試驗所採用之鋼板組成則如表 2 所示。

海水之配方是根據 ASTM D 1141-75 標準⁽⁷⁾配置，海水之配置須分別先配好存液(stock solution)三種，在試驗前再混合使用，以免試液變質。

2.2 犧牲陽極之評估

經機械加工之犧牲陽極圓棒直徑為 20mm，長 80mm，試棒以 600 號砂紙研磨後，圓棒底部鑽孔以連結導電用鋼線，試棒兩端均以防酸、鹼膠帶包覆，以防止與電解液接觸，曝露於試驗海水內之面積為 25.12cm²。陰極則採用直徑 11cm 之不銹鋼圓筒，曝露於海水之陰極面積則為 100cm²。陰極與陽極之配置如圖 1 所示，放入 1 公升之玻璃杯中。本研究所採用之犧牲陽極評估方法是根據日本防蝕技術⁽⁸⁾所述。

鋁陽極之開路電位(open circuit potential)則利用 Nichia Model G1001 E 型恆電位儀(poten-

tiostat)於一天穩定化後，利用飽和甘汞電極(SCE)取得讀數。電流效率、電流容量之測試亦採用同型之恆電流儀(galvanostat)施予 $1\text{mA}/\text{cm}^2$ ，試驗在定溫($25 \pm 1^\circ\text{C}$)中進行240小時後從海水中移出，鋁陽極上附著之腐蝕產物則浸入 80°C 之4%無水鉻酸與10%磷酸以1:1之混合液中清除後，移出以清水沖洗，乾燥後用精密天平秤至0.1mg。根據重量損失、曝露面積與電流量之數值關係，可導出電流容量(current capacity, Amp \times hours/Kg)及電流效率(%)。

$$\text{電流容量 (Amp} \times \text{hours/Kg)} = \frac{\text{總電流量 (Amp} \times \text{hours)}}{\text{重量損失(Kg)}} \quad (1)$$

$$\text{電流效率(\%)} = 100\% \times \frac{\text{總電流量(Coul)} \times \text{理論電化當量(g/Coul)}}{\text{重量損失(g)}} \quad (2)$$

其中合金之理論電化當量 Γ 可以下式表示：

$$\Gamma = \sum_i f_i \Gamma_i \quad (3)$$

其中 f_i 表示元素成份 i 在合金中之百分比率(%)，而 Γ_i 表示合金元素成份 i 之理論電化當量。

2.3 犧牲陽極與鋼板極化圖 (polarization curve)量測

鋁陽極合金與鋼板亦採用恆電位儀製作其極化曲線，以供判斷此犧牲陽極是否有鈍化而導致無法保護鋼材之不利因素。

2.4 伽凡尼耦合(galvanic coupling)測量

伽凡尼耦合作用是在測量其耦合電位。耦合電位如過低則不具保護鋼材作用，耦合電位過高則金屬過度保護，對鋼材可能反有不利之氫脆(hydrogen embrittlement)效應。本實驗則首在找出最適當之陰極防護電位，以提供爾後犧牲陽極與鋼材耦合面積比例參考。

(1)外施電位測試

將曝露面積 9cm^2 之軟鋼片放入 $25 \pm 1^\circ\text{C}$ 之1公升海水利用恆電位儀先測出其應蝕電位(即為開路電位)，參考電極亦採用飽和甘汞電極，在試片施予各種電位(-0.6 至 -1.0V , SCE)各10天後取出，以10%鹽酸添加 $1\text{g}/\text{l}$ 之六次甲基四胺(hexamethylenetetramine)清除表面鐵垢後，以清水沖洗及烘乾再利用天平秤至0.1mg，單位面積重量損失值可換算成腐蝕速率。

(2)耦合電位(coupled potential)

