

# 冷凝器管材在重污染海域的腐蝕研究

吳成有\*·李嘉華\*·蔡茂雄\* 論著

## 摘要

台電南部火力電廠附近海域污染較其它電廠嚴重，海水冷凝器雖然施加陰極防蝕措施，金屬仍有明顯腐蝕現象，本文就 Al-Brass, 70-30 Cu-Ni 與 Sea-Cure 三種常用冷凝器管材，在此重污染環境中，分別以直流極化法和交流阻抗法來探討其腐蝕行為及腐蝕速率，希望能對冷凝器選用適宜材料提供有用資料。

## 一、緒論

火力發電廠採用海水作為冷卻用水時，其冷凝器通常採用鋁黃銅做為管材，這種材料的優點在於能在金屬表面生成具保護性之氧化膜，以阻止海水直接侵蝕金屬，而具有良好的抗蝕特性。同時由於金屬能生成微量  $\text{Cu}^{2+}$  離子，能防止海生物在鋁黃銅上滋生，避免影響到熱傳效率。但鋁黃銅之缺點是材質較軟，所以抗沖蝕性較差。70-30 Cu-Ni 合金則被使用在冷凝器的空氣室區 (Air zone) 外圍以彌補鋁黃銅被沖蝕之缺點、近年來鈦與鈦合金以其優越的抗海水腐蝕特性而被廣泛地用於冷凝器管材，鈦表面生成一層  $\text{TiO}_2$  氧化物不僅能抗海水腐蝕同時亦具抗沖蝕性<sup>(1)</sup>。其缺點在於材料本身熱傳導性較差，並且在施加陰極防蝕系統時，因鈦合金的氫過電位 (Hydrogen Overpotential) 相當高，易發生嚴重的氫脆化現象。Sea-cure 材料是高鉻含量的肥粒鐵系不銹鋼，這種針對污染海水環境所發展出來的抗蝕性材料，近年來也開始被應用於電力工業<sup>(2)</sup>。

台電南部火力發電廠位於高雄前鎮濱海地區，由於取用的冷卻用海水受上游工業的污染，含有相當高濃度的硫化物及  $\text{NH}_4^+$  離子等重污染性物質，使得冷凝器管材的腐蝕情況較其它電廠來得嚴重。

對於銅基合金在重污染海水環境下之腐蝕特性有相當多的文獻加以研討<sup>(3,4,5,6,7)</sup>，其中最重兩項結論分述如下：

(1) 溶氧效應：海水氧含量低於 6.6ppm 時，氧氣會促進銅基合金生成  $\text{Cu}_2\text{O}$ ，增加抗蝕效果，但當海水溶氧量高於 6.6ppm 時氧氣會促使  $\text{Cu}_2\text{O}$  進一步氧化，成為不具保護性的  $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{Cl}$ ，因而減少抗蝕效果，使得金屬腐蝕速率增快。

(2) 硫化物效應：在氧含量為 0.05ppm 的海水中，當  $\text{S}^{2-}$  濃度低於 0.85ppm 時，極化阻抗值隨硫離子濃度的增加而顯著的降低。在高溶氧的海水中縱使硫離子濃度低於 7ppb，仍會發生局部腐蝕。硫化物的存在會降低銅基管材抗蝕性之原因，是由於銅基材料所生成的  $\text{Cu}^+$  會和  $\text{S}^{2-}$  反應生成  $\text{Cu}_2\text{S}$  而減少  $\text{Cu}_2\text{O}$  保護膜的生成，使得腐蝕速率加速。

本文針對台電南部火力電廠附近污染海域之侵蝕性，採取污染海水在實驗室利用直流極化 (DC Polarization) 與交流阻抗 (AC Impedance) 的方法分別探討 Al-Brass, 70-30 Cu-Ni 及 Sea Cure 等三種材料在污染海水中的腐蝕特性，作為冷凝管選擇防蝕材料之參考資料。

## 二、實驗步驟儀器設備

### 1. 試片前處理

\* 台灣電力公司電力綜合研究所

(1)取電廠使用之冷凝器管材，Al-Brass、70-30 Cu-Ni、Sea-Cure 等管件裁成為面積  $1\text{cm}^2$  之圓形試片。

(2)將所裁試片依底下程序作前處理：

600 grit 研磨→1200 grit 研磨→2400 grit 研磨→ $5\mu\text{m}$  拋光膏拋光→ $1\mu\text{m}$  拋光膏拋光→用丙酮去除試片表面油脂。

