

# 工業冷却水系統腐蝕形成之原理與抑制

蔡騰龍

腐蝕是一物質（通常為金屬）本身與其周圍環境發生反應而使這物質或其性質退化之現象。

## 第一節 腐蝕原理及反應機構

腐蝕是由兩種不同之金屬或同一種金屬不同的部位具有電位差所產生之電化學反應，將金屬連於標準電極上，即可測得電壓，金屬電位高於或低於標準電位時，電壓即顯示出“正”或“負”；電位差使電流經金屬在陽極與陰極處產生反應，即造成所謂之腐蝕電池（Corrosion Cell）。

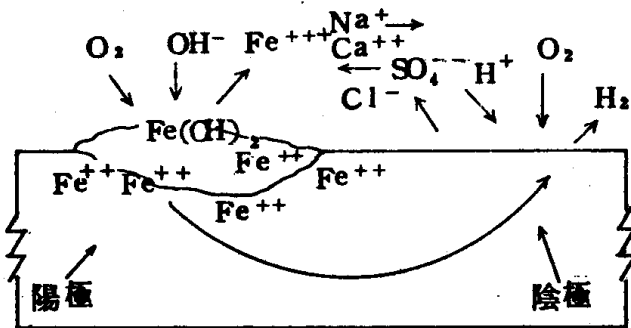
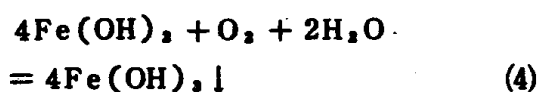
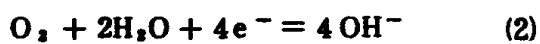
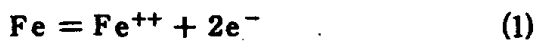


圖1 腐蝕電池

在腐蝕過程中，氧化反應通常稱為陽極反應（Anode reaction）而還原反應稱為陰極反應（Cathodic reaction）



在氧化反應（陽極反應）中如(1)，鐵被溶解，失去電子。電子經由金屬而傳至陰極區域

，並發生還原反應（陰極反應）。也就是腐蝕至少是由一氧化和一還原反應所組成。如(2)水溶液吸收電子而形成 $\text{OH}^-$ 。因此陰極所產生之陰離子（ $\text{OH}^-$ ）會向陽極移動，陰極所產生之陽離子（ $\text{Fe}^{++}$ ）也會向陰極移動。氫氧根離子將與金屬溶出之亞鐵離子結合，（如(3)）；很快形成膠羽（Floc）沉澱於金屬表面，且迅速氧化為氫氧化鐵（如(4)），而氫氧化鐵水解成常見之腐蝕產物（如(5)，(6)）附著於金屬表面。

## 第二節 影響腐蝕之因素

影響腐蝕發生之原因很多：水溫、PH值，水的流速，水中含溶存氣體，如溶存氧濃度，二氧化碳含量，硫、二氧化硫等等，通常溶存氧及二氧化碳是造成腐蝕之主要因素。其他尚有應力、壓力等因素，茲略述於下：

(1)溫度：

溫度增高時，有利於氧擴散，却也增加氧之活性，腐蝕率亦隨之提高。在室溫的水中，若一材料某一部份之溫度稍高於另一部份，則溫度稍高部份會成為陽極，較冷部份會成為陰極，即形成腐蝕電池。

(2)PH值：

金屬腐蝕對PH值之關係決定於其氧化物是否溶於酸性液體或鹼性液體當中。若其氧化物能溶於酸性液體中，則其腐蝕性自趨嚴重，反之，若其氧化物能溶於鹼性液中，則此金屬在鹼性液體中之腐蝕情況必嚴重（即在高PH值下，腐蝕情況嚴重）。然而某些金屬可溶於酸性及鹼性溶液中，此類金屬稱為“兩性金屬”（Amphoteric）。在適度的PH值範圍內，具最大之穩定性。如鋁在PH值6.5時，腐蝕率最低。另外有某些高貴（noble）金屬不

溶於任何之 PH 值，其腐蝕率與 PH 值無顯著關係。

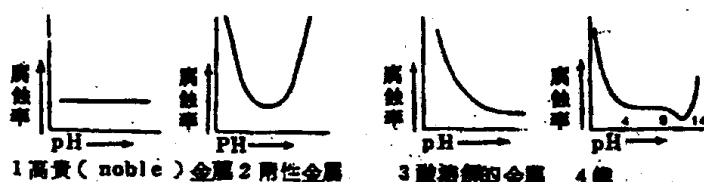


圖2 腐蝕率與 pH 的各種關係

(3) 溶存氣體 ( Dissolved gas )