將鋼片與不同面積之犧牲陽極試片固定後，置於20公升海水槽內，利用恆電位儀測量其4小時穩定化之耦合電位。實驗所用鋼片為 $34 \times 41\text{cm}^2$ ，將鋼片之反面及邊緣以防酸、鹼膠帶被覆，鋁合金則固定於鋼片之一角，鋁合金所曝露於海水之曝露面積分別是38.8、19.4、9.7、4.85、2.43、1.21、0.61及 0.30cm^2 。鋼與鋁合金之面積比則從36至4647，兩金屬之耦合電位分別測定記錄。

三、數值解析

現考慮一金屬區域 D ，其邊界為 ∂D 置放在電解液中。電解液的電抗係數假定為已知表為 $\rho(\text{ohm} \times \text{cm})$ ，並已知金屬之極化阻抗為 $R_p(\text{ohm} \times \text{cm}^2)$ 。若真實電位 $\Psi(\text{V}, \text{SCE})$ 分佈在金屬上，則所導致的電流密度函數 $q(\text{amp}/\text{cm}^2)$ 應為真實電位與自然腐蝕電位 $\Psi_c(\text{V}, \text{SCE})$ 之差值除以其極化阻抗，即

$$q = \frac{\Psi - \Psi_c}{R_p} \quad (4)$$

然而吾人在量測之電位 ϕ 事實上是相對於某一參考點之電位 ϕ_{ref} 而言，即真實電位應為

$$\Psi = \phi + \phi_{\text{ref}} \quad (5)$$

對一電位平衡之狀態，我們可以用拉普拉斯

方程式描敘之，即

$$\nabla^2 \Psi = 0 \quad (6)$$

而自然邊界條件為

$$\frac{\partial \Psi}{\partial n} = -\rho q \quad (7)$$

考慮格林第二恆等式(Green's second identity)，對任意之電位分佈函數 φ 而言，下式恆正確：

$$\int_D [\nabla^2 \Psi \cdot \varphi - \nabla^2 \varphi \cdot \Psi] dD = \int_{\partial D} [\nabla \Psi \cdot \bar{n} \varphi - \nabla \varphi \cdot \bar{n} \Psi] dS \quad (8)$$

其中 \bar{n} 為邊界上之外指法向量。但由(4)式、(5)式、(6)式及(7)式，則可得到

$$\int_D \nabla^2 \varphi \Psi dD = \int_{\partial D} \Psi \frac{\partial \varphi}{\partial n} dS + \int_{\partial D} \rho \frac{\phi + \phi_{ref} - \Psi_c}{R_p} \varphi dS \quad (9)$$

若 φ 滿足 $\nabla^2 \varphi(\bar{x}, \bar{\xi}) = \delta(\bar{x} - \bar{\xi})$ ， φ 稱為基本解，其中 $\delta(\cdot)$ 為狄拉克 δ 函數(Dirac delta function)。則 $\varphi = \frac{1}{2\pi} \ln r$ ，其中 $r = \sqrt{(\bar{x} - \bar{\xi}) \cdot (\bar{x} - \bar{\xi})}$ 。

現將 φ 以基本解(fundamental solution)代入(9)式，經簡化可得

$$\begin{aligned} c \phi(\bar{x}) + \int_{\partial D} \phi(\bar{\xi}) \left[\frac{\partial \varphi(\bar{x}, \bar{\xi})}{\partial n} + \rho \frac{\varphi(\bar{x}, \bar{\xi})}{R_p} \right] dS(\bar{\xi}) + \\ \int_{\partial D} \rho \frac{\phi_{ref}}{R_p} \varphi(\bar{x}, \bar{\xi}) dS(\bar{\xi}) \\ = \int_{\partial D} \rho \frac{\Psi_c}{R_p} \varphi(\bar{x}, \bar{\xi}) dS(\bar{\xi}) \end{aligned} \quad (10)$$

其中 $C = 1/2$ 當 \bar{x} 點在平滑邊界上； $c = 1$ 當 \bar{x} 點在內部時。

將(10)式離散化後，並令 \bar{x} 點在邊界上則可得到邊界上各點應測得之電位值及未知參考電位值。由此則可以再用(10)式求出內部各點應測得之電位，需注意的是此時 \bar{x} 點應在內部。

