

金屬接頭耐蝕性改善研究

王志華、洪耀宗、徐希白、林益全、涂元光*

Corrosion Prevention for Metal Cable Closures

*Jyh-Hwa Wang, Yaw-Tzong Horng, Hsi-Pai Hsu, Yih-chyuan Lin and Yuan-Kuang Tu**

摘要

鉛管為最常使用之地下電纜接頭材料。由於大多數的人孔經常充滿來自於周圍環境的地下水，若有侵蝕性物質意外流入人孔，可能導致人孔內之鉛管接頭加速腐蝕而影響其長期使用的安定性。本研究乃針對犧牲陽極的陰極保護及有機塗層等防蝕措施，在模擬加速腐蝕環境中，應用電化學交流阻抗及測試技術，評估其用於鉛管的可行性及耐蝕性改善效益。研究結果顯示，鋅犧牲陽極可陰極保護鉛管免於強酸或鉛工臘的侵蝕。以塗裝對鉛管在地下水中的保護性而言，抑銹底漆塗裝優於環氧樹脂塗裝系統。

關鍵詞：鉛管接頭；有機塗層；鋅犧牲陽極。

ABSTRACT

Lead tube is usually used as the metal closure of Underground Cable. A large percentage of manholes are usually flooded, and some corrosive pollutants containing in the flooded manhole may corrode the metal cable closure and therefore cause severe problem in the telephone cable plant. In this study, the performance of organic coatings as well as the sacrificial anode for corrosion protection to lead tube are evaluated by the electrochemical impedance spectroscopy technique in an accelerated laboratory test. Zinc sacrificial anode is demonstrated to provide the lead tube an excellent corrosion protection from the strongly aggressive acid and solder flux. For the coating performance in the underground water, the rust inhibitor primer is superior to the epoxy coating.

Key words: Lead cable closure; Organic coating; Zinc sacrificial anode.

一、前言

電信電纜接頭目前仍以鉛管為主。由於鉛在一般的大氣環境或水溶液中極為安定而不易腐蝕，

因此鉛管接頭的正常使用壽命可達數十年之久。然而，置放鉛管接頭的地下人孔中，仍存有可能加速鉛管腐蝕的複雜因素。根據文獻⁽¹⁾，因接觸其他金屬或鉛本身刮痕而產生的伽凡尼(Galvanic)效

* 中華電信研究所
Chunghwa Telecom Laboratories.

應、氧濃度差異(Differential Aeration)、鹽酸溶液、鹼性溶液、散亂電流(Stray Current)及微生物腐蝕(Bacterial Corrosion)等因素，皆可能影響鉛的安定性。除了上述五項因素之外，人孔鉛管還可能因殘留之鉛工臘（助焊劑）而腐蝕。由於鉛不易焊接，因而鉛管接頭施工時，必須使用助焊劑以改善鉛管的焊接性。然而，助焊劑多半含有具腐蝕性的無機或有機酸，施工後若未完全清除，殘留助焊劑則會侵蝕鉛管表面。再者，若外界環境發生化學輸送管線破損、工廠不當排放或其他意外事故而導致腐蝕性物質滲入人孔，則可能在極短的時間內造成鉛管受損。故，本研究乃探討人孔鉛管的防蝕保護對策，以延長老舊鉛管的使用壽命並防範意外事故之傷害於未然。

陰極防蝕(Cathodic Protection)及有機塗裝(Organic Coating)為目前最常使用於金屬器材或結構物的防蝕方法。其中，陰極防蝕法又分為利用外加電流或犧牲陽極兩種不同方式。外加電流方式的陰極防蝕系統主要是利用外部電源來供應陰極（被保護體）與陽極之間所需要的電位差及 DC 電流。外加電流法可使用於導電度較低的環境（例如土壤），但其缺點為設備成本較高，並可能造成散亂電流、材料氫脆化及有機塗裝剝落等問題。犧牲陽極方式則是利用電位較負（較活性）的鎂、鋁或鋅作為陽極，再與被保護體（陰極）銲接或經由導線聯接，形成一具備陽極與陰極的電化學反應電池；當活性的犧牲陽極因腐蝕而釋出電子予被保護體（陰極）時，即可抑制或防止被保護體的腐蝕反應。使用犧牲陽極之陰極防蝕法具有裝置簡易、成本低廉及維護容易的優點，較適用於人孔中的鉛管接頭。鎂具高活性（電位 <-2.0 伏特）低極化的特性，應當用於土壤或比電阻較大的環境中，否則會造成過度保護、產生氫氣或縮短犧牲陽極使用壽命的不良結果。鋁合金犧牲陽極的電位約為 -1.2 伏特，具質輕及高電價的特性，