水中含有溶存氧、二氧化碳、及其他腐蝕性氣體，均會造成嚴重之腐蝕性問題

a 溶存氧：

氧為腐蝕電池過程中陰極反應之主要反應物，氧的濃度與腐蝕率成正比。

b 二氧化碳：

二氧化碳溶於水中，使 PH 值降低，形成碳酸，而促使產生氫氣。

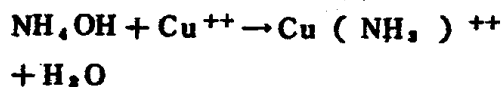


c 硫化氫

來自製程污染或因硫酸根被還原菌還原而產生。能造成酸性，降低 PH 值，同時會使鐵生成硫化鐵，造成流電腐蝕 ( Galvanic Corrosion )。

d 氨

來自製程污染，對銅金屬之腐蝕性相當大。



(4) 懸浮固體物

細砂、灰塵、泥土常會隨著大氣之飛揚飄落於冷卻水系統中，有時會沉積於金屬表面，造成金屬表面缺氧性，與其他有氧地區形成流電電池，因而造成腐蝕。

(5) 微生物

微生物所造成腐蝕性之困擾甚多，今略過，來日另敘。

(6) 流速：

流速之過高或過低，均會對金屬表面產生嚴重之影響。過高之流速，會沖蝕金屬表面之氧化膜，使得腐蝕率增高。然過低之流速，亦會使得水中之懸浮物沉積於金屬表面，影響熱傳換效果。