## 2. 腐蝕電位量測

分別取二片前處理過的三種材質試片，置於現場流動的污染海水中，記錄自然腐蝕電位隨時間變化之情形，記錄時間為兩星期。

## 3. 腐蝕速率量測

(1)分別取二十片前處理過的三種材質試片，其中六片稱量重量用以測量重量變化，另外十四片作為直流極化和交流阻抗法之樣品，置於海水中浸漬時間均為兩星期。

(2)直流極化法之電位掃描範圍是以腐蝕電位為基準，正負各  $20\text{mV}$ ，掃描速度為  $0.1\text{mV}/\text{s}$ 。

(3)交流阻抗測試頻率由  $0.001\text{Hz}$  到  $100\text{Hz}$

(4)取樣時間分別在浸泡前，浸漬第一天、第三天、第五天、第七天、第九天、第十一天、第十三天、第十四天。取樣後以恆電位儀及兩相分析儀進行測量，並計算極化阻抗值與腐蝕速率。

## 4. 動態極化曲線（以 SCE 為參考電極）

(1)分別取二片前處理過的三種材質試片，進行動態極化試驗，電位掃描範圍是以腐蝕電位為基準，正負各  $250\text{mV}$ ，掃描速度為  $1\text{mV}/\text{s}$ 。

(2)取樣時間分別依浸泡前、浸漬第一天、第三天、第五天、第七天、第九天、第十一天、第十三天、第十四天取樣測試。

## 5. 使用儀器

恆電位儀：EG&G PARC Potentiostat/Galvanostat model 273

兩相分析儀：EG&G PARC. two phase lockin analyzer model 5208

# 三、結果與討論：

## 1. 腐蝕電位與表面現象

從材料在腐蝕性環境中的腐蝕電位變化，可以研判材料腐蝕特性變化的概略趨勢。圖 1 是 Al-Brass、70-30 Cu-Ni 及 Sea-Cure 等三種材料的腐蝕電位隨時間變化的情形，得知 Al-Brass 的腐蝕電位在實驗期間變化相當穩定，約為  $-0.22\text{V}$  (SCE) 使用電子顯微鏡觀察材料表面（圖 2），證實其腐蝕型態確為均勻腐蝕。70-30 Cu-Ni 材料在浸漬 120 小時後腐蝕電位開始有急劇變化，電位上下起伏可高達  $0.3\text{V}$  (SCE)，經以電子顯微鏡觀察材料表面（圖 3），發現已經有孔蝕（Pitting）現象。Sea-Cure 材料的腐蝕電位隨浸漬時間逐漸趨向貴重電位，但在 300 小時後電位顯著下降經電子顯微鏡觀察材料表面（圖 4），發現有海生物附著在材料表面，圖 5 是該樣品之 EDX 圖，顯示圖 4 乃海生物鈣化後之殘骸。