極適用於海水中；然而由於鋁容易鈍化，不適用於土壤或淡水環境中。由於鋅具有理想適中的電位（約 -1.0 至 -1.1 伏特）、淡水中不易鈍化、高陽極效率等特性，因此評估鋅犧牲陽極對於侵蝕性環境中之鉛管保護效果即為本文的研究重點之一。

導致金屬材料腐蝕的電化學反應機制包含了陽極及陰極上的電子、離子、反應物質（氧、水份）及反應產物的作用。有機塗裝乃藉由漆膜有效阻礙上述參與腐蝕反應物質的移動，而達到抑制或阻止腐蝕反應的防蝕保護效果。台灣地區的大氣腐蝕研究結果⁽²⁾顯示，有機塗裝的防蝕保護效果主要決定於塗料系統種類、被保護體的表面前處理及腐蝕環境。雖然大氣曝露試驗為評估塗裝防蝕性能的最可靠方法，但該項試驗耗時甚久。為了更有效率的評估測試有機塗裝之防蝕性能，仍需借助實驗室之加速腐蝕試驗與電化學交流阻抗技術(Electrochemical Impedance Spectroscopy, EIS)。交流阻抗技術可非破壞性的連續監測腐蝕系統等效電路之電阻及電容值，為最適合評估測試金屬器材有機塗裝之電化學技術。根據文獻，塗裝的防蝕性與其漆膜阻抗值有密切關係。Bacon、Smith 和 Rugg⁽³⁾首先提出以漆膜阻抗值判別塗裝優劣的簡單原則：漆膜阻抗值在 10^8 ohms.cm² 以上，則具有良好的防蝕性；若在 10^6 至 10^8 ohms.cm² 之間，則可能無法提供完全的保護；若低於 10^6 ohms.cm²，表示漆膜下的金屬已經發生腐蝕現象。Leidheiser^(4,5)則建議以 10^7 ohms.cm² 之漆膜阻抗值作為判斷塗裝是否具保護性的標準。另外，根據 Haruyama 之研究⁽⁶⁾，以交流阻抗技術所測定的斷點頻率(Break-point Frequency)與漆膜的剝離面積成正比。亦即，若在漆膜下的金屬表面某區域發生腐蝕反應，該區域之漆膜將失去附著力而與金屬表面剝離；剝離面積愈大，其斷點頻率便愈高。本研究即應用上述之交流阻抗技術以評估抑銹底漆與環氧樹脂塗料對於鉛管的保護效果。

二、實驗方法

人孔中的鉛管有可能因環境空間或其他因素限制而無法在塗裝前作完整的表面除銹及去污脂等前處理步驟；因此本研究之有機塗層模擬實驗乃使用下列三種不同表面狀況的鉛管進行塗裝：(1)未使用過的新鉛管，表面較平整潔淨，進行表面前處理(2)現場使用過的舊鉛管，表面不平整，其銹垢以鋼刷刷除(3)污銹鉛管，不作任何表面前處理。塗裝系統選用兩種：(1)抑銹底漆，係以環氧樹脂藉聚醯胺硬化製成之高膜厚銹反應型抑銹底漆，可與銹反應而形成穩定化合物以抑制銹蝕反應的繼續進行(2)環氧樹脂系統，為環氧樹脂底漆再加上環氧樹脂面漆。本實驗之塗裝皆以刷塗方式施工，抑銹底漆與環氧樹脂之膜厚各約 300 及 250 μm 。