四、結果與討論

表 3 鋁陽極實驗所得之開路電位、電流效率及電流容量

Table 3 OCP, current efficiency and current capacity using Al anode

| 開路電位 (V, SCE) | 電流容量 (Amphours/Kg) | 電流效率 (%) |
|------------------|-----------------------|-------------|
| -1.13 | 2680 | 91 |

4.1 犧牲陽極之評估

犧牲陽極之開路電位、電流容量的電流效率如表 3 所示，開路電位值符合一般犧牲陽極所應具有 $-1.05V(SCE)$ 以下。而電流容量與電流效率亦相當理想，此乃因添加鋼能均勻分佈於鋁合金所致⁽⁹⁾，其電流容量及電流效率分別可達 $2680 \text{ Amp} \times \text{hours/Kg}$ 及 91% ，此值均超越國內陰極防蝕技術委員會所擬定規格⁽¹⁰⁾。電流效率未達 100% 是因鋁合金本身亦有局部電池(local cell)之作用，或因各金屬元素以較低價位之金屬離子先行溶出。

4.2 極化圖

鋁陽極合金與鋼材極化圖如圖 2 所示。軟鋼明顯具有較貴性(noble)之電位，而所採用之鋁合金在人造海水中之陽極極化曲線未見任何鈍化，此現象可確證此鋁合金當與鋼材耦合時能有效保護鋼材不會因鈍化而喪失犧牲陽極之功能。

4.3 伽凡尼耦合測試

伽凡尼耦合測試之目的在找出鋁陽極與鋼材之適當面積比例，以免鋼材受過度之保護而耗費犧牲陽極，或因鋁極之面積太小而無法保護鋼材。

(1) 外加電位(applied potential)

將鋼片曝露於室溫 1 公升海水中，首先利用恆電位儀測出軟鋼之開路電位值為 $-0.71V(SCE)$ 然後再於軟鋼片上施加電位，從 $-0.6V$ 至 $-1.0V$