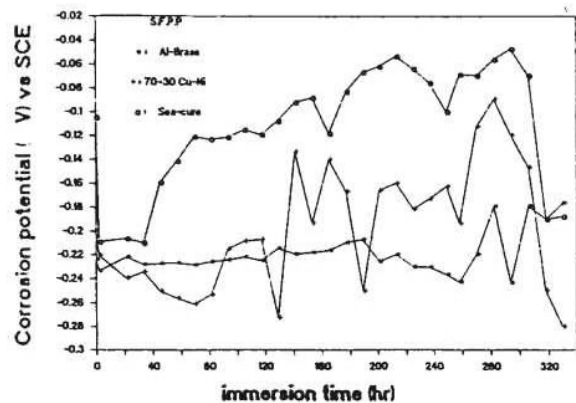


圖 1 冷凝器管材的腐蝕電位隨浸漬時間的變化

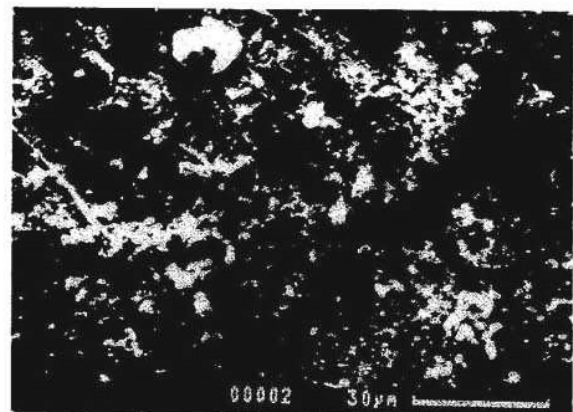


圖 2 電子顯微鏡下之 Al-Brass 腐蝕表面

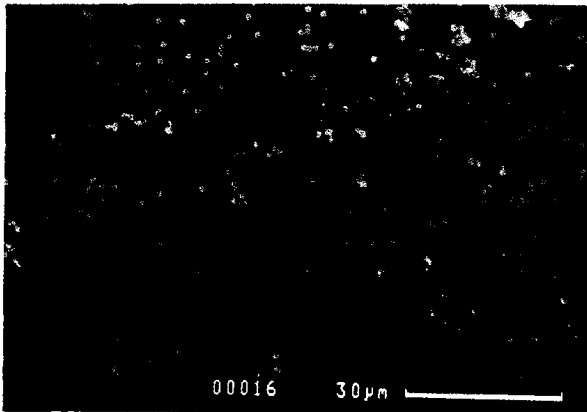


圖 3 電子顯微鏡下之 70-30 Cu-Ni 腐蝕表面



圖 4 電子顯微鏡下 Sea-Cure 表面之海生物殘骸

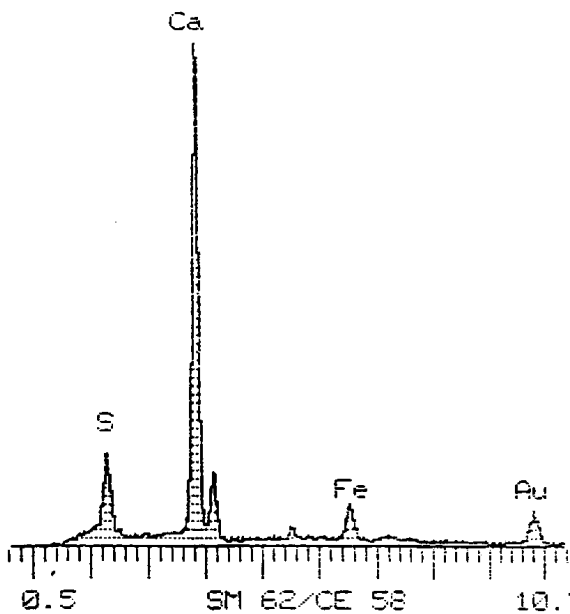


圖 5 Sea-Cure 表面海生物殘骸的 EDX 圖譜

從腐蝕電位隨時間變化的情形，配合表面顯微鏡的觀察，我們發現腐蝕電位的變化確實與材料腐蝕現象有所關連，當腐蝕電位有急劇變化，呈上下起伏時可推測有孔蝕的發生。

2. 腐蝕速率量測

(a) 重量損失法 (Weight Loss)

表 1 是以重量損失法來量測腐蝕速率的結果，對抗蝕性良好的 Sea-Cure 材料而言，14 天無重量損失，欲得較明顯重量變化數據，則需要進行長期試驗，但由 14 天所得試驗結果得知 Al-Brass 在海水中的腐蝕速率要比 70-30 Cu-Ni 高一倍。

表 1 重量損失法量測腐蝕速率

樣品名稱	重量變化 (mg)	時間 (day)	腐蝕速率 (mpy)
Al-Brass	4.60	14	0.034
70-30 Cu-Ni	2.40	14	0.018
Sea-Cure	0.00	14	0.000

(b) 直流極化法 (DC Polarization)

圖 6 是利用直流化法所測得三種試驗材料的極化阻抗值 ( $R_p$ )，發現極化阻抗值會隨浸漬時間而改變。三種材料  $R_p$  值的大小順序為 Sea-Cure > 70-30 Cu-Ni > Al-Brass，證實在海水中以 Sea-Cure 的抗蝕性最佳，鋁黃銅之抗蝕性最差。表 2 是利用 Stern-Geary 方程式及所測得的 Tafel 常數計算所得的腐蝕速率。