表1 銅合金冷水管之流速限制

合金	流速上限 (ft/sec)	
	海水	清水
銅	3	4
紅銅	4	5
海軍黃銅	6	9
鋁銅	9	11
鎳銅 10 %	8	11
鎳銅 30 %	8	11

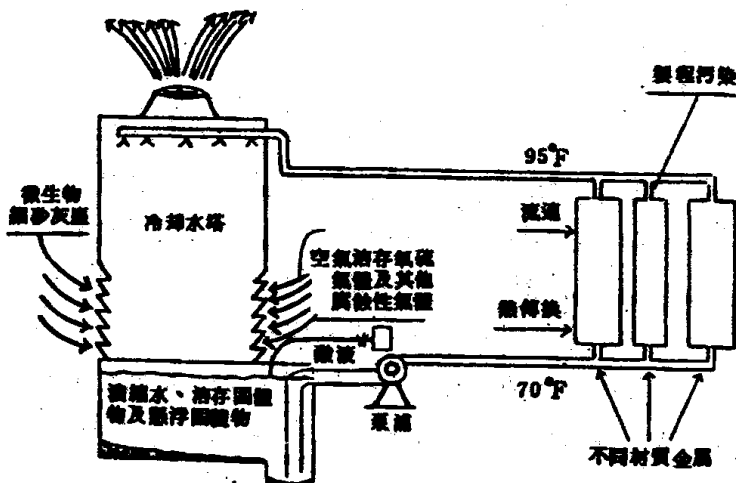


圖3 冷卻水系統中影響腐蝕的因素

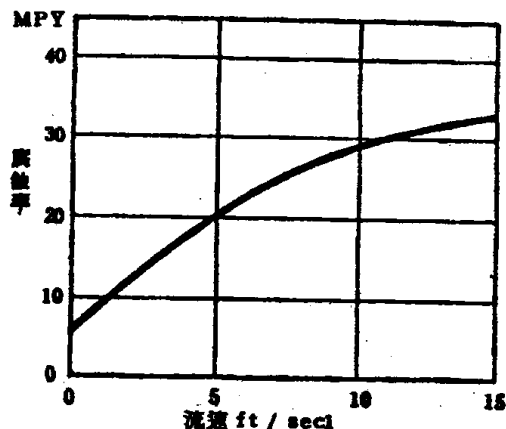


表2 海水流速對於鐵腐蝕性之影響 - 常溫 - 38天

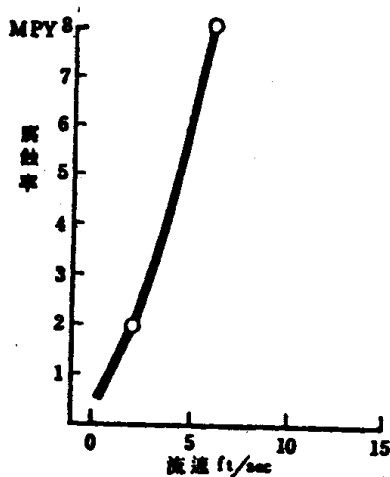


表 3 海水流速對於鐵腐蝕性之影響 - 常溫 - 38 天

### (7) 磨蝕 (erosion)

本身不是腐蝕，但即使是最輕微之磨蝕，也會磨光腐蝕生成的薄膜，而使底層之金屬重又曝露於腐蝕環境而使其加速損壞。

### (8) 電位差：

管路中不同之金屬具有不同之電位，因而形成流電腐蝕。例如鋅和鐵浸於鹽水中，因鋅會失去電子成為陽極而被腐蝕，而鐵則被保護著。

### (9) 應力：

同樣之材質，通常受張力者較受壓力者腐蝕較早且較快。而受壓力者比未受壓力者易於腐蝕，尤其在其負荷接近或超過彈性限度時更為嚴重。

### (10) 壓力：

壓力會影響化學反應，材料之氧化作用亦不例外。

### (11) 金屬結構：

金屬表面清潔與否、有無表面覆膜、有無刮痕、縫隙等均會對腐蝕的引發及進行的快慢有極大的影響。金屬結構不均勻或有其他粒晶結構也會形成流電電池。

## 第三節 腐蝕之形態

金屬暴露於腐蝕環境中，呈現出各種形態之腐蝕。茲將最常見之八種腐蝕形態詳述於下

### (1) 均勻腐蝕 (Uniform or General Corrosion)

化學或電化學反應，在整個暴露表面或一相當大的面積上，以均勻速率進行，金屬愈來愈薄，最後全部腐壞。阻止或減少均勻腐蝕可藉：①選用適當之塗料。②添加抑制劑。③陰極防蝕法。

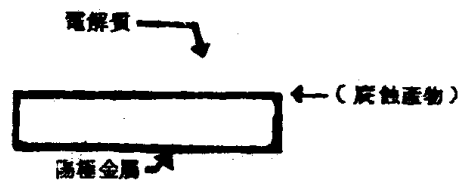


圖 4 均勻腐蝕 (uniform corrosion)

### (2) 孔蝕 (Pitting)

局部之腐蝕反應，在金屬上造成洞。洞的直徑可能很小，也可能很大。在流速低或停滯狀態及含有氯離子情況下常促成孔蝕發生，其嚴重性常以孔蝕因數 (Pitting factor) 來表示，孔蝕因數乃最深孔蝕的深度，除以由重量損失所算出之平均減薄值 (Average Penetration)

$$\text{即 Pitting factor} = d/D$$

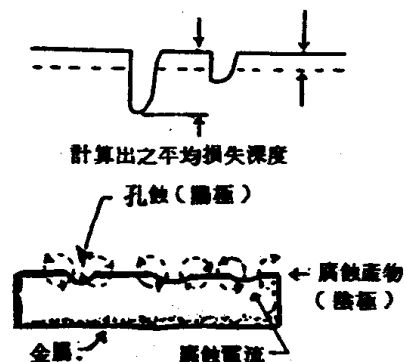


圖 5 孔蝕 (Pitting corrosion)

### (3) 流電腐蝕 (Galvanic Corrosion)

流電腐蝕發生在兩種不同電位差之金屬相互接觸時，由於其間之電位差而造成電流之流動，因而導致腐蝕現象發生，稱之。

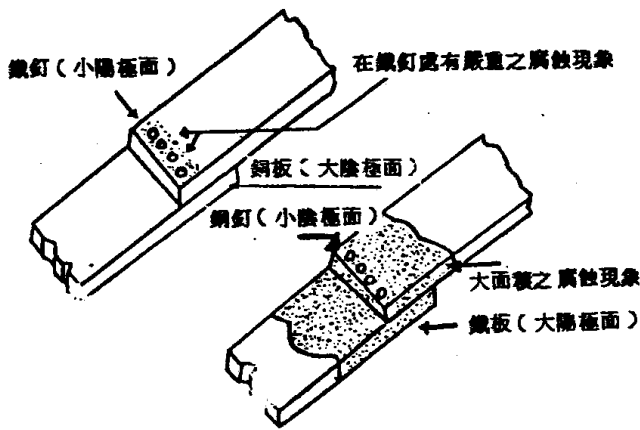


圖 6 流電腐蝕 (galvanic corrosion)

