

陰極防蝕用犧牲陽極材料的化學分析及其電化學性能測試之研究

邢立民¹ 施漢章²

Chemical Analysis and Electrochemical Performance of Sacrificial Anode Alloys for Cathodic Protection

Li-Min Hsing, Hang-Chang Shih

摘 要

陰極防蝕用犧牲陽極材料的成份、電化學性能及其測試方法，目前國內標準規範尚未頒布；材質分析方面，取最常用到的鋁系及鋅系合金陽極為測試樣品，以AA、AE、呈色法、及ICP儀做分析測試；電化學性能測試方面，介紹數種方法，並以鋁系合金為測試樣品，依據JSCE實驗方法，進行人工海水，天然海水，與3%氯化鈉溶液作測試實驗以比較其差異；期望這些數據與結果對相關標準規範具參考的助益。

關鍵詞彙：陰極防蝕，犧牲陽極，有效電氣量，陽極效率，合金設計

ABSTRACT

The industrial standards for the composition, electrochemical performance and related testings of the sacrificial anodes have not been established in this country. Regarding the component analysis, Al and Zn anodes have been chosen as the test samples by means of a series of instrumental analysis, e.g., AA, AE, colorimetry and ICP. A number of methods have been applied including Al anode as the test sample in artificial and natural seawater and 3% NaCl solution according to JSCE experimental method. The results obtained are valuable and can thus be concluded that product specifications and testing procedures of the anode materials should be standardized and the efforts should be made towards a better cathodic protection design with safety.

Key words: cathodic protection, sacrificial anode, current capacity, current efficiency, alloy design

一、前言

犧牲陽極是一些電位序較卑的金屬材料，在

具電解質的環境中與被保護的金屬短路連接時，犧牲陽極優先溶解，發生逆向電流使目的金屬陰極極化到所需的電位而達到陰極防蝕的目的。

1. 國立台北技術學院材料及資源工程技術系
2. 國立清華大學材料科學工程研究所

犧牲陽極的材料⁽¹⁾目前有鎂合金，鋁合金與鋅合金三種系列的產品，爲了達到前述目的，犧牲陽極需具有特定的電化學性能，亦即負而穩定的陽極電位，高的有效電氣量（陽極效率），低陽極消耗率，及腐蝕均勻性；同類合金系的犧牲陽極產品依此電化學性質，可遴選出比較優質的犧牲陽極產品。

依據冶鍊的合金設計——合金元素的添加及雜質含量，會影響陽極材料的電化學性能。陽極材料的成份分析與電化學性能的測試，是各種陽極產品在研發階段，或生產製造的品質控制，以及成品檢驗等應具備的試驗過程。

二、實驗方法

2.1 成分分析

(1)使用儀器：

1. 原子吸光儀(Shimadzu AA 670)
2. 光電比色計(Spectronic 20D)
3. 發射光譜儀(JOVIN YVON JY32)
4. 感應耦合電漿光譜儀(ICP)

(2)準備藥品：

各金屬元素標準液均爲Merck試藥級1000 ppm稀釋配製。Dithizone爲Merck廠牌，其它藥品均爲和光試藥級。

(3)應用方法：

1. 精稱試料1,000g，先加HCl(1：1)15ml溶解，再加HNO₃(1：1)3～5ml完全溶解後稀釋至100ml。
2. 用標準添加法以AA測In、Fe、Cu、Cd、Mn、Pb、Ca。
3. 取2ml試料溶液稀釋到100ml同⁽²⁾測Mg、Zn。
4. Hg⁽²⁾以Dithizone呈色法測定。
5. Si⁽²⁾以鉬酸銨呈色法測定。
6. Sn⁽⁴⁾以Phenylfluorone呈色法測定。

7. 另送相同試樣至他處測AE、ICP。

2.2 電化學性能測試方法

犧牲陽極的電化學性能測試，依實驗的目的⁽⁵⁾可分爲三種類型：

(1)品質控制測試：通常是有時間性的，配合製造廠生產的品管作業。

(2)合金成份測試：在試驗室進行短時間或長期的試驗以評估陽極材料性能的優劣，產品的研發及成品檢驗屬此。

(3)實地測試：長期性模擬陰極防蝕施工現場的環境及條件所作的測試。

第(3)項的實地測試結果可以獲得較大的可信度，但真正實施較爲不易。爲達到第(1)、(2)項的實驗目的，發展出諸如流電法（又分爲集氫法及簡易法兩種），自發電流法、電位恆定法、電位動態法及電流動態法等測試方法，其中又以流電法及自發電流法兩種方式測試，可獲得的電化學特性項目較爲完整。自發電流法線路及試驗裝置如圖1-1及圖1-2所示；流電法線路及試驗裝置如圖2-1及圖2-2所示；另外，僅以測試陽極極化值爲目的的簡易分極特性實驗，如圖3-1及圖3-2所示。