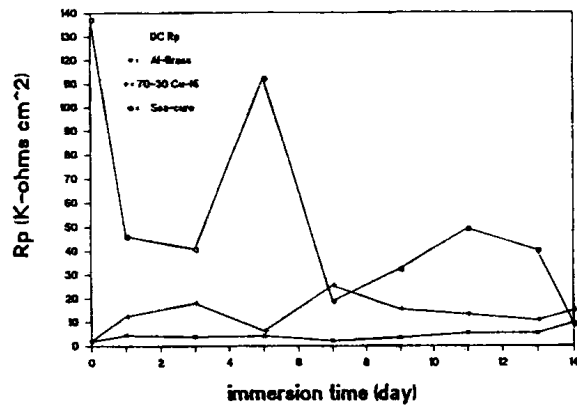


圖 6 冷凝器管材的極化阻抗值隨浸漬時間的變化 (直流極化法)

表2 直流極化法量測腐蝕速率

時間 (day)	腐蝕速率 (mpy)		
	Al-Brass	70-30 Cu-Ni	Sea-Cure
0	0.130	0.147	0.005
1	0.073	0.074	0.014
3	0.082	0.056	0.018
5	0.079	0.049	0.005
7	0.124	0.030	0.032
9	0.077	0.025	0.020
11	0.064	0.028	0.012
13	0.072	0.078	0.013
14	0.044	0.022	0.093
avg	0.083	0.057	0.024

(c)交流阻抗法 (AC Impedance)

圖7是利用交流阻抗法所測得三種試驗材料的極化阻抗值 (Rp) 與浸漬時間的關係，由圖7得知以上三種材料 Rp 值的大小順序為 Sea-Cure > 70-30Cu-Ni > Al-Brass 所以在海水中以 Sea-Cure 的抗蝕性最佳，鋁黃銅之抗蝕性最差，此結果與直流極化法相同。表3是利用 Stern-Geary 方程式及所測得的 Rp 值 Tafel 常數計算所得的腐蝕速率。

表3 交流阻抗法量測腐蝕速率

時間 (day)	腐蝕速率 (mpy)		
	Al-Brass	70-30 Cu-Ni	Sea-Cure
0	0.321	0.275	0.025
1	0.155	0.134	0.025
3	0.184	0.120	0.049
5	0.143	0.155	0.023
7	0.097	0.060	0.121
9	0.133	0.048	0.050
11	0.123	0.064	0.035
13	0.138	0.121	0.033
14	0.080	0.042	0.128
avg	0.126	0.089	0.053

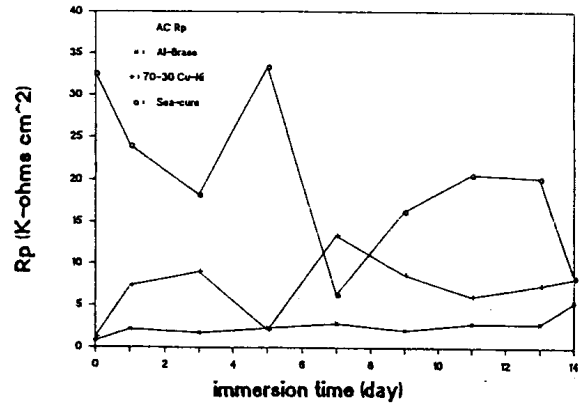


圖7 冷凝器管材的極化阻抗值隨浸漬時間的變化 (交流極化法)

(d)直流極化與交流阻抗法之比較

將直流極化與交流阻抗法所得 Al-Brass 腐蝕速率結果比較得圖8。從圖8得知以交流阻抗法測得之腐蝕速率較直流極化法所得為高，也比較接近文獻<sup>(6)</sup>上所記載的資料。

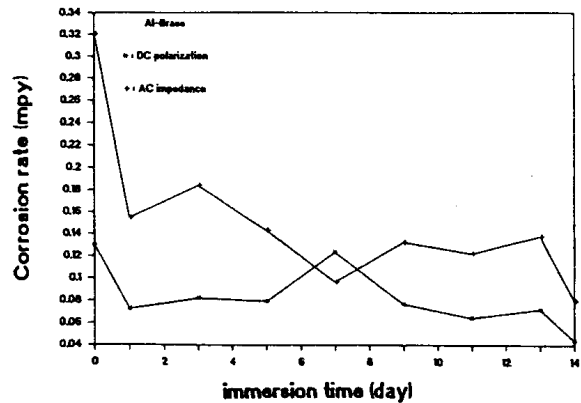


圖8 Al-Brass 腐蝕速率的變化 (直流極化法與交流阻抗法比較)