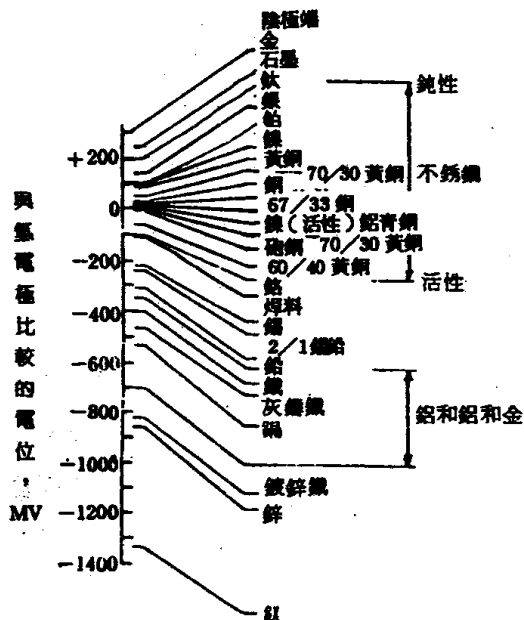


圖 7 各種金屬及合金的電位情形

圖 7 顯示常見之金屬及合金的流電序列 (Galvanic series)，兩金屬在流電序列中的位置差距愈遠時，其電位差愈大，當兩金屬相互接觸時，活性較高者 (陽極) 之腐蝕率增加，而活性較低者 (陰極) 之腐蝕率則降低。

(4) 裂隙腐蝕 (Crevice Corrosion)

在縫隙或其他與環境隔離區域所發生之局部劇烈腐蝕，此乃該部位形成缺氧狀態，而與其他部位高氧地區形成流電電池而造成該部位之腐蝕行為。防止金屬表面各類沉積物附著及適當之設備設計為防止裂隙腐蝕形成之最佳方法。

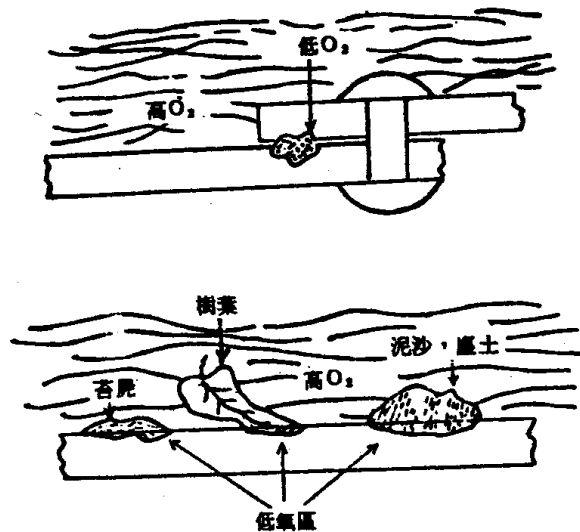


圖 8 裂隙腐蝕 (crevice corrosion)

(5) 晶界腐蝕 (Intergranular Corrosion)

金屬通常是以個別結晶之集合體存在，稱之為晶粒 (Grains)。晶粒與晶粒相遇處之位置稱為晶界 (Grains Boundary) 或稱粒界，由於在晶粒界線處不能再以週期晶體結構排列，使得晶粒界線處之腐蝕反應優先於晶粒本身，這種優先侵蝕稱為晶界腐蝕。

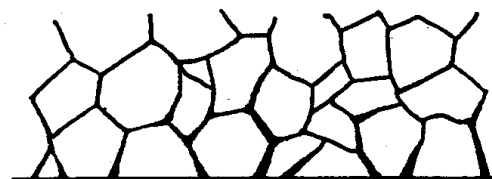


圖 9 晶界腐蝕

晶界腐蝕可由於晶粒界線處有不純物之存在而發生，或在晶粒界線面積處增加或減少合金中之某一種成份元素而發生。

(6) 選擇性溶解或剝離 (Selective Leaching or parting)

選擇性溶解是合金中的一種金屬自合金格子中溶出，黃銅 (Cu - Zn) 是一很好的例子，在其環境中，較不貴重元素 (鋅) 將優先溶解，留下較貴重元素 (銅)，因此，會造成機械性質之衰退。

(7) 沖擊腐蝕 (erosion)

因流速破壞鈍化氧化膜而導致金屬某部位之劇烈腐蝕。穴蝕 (Cavitation) 則發生在流速高而壓力變化的情況，有時因引入氣體而使得保護性之氧化膜破壞，使金屬粒子由表面移走。

#### (8) 應力腐蝕 (Stress Corrosion)

腐蝕情況因應力而加速者，稱之。

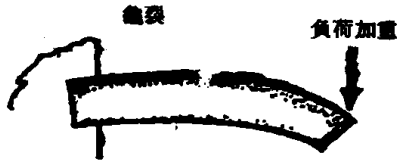


圖 10 應力腐蝕 (stress corrosion)