JSCE（日本防蝕協會）認可的犧牲陽極流電法⁽⁶⁾，在新標準規範未實施前，是國內遵循的電化學性能測試法則。

三、測試結果

3.1 成份分析結果

鋁系犧牲陽極樣品四件(a、b、c、d)及鋅系犧牲陽極樣品二件(e、f)，經AE、AA、ICP儀及呈色法分析，結果如表一及表二。

（樣品不具任何特定的電化學性能意義）

3.2 電化學性能測試結果

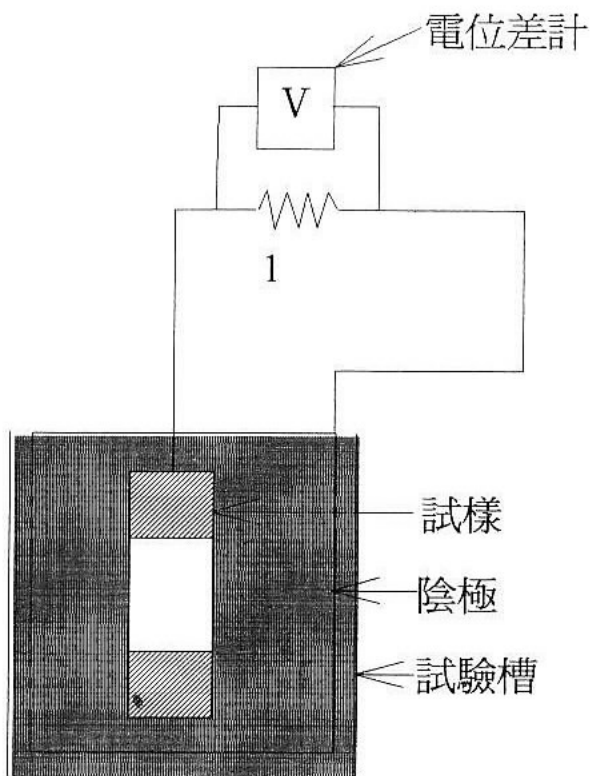


圖 1-1 自發電流法示意圖



圖 1-2 自發電流法實際裝置圖

以JSCE的犧牲陽極流電實驗方法，進行七種鋁合金樣品—編號分別為No.1、2、3、4、5、6、7（成分如表三），分別在A：人工海水

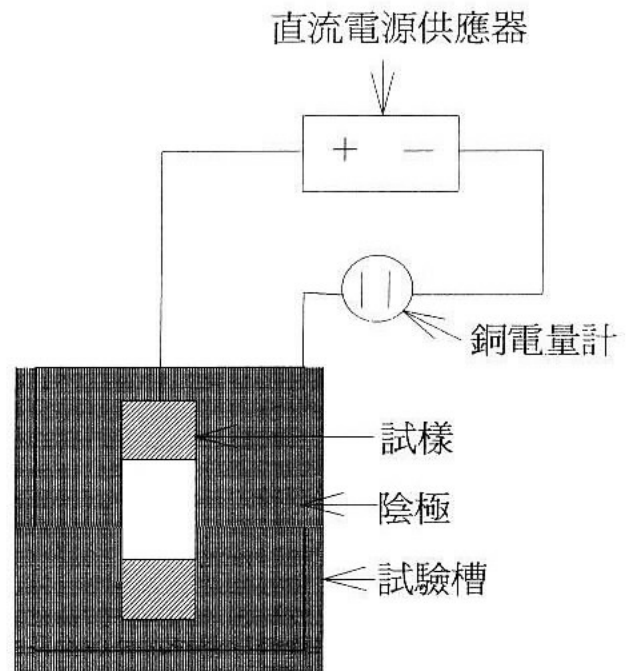


圖 2-1 流電法示意圖



圖 2-2 流電法實際裝置圖

(ASTM D1141-75)，B：天然海水，及C：3%氯化鈉溶液內作測試實驗，其結果如下：（表四、表五及表六）

說明：

1. 理論電氣量(Amp.-hr/g)