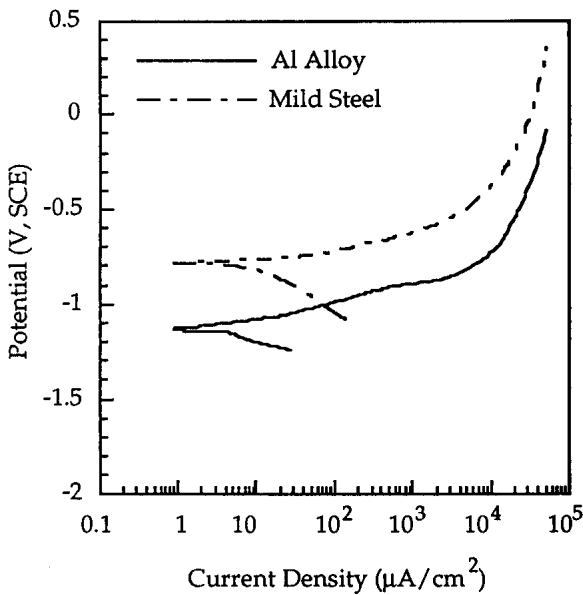


圖 2 鋁陽極與軟鋼之極化曲線
Fig. 2 Polarization curves of Al anode and mild steel

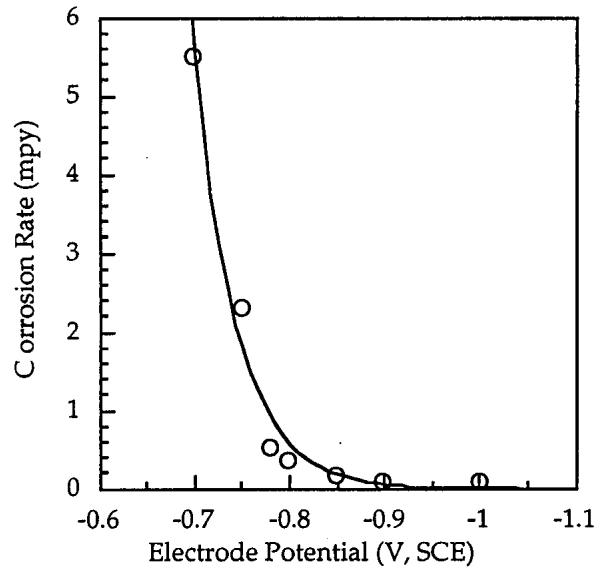


圖 3 外加電位對軟鋼腐蝕速率之影響
Fig. 3 The effect of impressed current on the corrosion rate of mild steel

(SCE)各10天後，測量其各別腐蝕速率，其施加電位對鋼片腐蝕速率之影響則如圖3所示。當施電位值為 $-0.6V(SCE)$ 時，腐蝕速率高達 $500\text{mpy}(\text{mils per year})$ ， $-0.65V$ 時亦高達 280mpy ，此乃施加電位為陽極電位所致，前述兩種施加電位下之腐蝕速率均較未加電位（即在開路電位下）之腐蝕速率 $5\sim 6\text{mpy}$ 高出甚多。若施加電位為陰極電位時則有利於腐蝕速率之降低，一般推廣之施加電位值以 $-0.78V\sim -0.825V(SCE)$ 最為經濟且可免除氫脆之害^(11,12)，與本實驗結果所得之 $-0.78V(SCE)$ 相接近，即外施電位或耦合電位在 $-0.78V(SCE)$ 以下時，鋼材之腐蝕速率可至 1mpy 以下。

(2) 耦合電位(coupled potential)

當兩種不同金屬耦合時因電位之不同而有伽凡尼電流通過，較活性電位之金屬為陽極會加速腐蝕，較貴性電位之金屬為陰極將會受到保護不會腐蝕，耦合電位則介於兩連接金屬之電位間。耦合電位測試之鋼片面積為 $34\times 42\text{cm}^2$ 。而相對

使用之鋁合金試片面積則從 0.3 至 38.8cm^2 ，兩者面積比從 36 至 4647 ，所測得與佈放犧牲陽極相對最遠處之耦合電位值（即為鋼板與犧牲陽極耦合後，整塊鋼板電位最高處）亦從 $-0.954V(SCE)$ 變到 $-0.774V(SCE)$ ，鋼板表面之電位分佈則如圖4(a)~(h)所示。本實驗所採用犧牲陽極(Al-Zn-In合金)之開路電位是 $-1.13V(SCE)$ ，當保護鋼材面積比值較小時，其耦合電位變化亦較小。當陰極與陽極面積比能得到負於 $-0.78V(SCE)$ 之耦合電位者俱能充分保護鋼材。從圖5之耦合電位與面積比關係可找出 $-0.78V(SCE)$ 時之面積比值稍大於 4000 ，即面積為 1cm^2 之鋁合金犧牲陽極可保護 0.4m^2 之鋼材。

4.4 解析值與實驗值比較

本研究解析之電位分佈值與實驗值如圖4所示。圖中顯示以鋁合金之犧牲陽極在鋼板的實驗中解析值與實驗值之比較，其變異趨勢大致相同；而且距犧牲陽極愈遠，等電位線就愈接近。這原因可能是因為在耦合處，理論推導並未將耦