3.動態極化曲線 (Potentiodynamic Curve)

圖9為 Al-Brass 材料在南部電廠海域之極化現象，(a)圖表示浸泡第一個星期內不同時間之電流電位變化情形，得知除了清潔試片外曲線均相當接近。由此可推測 Al-Brass 在此海水中一天後即形成穩定的極化表面，此結果與腐蝕電位所觀察到的結果符合。(b)圖是浸泡第二個星期的

結果，與圖(a)比較知極化表面僅有些微變化。另外從極化曲線形態，可以看出 Al-Brass 在此污染海水中，無法產生鈍態膜。

圖10則為 70-30 Cu-Ni 之極化曲線，(a)圖表示浸泡第一個星期內不同時間之電流電位變化情形，由圖知腐蝕電位有些微變化，陽極陰極化曲線有明顯的鈍態區 (Passive Region)，因此可判定 70-30 Cu-Ni 在此海水環境中會生成鈍化膜。(b)圖是第二個星期的結果，由圖中可看出，腐蝕電位隨浸泡時間有明顯的上移趨勢，陽極極化曲線形態也有所改變。浸漬 7 天後鈍態區縮小，到 13 天後幾乎已不再有鈍態區的存在，亦即長期處在污染海水中，鈍化膜已遭破壞，或

已發生孔蝕。

圖11則為 Sea-Cure 之極化曲線，(a)圖表示浸泡第一個星期內不同時間之電流電位變化情形，由圖知整個極化曲線呈相當有規律的變化，浸漬開始後腐蝕電位趨向卑金屬電位方向，也就是說浸漬的初期金屬表面處於活性狀態。但由(b)圖第二個星期的結果，可看出浸漬 7 天後腐蝕電位趨向貴金屬電位方向，也就是說浸漬一段時間後金屬表面開始逐漸產生鈍化現象，這可能與鈍化膜漸趨完整穩定有關連。另外從極化曲線形態，可以看出 Sea-Cure 在此污染海水環境中呈現穩定的鈍態現象，由此可知 Sea-Cure 對海水有很好的抗腐蝕性。