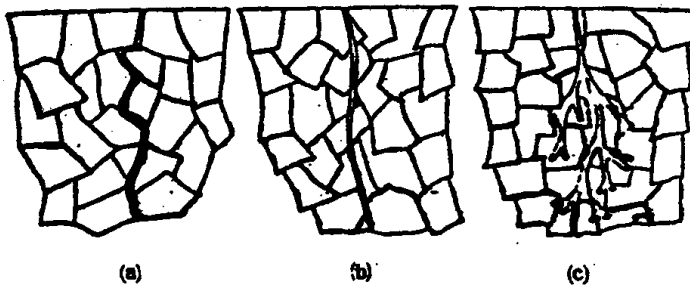


圖 11 幾種應力腐蝕破裂之形式

### 第四節 腐蝕抑制劑

#### (1) 腐蝕抑制劑的定義：

當加入腐蝕環境中，能降低該環境對某種金屬之腐蝕率，此一加入之物質即可稱之為腐蝕抑制劑。在一般之冷卻循環系統中，通常採連續不斷加入少量之抑制劑來抑制腐蝕，但在密閉系統中，有時採用間歇性加入。

選擇一適當之抑制劑通常必須考慮很多因素：系統設計、材質種類、水質狀況、水溫、污染因素等，同時更必須考慮到經濟因素。

#### (2) 抑制劑之種類：

##### A 鈍化抑制劑 (Passivation inhibitors)

鈍化抑制劑分兩種：氧化性陰離子抑制劑及非氧化性離子抑制劑。

氧化性陰離子抑制劑能在沒有氧的情況下鈍化鋼鐵，如鉻酸鹽，亞硝酸鹽，和硝酸鹽等

。非氧化性離子抑制劑則需要有氧的存在才能鈍化鋼鐵，如磷酸鹽、鉍酸鹽及鉬酸鹽等。

鈍化的原因可能是鋼鐵表面的吸附氧化物形成，使鋼鐵獲得保護。吸附作用幫助陽極極化至足夠的電位以形成一層非常薄的水合氧化鐵，以保護鋼鐵。此層氧化膜是氧化鐵和氧化鉻的混合物，只要溶液中含有足量之鉻酸鹽，此層氧化膜便可藉著吸附作用和由於損失少量金屬的氧化作用，而使得鋼鐵能在各種不同的腐蝕環境中仍能保持良好之狀況。

當鈍化抑制劑添加量不足時，最後會在金屬表面上形成點蝕。因鈍化的氧化膜具導電性且對鋼鐵而言是屬於陰性，被鈍化的鋼鐵可以說全面都成陰性。但一旦鈍化抑制劑添加量不足時，而鈍化膜被刮穿或溶解，此時暴露出來的鋼鐵面，就成為一個微小的陽極區處於極大之陰極區中，而造成電流之流動，形成局部腐蝕，亦即點蝕之形成。

另外，鈍化抑制劑，如鉻酸鹽等不宜使用於硫化氫或氯離子等還原性物質之水中，而酸鹽會與硫化氫氧化成單體硫，而高濃度之氯離子會與鉻酸鹽搶著附著在鋼鐵表面而妨礙了抑制劑不得達成鈍化作用。

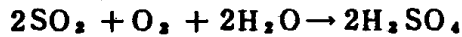
##### B 陰極抑制劑 (Cathodic inhibitors)

陰極抑制劑能利用增加陰極區的鹼性來沉澱不溶性的化合物於金屬表面以限制可還原性物質擴散到陰極上。此類抑制劑稱為陰極沉澱型抑制劑。

最常見之陰極沉澱型抑制劑有碳酸鈣和碳酸鎂等，調整水溶液至適當之 PH 值，就會發生  $\text{CaCO}_3$  沉澱，此時形成的是硬而平滑之沉澱物，但如果超過了這個適當的 PH 值，則形成一種黏土狀多孔性的沉澱，此類沉澱物不但沒有保護作用，而且由於含有氧的濃淡電池而加速腐蝕。

鋅鹽也是一種常見之陰極沉澱型抑制劑，將鋅鹽加入水中而產生氫氧化鋅的沉澱而使陰極反應極化。

另外一種常見之抑制劑為脫氧劑，將水中的氧儘量降低，延緩腐蝕行為之發生。最常見之脫氧劑為亞硫酸鈉或二氧化硫，其反應式如下：



在低溫時，亞硫酸鈉與氧之反應率很低，故需添加鈣、錳、銅等催化劑，加速反應。一般之冷卻水塔充滿著氧氣，故無法實施脫氧設備。

#### C 有機抑制劑 (Organic inhibitor)

有機抑制劑的作用是因為抑制劑能吸附於金屬表面所致，可溶性的有機抑制劑吸附於金屬表面形成一薄膜，其抑制效力隨著抑制劑的濃度增加而增強，直至金屬表面全部被飽和，亦即整個金屬表面吸附滿了抑制劑的分子。