本研究使用純鋅塊作為陰極防蝕用之犧牲陽極，其尺寸為 10 \times 3.5 \times 3.0 cm^3 。陰極防蝕模擬試驗方法乃是將對照組之裸鉛管與陰極防蝕鉛管共同置於水槽中，在不同的腐蝕液中進行電化學之極化曲線及交流阻抗測試。極化曲線測試乃先由陰極再向陽極進行，其電位掃描速率為 1mV/sec。電化學交流阻抗測試儀器為恆電位儀(Potentiostat, EG & G, M273A)及所配合之頻率響應分析儀(Frequency Response Analyzer, Schlumberger FRA1255)。使用之參考電極為飽和甘汞電極(Saturated Calomel Electrode, SCE)。交流阻抗測試頻率為 100kHz~0.01Hz，電位振幅為 10mV。鉛管直徑約為 6.8 公分，其在溶液中的浸漬面積依試樣品之長短，大致為 500 至 700 平方公分。模擬實驗所用之測試溶液依腐蝕性高低不同，依序為地下水、鹽水(3% NaCl)、及強酸溶液(HCl, pH=1.2)。此外，若將焊接鉛管所用的鉛工臘熱熔後滴附於鉛管表面，再進行上述之模擬測試，即可評估鉛工臘對於鉛管的侵蝕程度與陰極防蝕對其所能

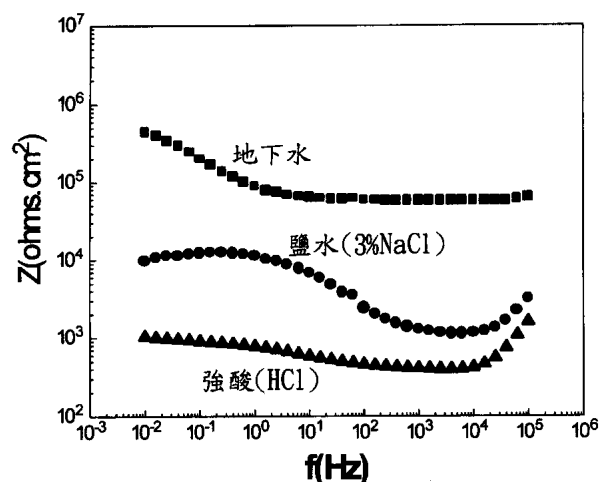


圖 1 鉛管在不同測試溶液中的交流阻抗(Bode-plot)。
Fig. 1 Bode-plot of lead tube in different testing solution.

產生的保護效果。大部份的交流阻抗測試是在試樣的自然腐蝕電位(E_{corr})下進行；然而在測試陰極保護之裸鉛管或塗裝鉛管之交流阻抗時，須利用恆電位儀的定電位功能，將交流阻抗測試電位固定在鉛管與鋅犧牲陽極的偶合電位(Coupling Potential, E_{cp})上，俟鋅犧牲陽極與鉛管分離去除後才進行測試，如此方能正確測出鉛管在陰極保護狀態下的腐蝕狀況。塗裝的評估工作除了交流阻抗測試之外，仍需以肉眼觀察塗層的起泡或其他劣化現象。

三、結果與討論

3.1 陰極保護試驗

圖 1 之 Bode-plot 為鉛管在地下水、鹽水及強酸等三種不同溶液中浸漬 100 小時之後的交流阻抗測試結果。圖中低頻區域的阻抗值(縱軸座標值)代表可決定腐蝕速率的電荷轉移阻抗值(Charge Transfer Resistance)^(7,8)；該阻抗值愈高則表示腐蝕速率愈低。鉛管在地下水中的低頻(0.01Hz)阻抗值約為 5×10^5 ohms. cm^2 ，在鹽水中已降低至 1×10^4 ohms. cm^2 ，在強酸溶液中更降低至 1×10^3 ohms.

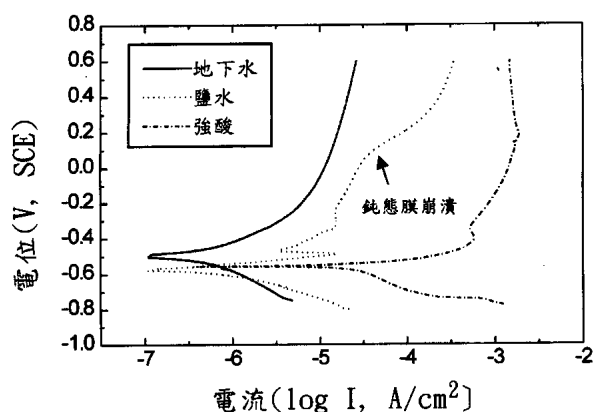


圖 2 鉛管在不同測試溶液中的極化曲線。
Fig. 2 Polarization curve of lead tube in different testing solution.