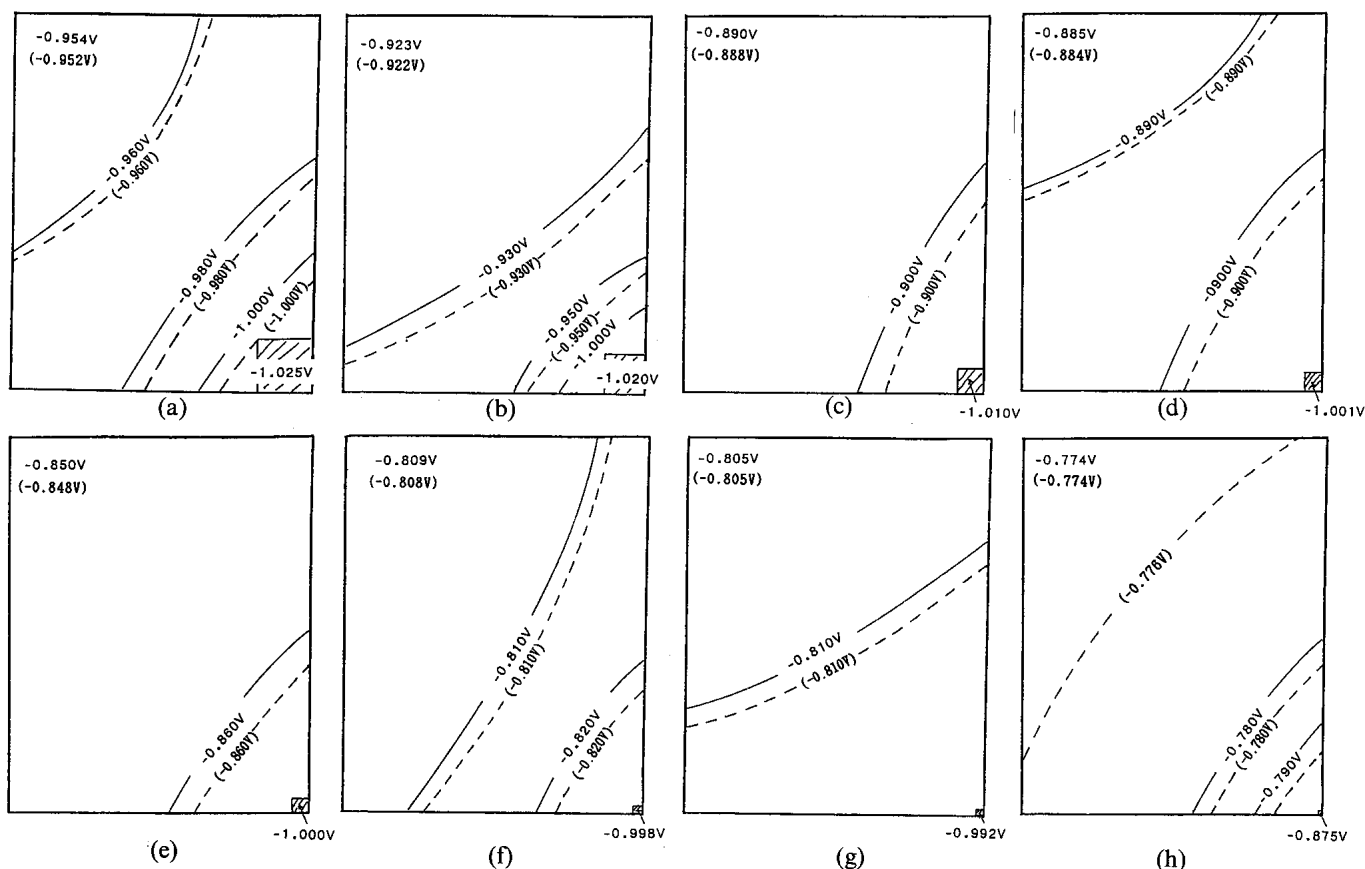


圖 4 鋼板表面電位分佈圖 (實線表實驗值, 虛線表解析值) 鋼板面積: $34 \times 41\text{cm}^2$, 鋁陽極面積為:
 (a) 38.8 (b) 19.4 (c) 9.7 (d) 4.85 (e) 2.43 (f) 1.21 (g) 0.61 (h) 0.30 cm^2

Fig. 4 Potential distribution on steel plates (solid line for experimental data and dot line for analytical values)
 Steel plate area: $34 \times 41\text{cm}^2$, Al anode area:
 (a) 38.8 (b) 19.4 (c) 9.7 (d) 4.85 (e) 2.43 (f) 1.21 (g) 0.61 (h) 0.30 cm^2