是各成分電化學當量倒數之合計值。鋅是0.82 Amp.-hr/g，鋁是2.98Amp.-hr/g，鎂是2.20Amp.-hr/g。

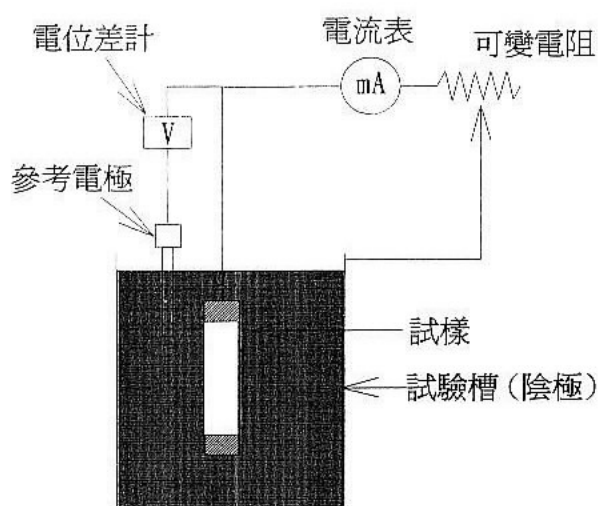


圖 3-1 分極特性測試示意圖

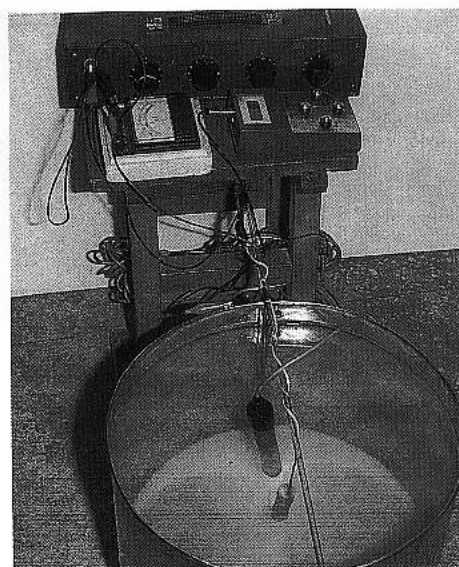


圖 3-2 分極特性測試實際裝置圖

2. 有效電氣量 (Amp.-hr/g)

= 電量(Amp.-hr)/陽極減重(g)。

3. 陽極效率 (%)

= 有效電氣量 (Amp.-hr/g) / 理論電氣量
(Amp.-hr/g) × 100 %。

4. 相對差值

是以人工海水為基準，測試陽極效率結果所做之差異比較。

表一 鋁系犧牲陽極成分分析結果(Wt%)

	Fe			Cu			Ca			Zn		
	AE	ICP	AA	AE	ICP	AA	AE	ICP	AA	AE	ICP	AA
a	0.093	0.090	0.066	0.000	0.000	0.003	0.018	0.013	0.062	5.015	4.201	3.872
b	0.166	0.095	0.066	0.000	0.000	0.002	0.029	0.013	0.031	4.997	4.020	3.949
c	0.087	0.196	0.083	0.000	0.001	0.003	0.012	0.016	0.012	3.945	4.414	4.194
d	0.097	0.089	0.080	0.000	0.010	0.002	0.010	0.014	0.011	3.818	3.728	4.056

	In			Mg			Mn		
	AE	ICP	AA	AE	ICP	AA	AE	ICP	AA
a	0.047	0.021	0.019	2.243	0.041	1.286	0.000	—	0.003
b	0.057	0.021	0.019	2.184	1.320	2.021	0.000	—	0.003
c	0.016	—	0.020	1.209	1.950	1.057	0.000	0.003	0.003
d	0.019	—	0.022	1.196	1.201	1.107	0.000	0.022	0.003

	Hg			Si			Sn		
	AE	ICP	呈色法	AE	ICP	AA	AE	ICP	呈色法
a	0.000	—	0.000	0.062	0.052	0.050	0.000	0.009	0.008
b	0.000	—	0.000	0.110	0.049	0.045	0.000	0.008	0.007
c	0.000	0.005	0.000	0.041	0.052	0.045	0.000	0.001	0.000
d	0.000	0.005	0.000	0.044	0.043	0.043	0.000	0.006	0.006