cm²。由鉛管在強侵蝕性鹽酸中的阻抗值降低至在地下水中阻抗值 1/100 以下的實驗結果可推測，鉛管在鹽酸中的腐蝕速率可劇增 100 倍以上。圖 2 為鉛管在地下水、鹽水及強酸等三種不同溶液中之極化曲線測試結果。圖中之三條極化曲線差異極大；亦即，在任何電位下，鉛管在強酸中的電流皆遠大於在鹽水或地下水中之電流。值得注意的是，鉛管在鹽水中的陽極極化曲線顯示，鉛管會先形成鈍態化(passivation)然後再崩潰（圖中箭頭顯示處之電流突增現象）。此一極化曲線特性符合鈍態金屬在含氯離子水溶液中的孔蝕(pitting)發生特徵。相對而言，鉛管在地下水及強酸中的極化曲線顯示其腐蝕型態屬於均勻腐蝕，根據 Stern-Geary 公式(3)可計算出其腐蝕電流（腐蝕速率）分別為 0.28 及 33.06 μ A/cm²。可知，不論根據交流阻抗或極化曲線測試結果，鉛管在強酸中的腐蝕速率皆大於在地下水中 100 倍以上。

除了意外滲入人孔的腐蝕液之外，鉛管之焊接施工後所殘留的鉛工臘亦可能加速鉛管的腐蝕。圖 3 為評估鉛工臘對鉛管腐蝕效應所作的極化曲線測試結果。在地下水中，裸鉛管的陽極曲線並無任何電流突增現象；然而，表面附著鉛工臘的滴臘鉛管之陽極曲線在地下水中卻顯示在 0.1V 電位

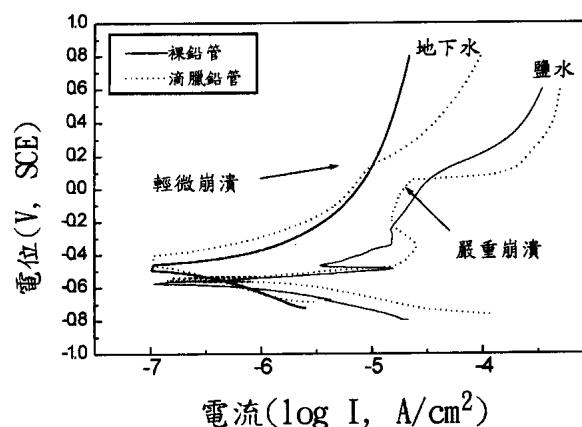


圖 3 裸鉛管與滴臘鉛管在不同測試溶液中的極化曲線。
Fig. 3 Polarization curve of lead tube with and without deposited flux in different testing solution.

發生了電流突增的輕微崩潰現象，而且此一鉛工臘加速鉛管鈍態膜崩潰的現象在腐蝕性較高的鹽水中更加顯著。上述模擬實驗結果顯示鉛工臘會加速鉛管腐蝕，而且當人孔水質腐蝕性提高時，鉛工臘的加速鉛管腐蝕負面效應會更加明顯。除了電化學測試結果，滴臘鉛管在地下水中的自然浸漬試驗亦証實，鉛管被滴臘覆蓋的邊界區域在 30 天內已呈現出清晰可見的間隙腐蝕(Crevice Corrosion)。上述鉛管的模擬試驗結果顯示，即使鉛管在正常狀況下可使用達數十年之久，但若有殘留鉛工臘或因意外事故而滲入人孔的侵蝕性物質，在極短的時間內即可造成鉛管接頭嚴重腐蝕，因此有必要對人孔鉛管進行防蝕保護。

根據鉛在水溶液中的電位-pH 平衡圖⁽⁹⁾可判斷，若鋅犧牲陽極使鉛管的電位下降到 -0.545V 以下，即能達到陰極保護的防蝕效果。圖 4 為使用鋅犧牲陽極作陰極保護之鉛管在模擬試驗不同溶液中的電位測量結果。實驗結果顯示，鉛管不論在地下水、鹽水或強酸中皆可受到鋅犧牲陽極的保護而使電位極化至不腐蝕區域。大體而言，陰極保護鉛管在地下水、鹽水及強酸中的穩定電位分別為 -0.75V、-0.93V 及 -0.97V。陰極保護鉛管在地下水中之初期（6 天內）電位較高，可能係由於