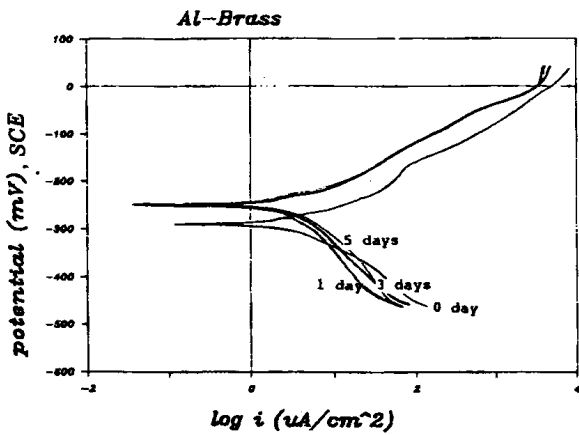


圖 9(a) Al-Brass 在海水中之動態極化曲線，第一星期

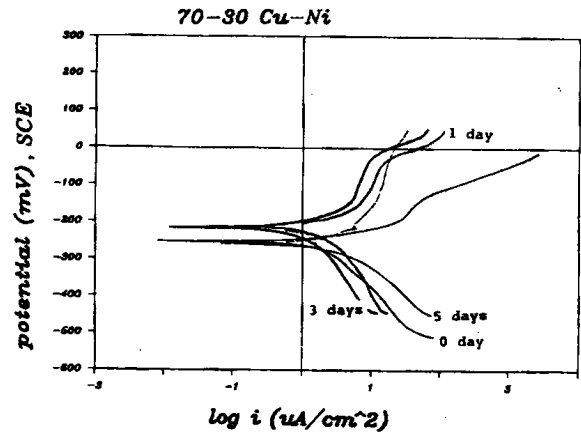


圖 10(a) 70-30 Cu-Ni 在海水中之動態極化曲線，第一星期

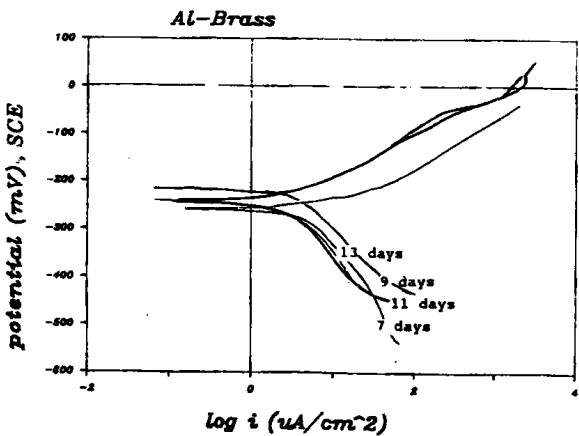


圖 9(b) Al-Brass 在海水中之動態極化曲線，第二星期

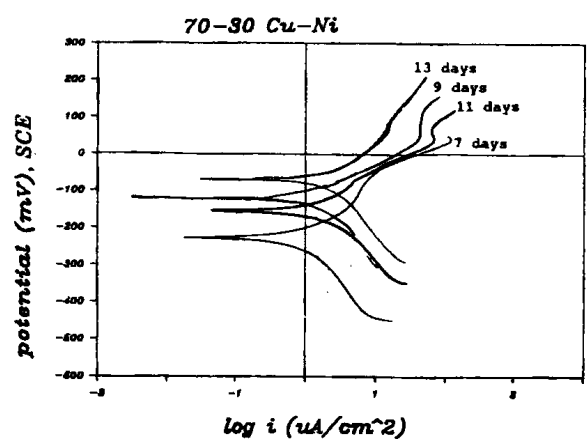


圖 10(b) 70-30 Cu-Ni 在海水中之動態極化曲線，第二星期

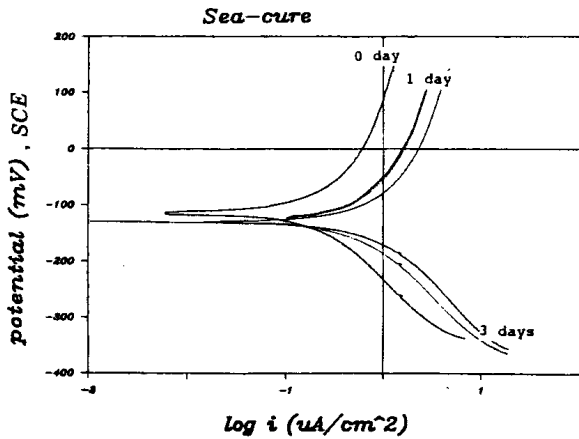


圖11(a) Sea-Cure 在海水中之動態極化曲線，第一星期

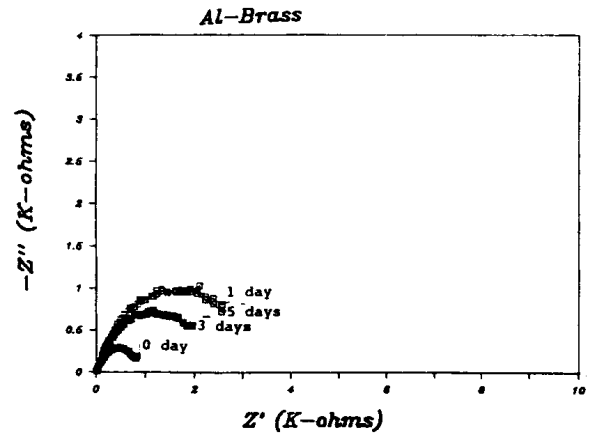


圖12(a) Al-Brass 在海水中之 Nyquist 圖，第一星期

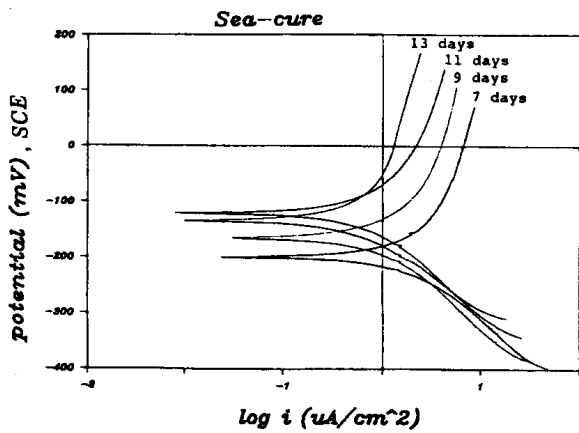


圖11(b) Sea-Cure 在海水中之動態極化曲線，第二星期

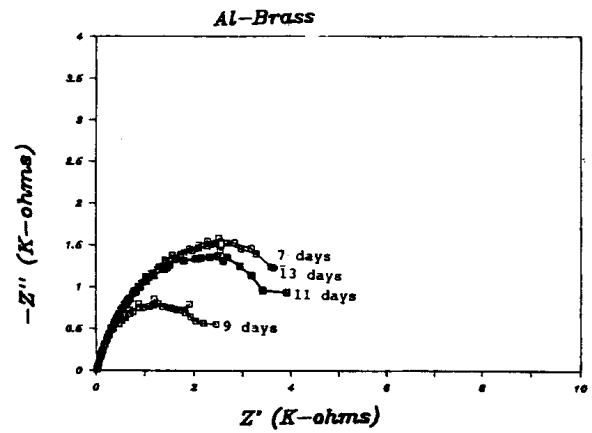