#### D 沉澱抑制劑 (Precipitate-Inducing Inhibitor)

沉澱抑制劑是屬於混合型抑制劑，它能形成一層薄膜，附著於金屬表面上，間接地對陽極和陰極產生干涉作用，這類抑制劑最常見者有磷酸鹽和矽酸鹽等。

磷酸鹽在近於中性的水中，如有氧存在時，就會對鋼鐵產生鈍化作用。在流動通氣的水中，約 10ppm 的六偏磷酸鈉 [Sodium hexameta-phosphate, ( $\text{NaPO}_3$ )<sub>6</sub>] 即可抑制腐蝕。水中含有之鈣離子會造成碳酸鈣之沉澱，亦能達到抑制腐蝕的作用。但磷酸鹽會抑制  $\text{CaCO}_3$  之沉澱，故磷酸鹽的濃度和鈣離子的濃度必須保持適當之平衡狀態以獲致有效的抑制。

#### E 氣相抑制劑 (Vapor phase inhibitors)

氣相抑制劑是一種化合物，藉揮發作用很快充滿於整個密閉系統的空間中而達抑制腐蝕的效果。在鍋爐系統中，揮發性的鹽基化合物如 1,4-氧氮陸圓 (Morpholine) 或環己胺 (Cyclohexylamine) 是隨著蒸氣輸送至冷凝器中藉著中和二氧化碳而防止冷凝管之腐蝕

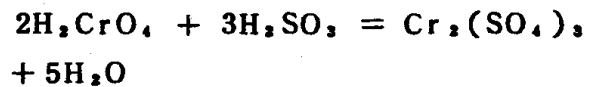
，此類化合物是將環境造成鹼性而抑制腐蝕。一般冷卻水系統由於水中含有大量之  $\text{CO}_2$  及  $\text{O}_2$ ，故不能採用此類之抑制劑。

#### (3) 腐蝕抑制性質比較：

##### A 鉻酸鹽 (Chromates)

鉻酸鹽是目前使用最廣泛，且最有效之抑制劑，它能在陽極表面形成鈍性的鐵及氧化鉻薄膜，最後可均勻保護整個金屬表面。

使用鉻酸鹽最大的缺點就是會造成公害問題，同時與油污、二氧化硫、亞硫酸鈉等還原劑相遇，會使  $\text{Cr}^{+6}$  轉換成  $\text{Cr}^{+3}$ ，而無法達到抑制腐蝕的效果。



鉻酸鹽單獨使用時，必須保持在 200 ppm 以上之濃度方能良好之腐蝕抑制效果。通常皆與其他抑制劑混合使用，以減少鉻酸鹽之含量。

##### B 聚磷酸鹽 (Polyphosphates)

聚磷酸鹽能抑制腐蝕行為，係由於其能在陽極形成一層正磷酸鹽——鐵之保護膜。少量之聚磷酸鹽亦會抑制  $\text{CaCO}_3$  之沉澱。在直流系統 (One-through) 中，單獨添加 2~10 ppm 之聚磷酸鹽，或輔以少量之鋅鹽，即可達到抑制腐蝕的效果。但在循環系統 (Recirculating System) 中，通常必須添加 25~40 ppm 左右之聚磷酸鹽，方有抑制腐蝕之效果。

聚磷酸鹽最大的缺點是在循環系統中，會轉換成磷酸鈣之沉澱物，影響熱交換效果。

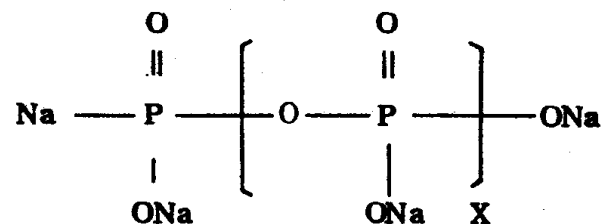


圖12 聚磷酸鹽

**C 鋅 (Zinc)**

能快速形成薄膜，為常見之陰極抑制劑，但持久性不強，通常不能單獨使用。尤其 PH 值超過 8 以上時，會產生沉澱。

**D 矽酸鹽 (Silicates)**

矽酸鹽用作腐蝕抑制劑，PH 值之控制相當重要，通常在 6.5 ~ 7.5 間。20 ~ 40 ppm (用  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  表示) 之矽酸鹽便足以在陽極上形成一層氧化膜來保護金屬表面。過量之矽酸鹽會與鈣離子形成堅硬之矽酸鈣沉澱物，沉積於熱傳導面上。

**E 亞硝酸鹽 (Nitrites)**

係陽極抑制劑，在冷卻系統中，高濃度之亞硝酸鹽 (200 ~ 500 ppm) 及 PH 控制在 7.0 ~ 9.0 間，應可有效抑制腐蝕。但當 PH 值低於 6.5 時，亞硝酸鹽會分解，氧化成硝酸鹽或被還原成氨，引起腐蝕困擾。