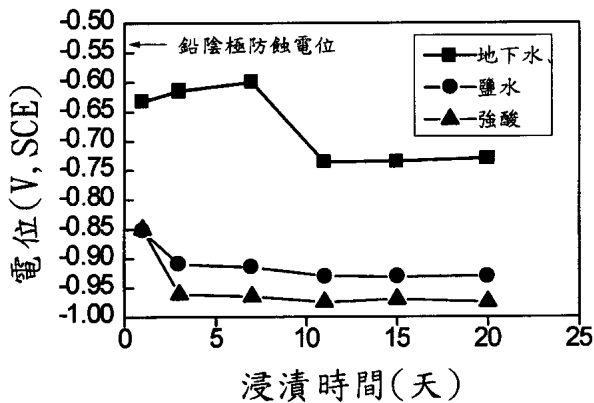


圖 4 使用鋅犧牲陽極保護之鉛管在不同測試溶液中的電位變化。

Fig. 4 Potential vs. immersion time of lead tube protected by zinc sacrificial anode in different testing solution.

鋅犧牲陽極初期的陽極極化現象所致。鹽水及強酸溶液的電阻值較低而且可以降低鋅犧牲陽極的極化程度，因此陰極保護鉛管在鹽水及強酸的電位遠低於在地下水中。圖 5 為裸鉛管與陰極保護鉛管在鹽水及強酸中的交流阻抗測試結果。實驗結果證實，鉛管在陰極保護電位之下的交流阻抗值大於裸鉛管的阻抗值；尤其在強酸中，由於裸鉛管極易受到侵蝕，因此陰極保護鉛管的低頻阻抗值($\approx 5 \times 10^4 \text{ ohms.cm}^2$)大於裸鉛管($\approx 1 \times 10^3 \text{ ohms.cm}^2$)約 50 倍，使得陰極防蝕效應在強酸中比在鹽水中更為顯著。此外，陰極保護鉛管在強酸中的阻抗值高於在鹽水中之原因，可能係由於強酸中的陽極極化程度較低，因而產生較高的陰極保護效果。為了進一步印證圖 4 及圖 5 之電化學測試結果，本實驗將裸鉛管與陰極保護鉛管浸漬於腐蝕性溶液中，以測試鋅犧牲陽極之陰極防蝕實際保護效果。實驗結果顯示，受鹽酸侵蝕的裸鉛管在 100 小時內已發生嚴重孔蝕，而受陰極防蝕保護的鉛管則無任何腐蝕跡象；此一鹽酸加速腐蝕模擬實驗結果與圖 4 之電位測試及圖 5 的交流阻抗測試結果頗為一致，證明使用鋅犧牲陽極進行陰極防蝕，可將鉛管電位陰極極化至不腐蝕區域，因而有效的保護鉛管免於強烈腐蝕性溶液之侵蝕。同理，當鉛

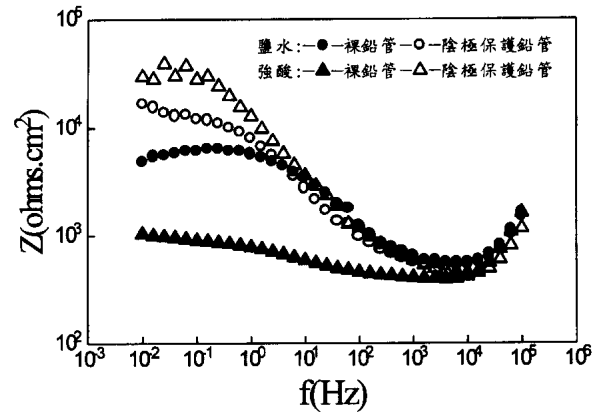


圖 5 裸鉛管與陰極保障鉛管在不同測試溶液中的交流阻抗。

Fig. 5 Bode-plots of lead tube with and without cathodic protection in different testing solution.