圖12(b) Al-Brass 在海水中之 Nyquist 圖，第二星期

#### 4. Nyquist 圖

圖12為 Al-Brass 材料在南部污染海域之 Nyquist 圖，(a)圖是浸泡第一星期阻抗變化的情形，(b)圖是第二星期變化的情形，由 Nyquist 圖得知，Al-Brass 在此環境下的腐蝕行為屬於電子轉移控制，此時反應速率尚未達擴散速率控制範圍，實驗得知阻抗值隨浸泡時間的增加而增加。

圖13為 70-30 Cu-Ni 材料在南部污染海域之 Nyquist 圖，(a)圖是浸泡第一星期阻抗變化的情形，(b)圖是第二星期變化的情形，由 Nyquist 圖知 70-30 Cu-Ni 在此環境下的腐蝕行為與 Al-Brass 相同屬於電子轉移控制，但 70-

30 Cu-Ni 的極化阻抗值要比 Al-Brass 來得高些。

圖14為 Sea-Cure 材料在南部污染海域之 Nyquist 圖，(a)圖是浸泡第一星期阻抗變化的情形，(b)圖是第二星期變化的情形，由(a)圖知在浸漬的初期 Nyquist 圖，呈現受擴散速率控制，表面有些鈍化膜生成的型態，此結果與動態曲線分析結果相符。由(b)圖知 Sea-Cure 長期浸在污染海水中腐蝕行為逐漸傾向於受電子轉移控制。極化阻抗值較 Al-Brass，70-30 Cu-Ni 來得高，所以材料在此污染海域中應具有相當良好的抗蝕性。