合兩種不同金屬所可能產生之伽凡尼耦合效應考慮進去所致；而距耦合處愈遠，此效應就越不明顯。另外我們也可以用同樣的理由解釋為何解析解都會有高估電位的情況發生：因為在耦合處除了鋼材的腐蝕電位需考量外，耦合之伽凡尼電位會使得耦合處之鋼材電位更低，因此對同一觀測點而言，恆有解析值比實驗值更高的現象。然而整體而言，解析值與實驗值的誤差均在12%之內，且解析值所估計之保護面積會趨於保守，所以解析值仍有使用的價值。

五、結論

當鋼材在海水中施加 $-0.78\text{V}(\text{SCE})$ 或更負值之電位時能有效防蝕，本研究所配置之鋁製之鋁鋅鋁合金能有效保護鋼材，鋼材與犧牲陽極面積比值近為4000時之耦合電位仍能維持 -0.78V 。解析方法可以做為防蝕設計之參考依據，且較為保守。

參考文獻

1. J.D. Gleason; Materials Performance, Vol.17,

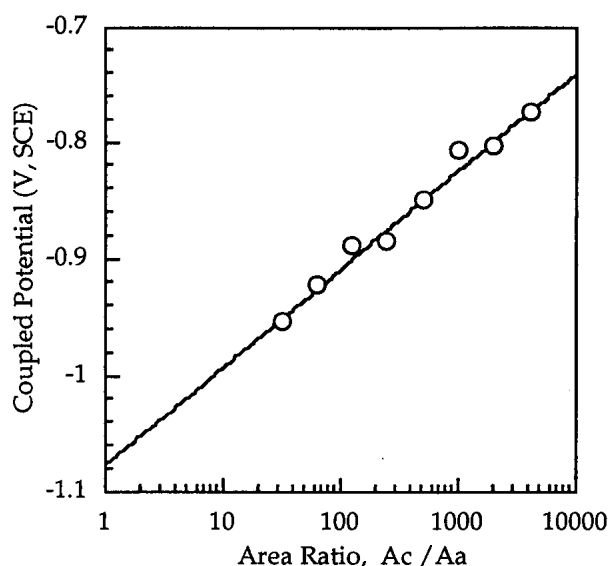


圖 5 耦合電位與面積比之關係

Fig. 5 Relationship between the area ratio and coupled potential

(1987)p.9.

2. R.L. Kean, L. Woolf and M.E. Beardsley; *Metals and Materials*, Vol.6, (1990)p.792.

3. J.B. Bessone, R.A. Suarez Baldo and S.M.D.D. Micheli; *Corrosion*, Vol.S7, (1981)p.533.
4. J.C. Lin and H.C. Shih; *J. Electrochemical Society*, Vol.134, (1987)p.817.
5. H.C. Shin, J.C. Lin and K.H. Yu; *Proceeding of Chinese Corrosion Engineering Association*, (1977)pp.7-1.
6. 岩田光正, 永井欣一; *關西造船學會誌*, 第210號(Sep.1988)。
7. ASTM D 1145-75, *Standard Specification for Substitute Ocean Water*.
8. JSCE, *Evaluation and Description of Sacrificial Anode*, Vol.31, (Boshoko Gijutsu, 1982), p.612.
9. T. Kobayashi and T. Tamura; in: *4th Asia-Pacific Corrosion Control Conference*, Tokyo, Japan, 1985, Vol.1, p.1.
10. 7, 8 and 9th. *Cathodic Protection Committee Record, Corrosion Engineering*, Vol.5, (1991)p.49.
11. A. Oni and J.T. Ashaolu; *Corrosion Prevention and Control*, Vol.38, (1991)p.20.
12. R.H. Hidersbach, *The Metal Handbook*, 9th Edition, Vol.13, (Metal Park, OH, ASM, 1988)p.466.