管被陰極極化時，亦可避免腐蝕性鉛工蠟的侵蝕。滴臘裸鉛管與滴臘陰極保護鉛管在地下水中浸漬 20 天之後的觀察結果顯示，裸鉛管在滴臘區域已發生明顯的間隙腐蝕。但陰極保護鉛管在滴臘區域並無腐蝕，僅呈現出些許的色澤變化。

3.2 塗裝保護試驗

圖 6 為環氧樹脂漆與抑銹底漆對於表面處理程度不同之鉛管，在地下水中長期浸漬的塗裝交流阻抗值變化情形。圖中之交流阻抗值為 0.01Hz 的對應阻抗值。環氧樹脂塗裝之初期阻抗值雖然較高，但在 20 天內即呈現持續性的大幅度衰退，爾後平穩。再者，環氧樹脂塗裝於舊鉛管或污銹鉛管的長期交流阻抗值($< 10^8 \text{ ohms.cm}^2$)遠低於新鉛管塗裝(約 $5 \times 10^8 \text{ ohms.cm}^2$)，顯示鉛管表面狀況對於環氧樹脂塗裝的保護性有極大的影響。相對而言，抑銹底漆塗裝鉛管的阻抗值在浸漬 20 天後反而些許增大，然後保持在 $7 \times 10^8 \text{ ohms.cm}^2$ 以上。實驗結果顯示抑銹底漆塗裝鉛管在地下水中的長期阻抗值不但高於環氧樹脂塗裝，而且抑銹底漆塗裝之新鉛管或舊鉛管的交流阻抗行為幾乎完全相同，並未受到鉛管表面狀況之影響。將圖 6 縱軸

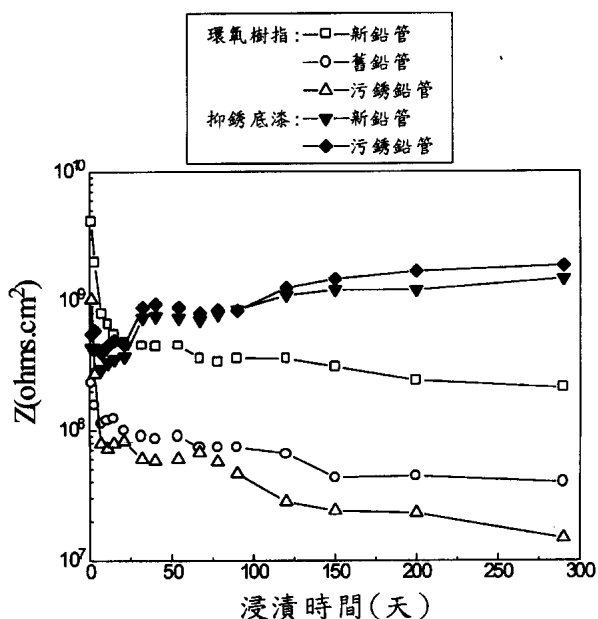


圖 6 不同表面狀況之塗裝鉛管在地下水中的交流阻抗值變化。

Fig. 6 Impedance vs. immersion time in underground water of lead tube coated under different surface condition.

之阻抗值改以斷點頻率來表示不同塗裝系統在地下水中的交流阻抗行為，其結果如圖 7 所示。根據 Haruyama 之研究⁽⁶⁾，斷點頻率(f_b)與漆膜的剝離面積成正比： $f_b = \frac{kA_d}{A}$ ；其中 f_b 為相角 45° 時之對應頻率， A 為塗裝面積， A_d 為漆膜的剝離面積。 $k = \frac{1}{(2\pi\epsilon\epsilon_0\rho)}$ ，可視為常數；其中之 ϵ 為漆膜介電常數， ϵ_0 為空氣介質常數， ρ 為漆膜剝離處之溶液電阻值。由圖 7 之實驗結果可看出，環氧樹脂塗裝鉛管的斷點頻率在浸漬初期之 10 天內有明顯上升趨勢，顯示當時塗裝可能已發生漆膜剝離的劣化效應；而抑銹底漆塗裝則無斷點頻率上升及漆膜剝離等現象。由圖 6 與圖 7 對照結果可知，塗裝鉛管的阻抗值與斷點頻率的變化趨勢恰好相反；亦即，使用上述兩種不同的交流阻抗參數來評估塗裝鉛管在地下水中的保護性，其結論相互吻合。根據塗裝鉛管在地下水中浸漬後的外表觀察可知，由交流阻抗技術所測得的環氧樹脂塗裝阻抗值降低及斷點頻率上升等劣化跡象，主要源自漆膜的