**F 鉬酸鹽 (Molybdates)**

係陽極抑制劑，能在鐵的陽極形成氧化亞鐵-氧化鐵-氧化鉬的錯化合物鈍化薄膜。在鉬酸鹽抑制劑中加入鋅或銅腐蝕抑制劑，可降低處理成本。

**G 芳香唑類 (Aromatic Azoles)**

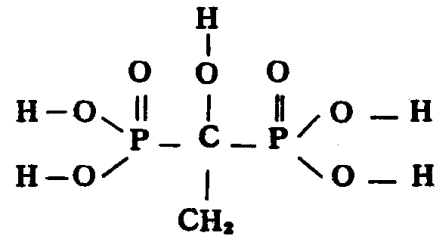
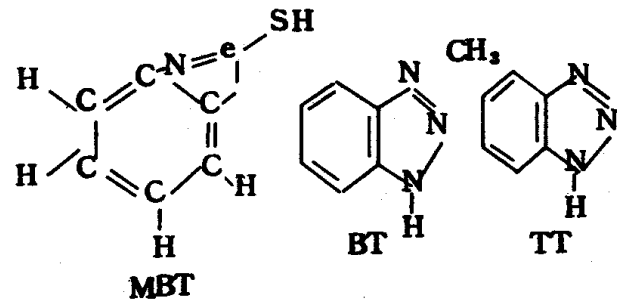
MBT (Mercapto Benzothiazole) 是一種對銅及其合金之腐蝕抑制劑，它能吸附在金屬表面，PH 值適用之範圍 3 ~ 10 添加 1 ~ 2 ppm 即能有極佳之保護作用。但會被氯氣氧化而失去其銅腐蝕抑制之功效。

BT (Benzotriazole) 及 TT (Tolyltriazole) 亦為極佳之銅腐蝕抑制劑，當水溶液中存在氯氣時，它會與氯氣形成胺氯 (Chloramines) 而失去抑制效果，但當殘餘氯消失後，抑制效果又會恢復。使用量亦極低微，1 ppm 左右即能有極佳之抑制效果。

**H 有機磷酸鹽 (Phosphonate)**

有機磷酸鹽能與金屬離子形成錯合物，並能在陽極區及陰極區被吸附著，形成保護膜。這些保護膜能阻止氫離子從陰極處被釋放，因

此由於陰極極化作用之關係而抑制腐蝕作用。



Hydroxyethylidene-1,1, Diphosphonate (HEOP)

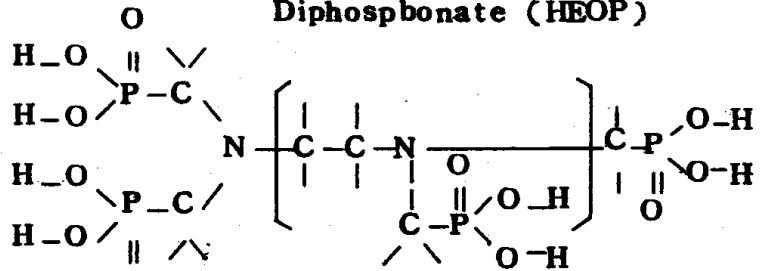


圖13 Aminomethylene phosphonate (AMP)

有機磷酸鹽不像聚磷酸鹽一樣容易水解，亦不易轉換成正磷酸鹽類。

**I 鋅-鉻酸鹽 (Zinc - Chromates)**

對於鐵、銅、鋁等之腐蝕抑制效果極佳，同時亦多少能降低菌藻類所衍生之困擾。在製程污染或含有  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{SO}_2$  等氣體存在之水中，鉻酸鹽會從  $\text{Cr}^{+6}$  被轉換成  $\text{Cr}^{+3}$ ，而形成  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  之沉澱物。通常若保持  $\text{CrO}_4^{2-}$  殘餘量 8 ~ 12 ppm 左右，則不致於產生沉澱物。 $\text{H}_2\text{S}$  同時會使鋅鹽轉換成  $\text{ZnS}$  之沉澱物。PH 值通常必須控制在 8.0 以下。

在直流系統中， $\text{CrO}_4^{2-}$  維持在 1 ~ 3 ppm，鋅鹽控制在 1 ~ 3 ppm 時可達到良好效果。在循環系統中， $\text{CrO}_4^{2-}$  維持 5 ~ 8 ppm，鋅鹽維持在 5 ~ 8 ppm，亦能達到抑制腐蝕的效果。