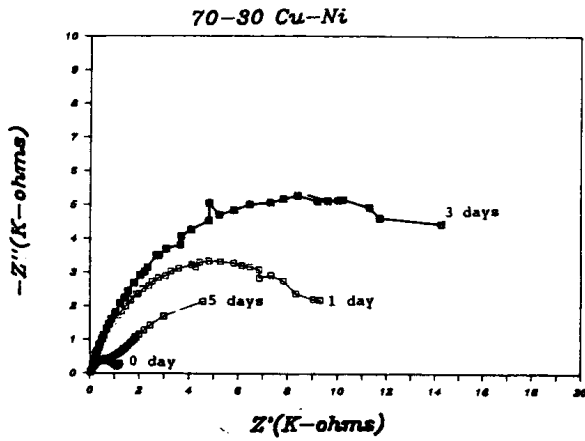


圖13(a) 70-30 Cu-Ni 在海水中之 Nyquist 圖，第一星期

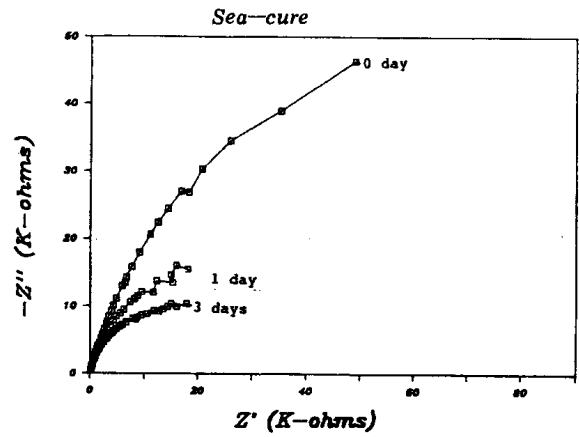


圖14(a) Sea-cure 在海水中之 Nyquist 圖，第一星期

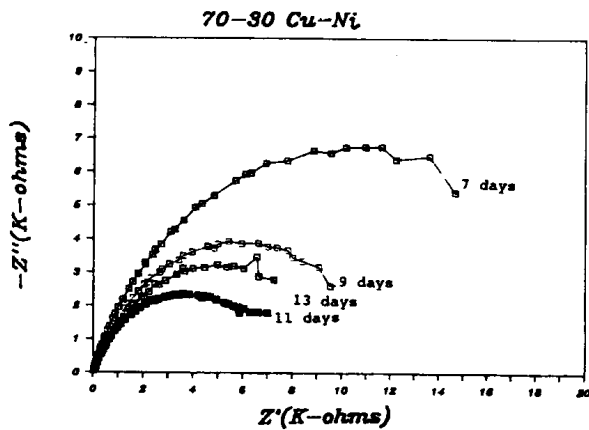


圖13(b) 70-30 Cu-Ni 在海水中之 Nyquist 圖，第二星期

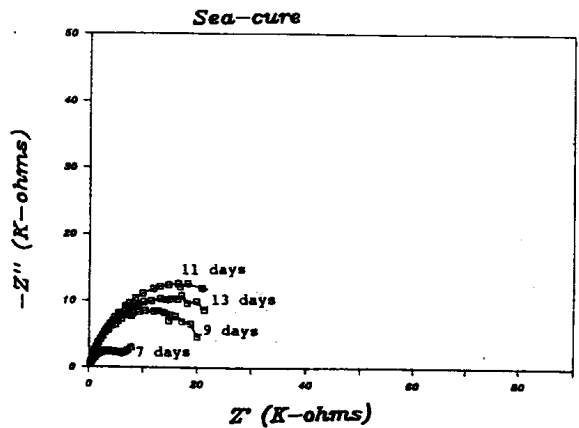


圖14(b) Sea-cure 在海水中之 Nyquist 圖，第二星期

#### 四、結 論

Al-Brassa, 70-30 Cu-Ni 與 Sea-Cure 是火力電廠最常選來用作海水冷凝器管材的材料。台電南部火力電廠海域污染嚴重，經本實驗證實上列材料在這樣污染海水環境中所展現之腐蝕特性不同，其中以 Sea-Cure 抗蝕最佳，腐蝕速率以直流極化方法所得平均為 0.024mpy，以交流阻抗方法所得平均為 0.053mpy，Al-Brass 抗蝕性較差，腐蝕速率以直流極化方法所得為 0.83mpy，以交流阻抗方法所得平均為 0.126mpy。

70-30 Cu-Ni 材料有孔蝕現象，長時間的浸漬會加速腐蝕反應。Sea-Cure 雖然抗蝕性良好，但材料表面有海生物沉積生長，是否長時間下會對熱傳效率有所影響尚待進一步研究。

#### 參考資料

- (1)程又昕(譯)，海洋與鈦，台電工程月刊第422期，1(1983)。
- (2)邱善得(譯)，海水冷凝器新發展，台電工程月刊第416期，54(1983)。
- (3)黃基榮·邱善得·蔡茂雄，電廠冷凝器海水側腐蝕之研究，台電75年度研究發展專題。
- (4)Barry C.Syrett, Corrosion, 33,257(1976)
- (5)D. D. MacDonald, C.Syrett & Sharon S.Wing, Corrosion, 34,289(1979)。
- (6)D. D. MacDonald, Barry C.Syrett & Sharon S.Wing, Corrosion,35,367(1979)。
- (7)Barry C.Syrett & Sharon S.Wing, Corrosion, 36, 73(1980)。
- (8)佐藤史郎，火力發電，23, 295(1970)。