表二 鋅系犧牲陽極成分分析結果(wt%)

	Al			Cd			Pb			Cu		
	AE	ICP	AA	AE	ICP	AA	AE	ICP	AA	AE	ICP	呈色法
e	0.208	0.282	—	0.044	0.061	0.062	0.002	0.008	0.000	0.000	0.000	0.000
f	—	0.18	0.251	—	0.040	0.087	—	0.002	0.002	—	0.000	0.000

	Fe			Si		
	AE	ICP	AA	AE	ICP	呈色法
e	0.001	0.004	0.001	0.001	—	0.002
f	—	0.003	0.003	—	—	—

表三 鋁系犧牲陽極流電實驗法測試之樣品成分

元素 No	Fe	Si	Cu	Ca	Zn	In	Ti	Mg	Sn	Al
No.1:	0.125	適量	0.000	適量	5.343	0.032	0.004	適量	0.000	Bal.
No.2:	0.102	適量	0.000	適量	4.842	0.018	0.002	適量	0.000	Bal.
No.3:	0.206	適量	0.005	適量	3.490	0.016	0.006	適量	0.005	Bal.
No.4:	0.081	適量	0.000	適量	4.301	0.023	0.000	適量	0.000	Bal.
No.5:	0.104	適量	0.000	適量	4.063	0.029	0.002	適量	0.000	Bal.
No.6:	0.074	適量	0.000	適量	4.407	0.018	0.000	適量	0.000	Bal.
No.7:	0.106	適量	0.000	適量	5.224	0.032	0.000	適量	0.000	Bal.

四、討論

- 基於優良電化學性能需求，犧牲陽極的產品多數以高純度的母材原料及合金元素配製的，有些為保障產品品質，甚而對母材純度有所規範（例如純鋅陽極產品⁽⁷⁾）；若要使用次級母材原料，亦需適當調配合金成分，以期達到電化學性能或產品等級的標準；成分與性能關係是微妙且多變化的，某些雜質成分甚而具提高電流效率的作用。綜合以上得知：分析成分和界定雜質及其合金組成，是認識犧牲陽極材料的基本前提。
- 旁犧牲陽極材料的成份分析可用AA、AE、ICP，呈色法測試，但其結果不盡相同（如表一、表二所示）。暫不考量材料均一性，由於試驗方法不同，儀器性能差異，人員操作純熟度有別，分析結果出入，或成份無法預期命

中，自是預料中的事。

檢討國內金屬材料的分析標準，鋅金屬分析標準⁽⁸⁾欠缺鋅系陽極的鋁、銅、汞元素分析方法，鋁合金分析標準缺少鋁系陽極的鎘、汞元素分析方法；鎂合金的分析標準⁽⁹⁾應用在鎂系陽極時，某些元素有“最低檢出量”的爭議性。

國內分析標準的不適用，突顯問題的困擾和嚴重性：制定標準時，究竟是採附款“買賣雙方協議”或應用工廠品管使用的AE分光儀（通常作爐前分析用）當標準，抑或找尋正確的分析方法以修正，都是須要再審慎研議的問題。

- 犧牲陽極電化學性能的測試是依據日本JSCE認定的流電法，其電解液指定使用ASTM的人工海水。本文研究試用三種不同電解液作電化學性能測試，發現電流效率測試結果，均以在