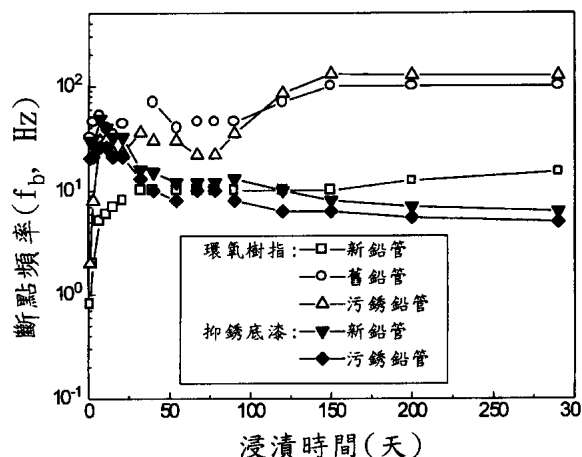


圖 7 不同表面狀況之塗裝鉛管在地下水中的斷點頻率變化。

Fig. 7 Break-point frequency vs. immersion time in underground water of lead tube coated under different surface condition.

起泡(Blistering)；而且，漆膜的起泡發生時間及起泡程度與交流阻抗技術所測得的阻抗值降低及斷點頻率上升劣化現象相當吻合。例如，環氧樹脂塗裝之污銹鉛管於地下水中浸漬 15 天後，已出現起泡現象，30 天後其起泡程度則遠比環氧樹脂塗裝新鉛管嚴重，此地下水浸漬結果與圖 6 及圖 7 的阻抗值及斷點頻率測試結果一致。對於抑銹底漆塗裝之污銹鉛管或新鉛管而言，即使浸漬 150 天，仍未出現任何的起泡或其他劣化跡象。此一浸漬結果亦符合抑銹底漆長期浸漬過程中所發現的塗裝阻抗值增大及斷點頻率降低等現象。

四、結 論

1. 鉛管材料性質安定而不易腐蝕，但在強酸中或鉛工臘附著的狀況下，卻會迅速發生嚴重的腐蝕。使用鋅犧牲陽極可以將鉛管電位陰極極化至不腐蝕區域，因而有效保護鉛管免於意外侵入人孔的強烈腐蝕性溶液或焊接施工殘留之鉛工臘的侵蝕。
2. 環氧樹脂塗裝鉛管的防水性不佳，不但容易發生起泡劣化，而且其防蝕保護效果受鉛管表面前處

理優劣的影響極大。抑銹底漆塗料的防水性優於環氧樹脂塗裝，且其防蝕保護效果不受鉛管表面前處理優劣的影響，較適合塗裝於地下人孔中之表面不易潔淨處理的污銹鉛管。

參考文獻

1. J.F. Smith, "Corrosion of Lead and Lead Alloys", *Material Handbook, Corrosion*, 9th ed., ASM International, Ohio (1988) p. 784.
2. 蔡克群, "電力相關材料大氣腐蝕測試及資料庫建立總結報告", (1994)。
3. R.C. Bacon, J.J. Smith and F.M. Rugg, *Ind. Eng. Chem.* Vol. 40, (1948) p. 161.
4. H. Leidheiser, Jr., *Progr. Org. Coatings*, Vol. 7, (1979) p. 79.
5. H. Leidheiser, *J. Coat. Technol.* Vol. 63, (1991) p. 21.
6. S. Haruyama, M. Asari, T. Tsuru, "Proc. Symposium on Corrosion Protection by Organic Coating," M.W. Kendig, H. Leidheiser Jr., Eds., Pennington, NJ: Electrochemical Society, (1987) p. 197.
7. H.B. Sierra Alcazar, A.N. Fleming and J.A. Harrison, *J. Electroanal. Chem.* Vol. 87, (1978) p. 339.
8. J.E.B. Randles, *Dis. Faraday Soc.*, Vol. 1, (1947) p. 11.
9. M. Pourbaix, "Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions," Pergamon Press, New York, (1966) p. 490.