**J. 鋅—聚磷酸鹽 ( Zn - Polyphosphate )**

大多數使用於自來水廠或貫流系統中，有時也使用於低濃縮倍數低溫循環系統中。

PH 值控制在 6.9 ~ 7.5 間，若 PH 值低於 6.8 而系統中有銅管時，宜添加銅蝕抑制劑。利用排放控制正磷酸鹽類 ( Ortho-phosphate ) 於低濃度。以阻止磷酸鈣沉積物的形成。

**K. 鋅—有機磷酸鹽 ( Zinc - Organic Phosphonate )**

1967 年首先出現使用鋅與 AMP 來控制腐蝕。有機磷酸鹽類單獨使用時，會侵蝕銅，但加入鋅鹽後，可形成有機磷酸鹽錯合物而對銅產生保護。

**L. 鉻酸鹽—鋅—磷酸鹽**

利用有機磷酸鹽類具良好抑制水垢之特性，並彌補鋅—鉻酸鹽抑制劑所產生之缺點，為一極佳之混合腐蝕抑制劑，目前廣泛地被使用著。

PH 值通常控制在 6.2 ~ 7.5， $CrO_4^{2-}$  維持 5 ~ 10 ppm，有機磷酸鹽控制在 0.5 ~ 1.5 ppm 間。

**M. 鋅—木質素 ( Zinc - Lignins )**

具有有機抑制劑的優點以及鋅的快速形成薄膜和陰極保護作用，同時也能在配方中加入銅腐蝕抑制劑，以便對多種金屬系統產生保護作用。

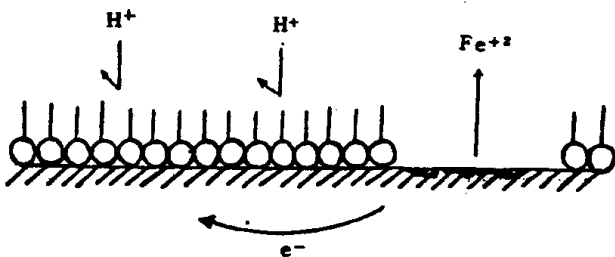
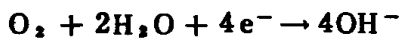


圖 14 腐蝕抑制行為之反應機構—陰極表面之保護陰極抑制劑阻止陰極反應

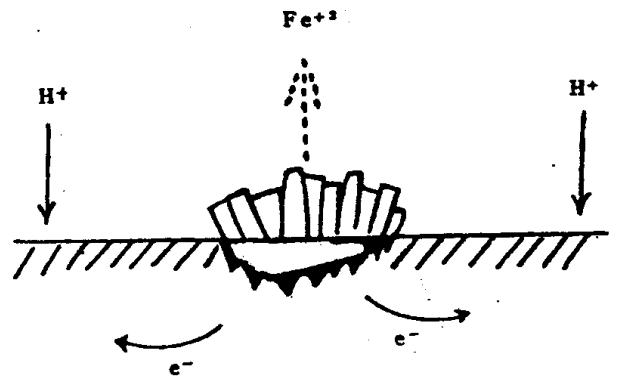


圖 15 陽極抑制劑在陽極表面形成保護、阻止陽極反應



表 4 各種系統和其所用的抑制劑

系 統	抑 制 劑	被 保 護 金 屬	濃 度
飲水	Ca(HCO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Steel, cast iron + others	10ppm
	Polyphosphate	Fe, Zn, Cu Al	5-10ppm
	Ca(OH) <sub>2</sub>	Fe, Zn, Cu	Sufficient for pH 8.0
	Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>	Fe, Zn, Cu	10-20ppm
冷却水	Ca(HCO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Steel, cast iron + others	10ppm
	Na <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub>	Fe, Zn, Cu	0.1 %
	NaNO <sub>2</sub>	Fe	0.05 %
	NaH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> Morpholine	Fe Fe	1 % 0.2 %
鍋爐	NaH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	Fe, Zn, Cu	10ppm
	Polyphosphate	Fe, Zn, Cu	10ppm
	Morpholine	Fe	Variable
	Hydrazine	Fe	O <sub>2</sub> scavenger
	Ammonia	Fe	Neutralizer
	Octadecylamine	Fe	Variable
鹽水	Ca(HCO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Fe, Cu, Zn	10ppm
	Na <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub>	Fe, Cu, Zn	0.1 %
	Sodium benzoate	Fe	0.5 %
	NaNO <sub>2</sub>	Fe	(NaCl-5 %)
油田鹽水	Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>	Fe	0.01 %
	Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> (or SO <sub>2</sub> )	Fe	Oxygen scavenger, (O <sub>2</sub> × 9) ppm
	Quaternaries	Fe	10-25ppm
	Imidazoline	Fe	10-25ppm
	Rosin amine scetate	Fe	5-25ppm