表四 鋁系犧牲陽極在不同電解液中電位的測試記錄之一（經時自然電位 單位：V）A：人工海水、B：天然海水、C：3%氯化鈉溶液

時間 No	5min.	30min.	1hr.	2hr.	3hr.	4hr.	5hr.	21hr.
No.1-A:	-1.075	-1.080	-1.082	-1.085	-1.082	-1.083	-1.084	-1.088
No.1-B:	-1.078	-1.083	-1.071	-1.084	...	-1.091	...	-1.088
No.1-C:	-1.049	-1.087	-1.084	-1.085	...	-1.077	...	-1.087
No.2-A:	-1.086	-1.089	-1.092	-1.093	-1.093	-1.095	-1.096	-1.101
No.2-B:	-1.101	-0.089	-1.091	-1.092	...	-1.098	...	-1.102
No.2-C:	-1.152	-1.105	-1.089	-1.090	...	-1.089	...	-1.093
No.3-A:	-1.103	-1.123	-1.122	-1.118	-1.116	-1.115	-1.115	-1.112
No.3-B:	-1.113	-1.108	-1.103	-1.105	...	-1.104	...	-1.109
No.3-C:	-1.126	-1.118	-1.111	-1.107	...	-1.106	...	-1.106
No.4-A:	-1.128	-1.125	-1.120	-1.116	-1.116	-1.115	-1.115	-1.112
No.4-B:	-1.125	-1.115	-1.109	-1.109	...	-1.109	...	-1.108
No.4-C:	-1.136	-1.124	-1.116	-1.108	...	-1.104	...	-1.104
No.5-A:	-1.134	-1.134	-1.120	-1.123	-1.121	-1.119	-1.118	-1.115
No.5-B:	-1.126	-1.114	-1.112	-1.109	...	-1.110	...	-1.109
No.5-C:	-1.129	-1.123	-1.117	-1.107	...	-1.106	...	-1.109
No.6-A:	-1.074	-1.087	-1.096	-1.104	-1.102	-1.101	-1.105	-1.115
No.6-B:	-1.081	-1.080	-1.078	-1.083	...	-1.085	...	-1.103
No.6-C:	-1.114	-1.087	-1.088	-1.088	...	-1.094	...	-1.094
No.7-A:	-1.064	-1.059	-1.076	-1.076	-1.080	-1.083	-1.080	-1.097
No.7-B:	-1.084	-1.080	-1.086	-1.086	...	-1.087	...	-1.087
No.7-C:	-1.095	-1.075	-1.079	-1.084	...	-1.088	...	-1.085

表五 鋁系犧牲陽極在不同電解液中的電位測試記錄之二A：人工海水、B：天然海水、C：3%氯化鈉溶液

電位 No	陽極自然電位 (V)-24hr	陽極閉路電位 (V)	參考極化值 (mV)
No.1-A:	-1.088	-1.074	14
No.1-B:	-1.088	-1.066	22
No.1-C:	-1.087	-1.062	25
No.2-A:	-1.101	-1.078	23
No.2-B:	-1.102	-1.066	36
No.2-C:	-1.093	-1.054	39
No.3-A:	-1.112	-1.093	19
No.3-B:	-1.109	-1.081	28
No.3-C:	-1.106	-1.084	22
No.4-A:	-1.112	-1.094	18
No.4-B:	-1.108	-1.082	26
No.4-C:	-1.104	-1.092	12
No.5-A:	-1.115	-1.083	32
No.5-B:	-1.105	-1.087	22
No.5-C:	-1.109	-1.079	30
No.6-A:	-1.115	-1.078	37
No.6-B:	-1.103	-1.064	39
No.6-C:	-1.094	-1.068	26
No.7-A:	-1.097	-1.068	29
No.7-B:	-1.087	-1.070	17
No.7-C:	-1.085	-1.061	24

人工海水環境中測試值為最高；又仔細比對天然海水與人工海水時，電位與陽極效率的測試結果相接近，而3%氯化鈉溶液中的電位，差異大些，陽極效率值甚而有不規則的亂度差異（如表六的相對差值以及圖4所示）。以上是以人工海水為基準所作的比較，結論得知：3%氯化鈉溶液無法具體的代表海水環境，是無庸質疑的事實。

- 選用陰極防蝕用的犧牲陽極產品（尤其多數是應用在海洋環境中），嚴謹的標準電化學性能測試實驗仍以使用人工海水為宜。為了方便性，有時間性考量的現場品管測試，可用天然海水作為測試電解液，此乃基於本文比對實驗結果相似的認定；但即使要應用天然海水，也必需要有固定的來源及淨化處理，並且要能掌握比照人工海水測試時的差異修正值。
- 相關犧牲陽極產品電化學性能測試的國家標準

表六 鋁系犧牲陽極在不同電解液中其它電化學性能測試結果A：人工海水、B：天然海水、C：3%氯化鈉溶液

No	項目	理論電氣量 (Amp.-hr./g)	有效電氣量 (Amp.-hr./g)	陽極效率 (%)	相對差值
	No.1-A:	2.872	2.656	92.48	0
	No.1-B:	2.872	2.613	91.00	-1.48
	No.1-C:	2.872	2.646	92.12	-0.36
	No.2-A:	2.881	2.565	89.72	0
	No.2-B:	2.881	2.563	88.03	-1.69
	No.2-C:	2.881	2.403	83.40	-6.32
	No.3-A:	2.907	2.502	86.08	0
	No.3-B:	2.907	2.251	86.72	-0.64
	No.3-C:	2.907	2.483	83.85	-2.36
	No.4-A:	2.907	2.555	87.90	0
	No.4-B:	2.907	2.546	87.57	-0.33
	No.4-C:	2.907	2.509	86.31	-1.59
	No.5-A:	2.908	2.520	86.65	0
	No.5-B:	2.908	2.510	86.33	-0.32
	No.5-C:	2.908	2.329	80.10	-6.55
	No.6-A:	2.885	2.613	90.59	0
	No.6-B:	2.885	2.601	90.19	-0.4
	No.6-C:	2.885	2.400	83.20	-7.32
	No.7-A:	2.883	2.582	89.56	0
	No.7-B:	2.883	2.558	88.73	-0.83
	No.7-C:	2.883	2.467	85.57	-3.99

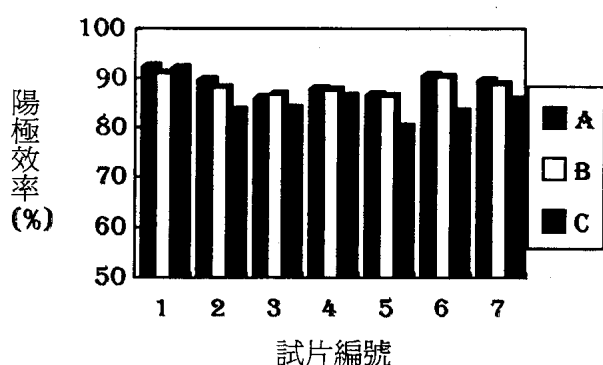


圖 4 電流效率相對差值比較圖

草案，目前在制定與審議的過程中，曾有電子式電量計與傳統銅電量計的爭議。本實驗內容實屬實驗過程中的重量與電量分析的性質，其

精確性要求要高，倘若未經實驗比較，而以各式廠牌的電子式電量計（或稱安培—小時控制器），當作測試電量的標準設施（量測中心並不具備是項校正業務），實驗結果的客觀性會受存疑的。

五、結語

犧牲陽極產品國內商業化始於民國67年的基隆港陰極防蝕工程，當時國內欠缺專業製造廠，濫造的陽極產品無法達到性能要求，市場由日本的產品壟斷。逐漸的國內業界或與日本合作，或與美國合作，抑或自行研發，民國70年以後內地產品取代了進口產品，發展至今，產製商品陽極的製造廠數目已超過日本的數目。鑑於國內激烈

的市場競爭情勢，也基於客觀公正的需求，陽極產品的規範及性能測試的標準急待頒布實施。近程來看，有利提昇業界產品品質，並確保今後國內陰極防蝕設計的便利性及工程的可靠性；遠程來看，更能促進業界儲備進軍國際市場的能力，當然也要涵蓋到陰極防蝕設計及工程實務的技術純熟，連同品質優良的材料供應作整體輸出。

後誌

本篇是繼83年7月於中華民國防蝕工程學會年會上宣讀“犧牲陽極的成分與特性測試”報導後，因參予經濟部中央標準局“陰極防蝕用犧牲陽極產品”國家標準草案的制定及審查，體認其重要性，是以延續原主題精神，再作改寫彙整及正式發表。

該草案已在本稿付印的同時，完成制定及公布實施。

本篇材料分析的部分測試，承蒙台北技術學院化工系洪家隆老師協助與指導，謹此申謝。

參考文獻

1. 台北工專材資科：“金屬材料實習”教材講義集 Aug.1993。
2. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 16th ed. 320B, P.232.
3. 中國國家標準“鋁及鋁合金化學檢驗法”，CNS-2069，1984。
4. 日本合金製造廠技術規格（內部資料）。
5. Trans 1 Mar E(C) 1979. Vol 91 Conference No.1 Paper C14.
6. 防食技術，Vol.31，No.9(1982)，腐食防食協會54-1（流電陽極試驗法）分科會報告。
7. 鋅系犧牲陽極美國海軍規範MiL-A-18001J。
8. 中國國家標準“鋅的金屬分析法”，CNS-202，1983。
9. 中國國家標準“鎂合金分析法通則及其單項檢驗”，CNS-13046~13047，1992。