

90—10 銅鎳合金冷凝管腐蝕與沖蝕研究

曾銘棟 * · 施漢章 * 論著

摘要

銅鎳合金冷凝管於海水中會產生一層氧化銅之保護膜，但受到海水中所攜帶的砂石沖刷後，使保護膜破壞，而加速管材之海水腐蝕。添加硫酸亞鐵抑制劑於海水中，測量電化學極化電阻值及顯微觀察管材表面，均顯示硫酸亞鐵可增進管材於海水中之耐蝕力。

文中分析一銅鎳合金冷凝管之破壞原因，並進一步探討銅鎳合金在硫污染之海水中之腐蝕行為，及防治方法。

一、簡介

1.1 基本分析

沖蝕是一種機械力與腐蝕交互作用，而使金屬加速損壞之現象。由於金屬表面和腐蝕性液體中間的相對移動，使得金屬以離子方式溶解，或形成腐蝕固態生成物，被機械力沖除而產生沖蝕⁽¹⁾。

銅在高速的水溶液環境下極易產生沖蝕現象，其形狀通常是不規則的小孔，這些小孔會延伸成凹槽或合併成波浪狀⁽²⁾。

沖蝕經常發生於亂流 (Turbulent) 最大之區域，如管子進口端及氣泡產生處⁽³⁾；流動之固體物質亦經常對管子內壁造成嚴重磨損，這些皆容易造成管子內壁上之表面損傷，而露出新鮮表面之金屬，此金屬又暴露於海水之腐蝕環境下，這種磨損及腐蝕兩種反應相互作用而引起沖蝕，這種作用尤其在有磨耗性之固體粒子（如泥砂）的環境中會加速腐蝕速率。

銅鎳合金對於高速海水具有優良之耐沖蝕性⁽⁴⁾，此合金若加入少量鐵可產生保護性更佳之耐沖蝕性，在90—10銅鎳中含有1.25%鐵，70—30銅鎳中含有0.55%鐵⁽⁵⁾，而且為了確定鐵有作用，必須注意熱處理的過程，使鐵以固溶體存在

，在常用的 Cu—30%Ni、Cu—20%Ni、Cu—10%Ni 及 Cu—30%Zn 之中，以 Cu—30%Ni 最具耐沖蝕性。

防止沖蝕除了材料的選擇外，降低流速、空氣含量及固體物質，或利用設計改善水流流線亦皆在考慮之列⁽⁶⁾。

1.2 銅鎳合金之腐蝕機構⁽⁷⁾

陽極反應： $2\text{Cu} \rightarrow 2\text{Cu}^+ + 2\text{e}^-$ (A)

陰極反應：[O] 溶氧 + $\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{OH}^-$ (B)

總反應： $2\text{Cu}^+ + 2\text{OH}^- \rightarrow \text{Cu}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$ (C)

銅鎳合金之抗蝕力，主要起於金屬表面上產生保護膜，其主要成份為 Cu_2O ⁽⁸⁾。

由(A)式 $\text{M} \rightarrow \text{M}^{n+} + n\text{e}^-$ ：

當流速增大時，則材料表面上之金屬離子減少，由 Nerst Eq 知平衡電位增大，使反應有利於金屬離子生成之傾向。

由(B)式 $[O] + \text{H}_2 + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{OH}^-$ ：

當流速增加時，氧氣接觸金屬表面的機會增大，而造成了陰極去極化的效應。因而增加了腐蝕傾向。

1.3 極化電阻與腐蝕速率之關係

極化電阻是電化學上用來測定腐蝕速率的一種方法，以腐蝕電位為基準，用動態電位極化法求出一電位改變對電流改變之比值。由 Stern-Gearay Equation 可導出腐蝕速率隨著極化電阻之

* 國立清華大學材料科學工程研究所

增加而減緩。

1.4 硫酸亞鐵之效應

硫酸亞鐵抑制劑加入海水中後，在銅合金的表面會生成一保護膜，其主要成份為 Cu_2O ，另含一緻密之水合氧化鐵，此種方法曾被利用為防止銅合金冷凝管之腐蝕，諸如應用於鋁黃銅管及銅鎳合金管，均有良好之效果。

1.5 防止沖蝕包括下列幾點方法

1. 減少冷凝管入口端之亂流，以避免管材之保護性氧化膜遭到機械或電化學性之破壞。
2. 受到損壞之冷凝管在入口端插入薄金屬或塑膠裡襯，覆在受損壞的表面，通常使用之插入物（Inserts）之長度為15至30公分，或更長，這些插入物通常使用不鏽鋼或一些耐沖蝕的材料，但亦使用銅合金。使用插入物的方法遭到許多爭議，因為若干證據顯示，於插入物之末端會再造成新沖蝕現象，同時在金屬插入物與管材之間會產生伽凡尼腐蝕。使用塑膠插入物，在插入物與管材間若密接不良，更會造成濃度差電池而加速腐蝕。
3. 避免砂石進入冷凝管，以防止砂石對管材之磨耗。
4. 加入硫酸亞鐵離子保持在約 1ppm 之濃度，可增加銅合金冷凝管材料抗沖蝕之能力。
5. 在水室中加裝陰極防蝕系統，但由於電流分佈之限制，故僅能保護距入口端 6 英吋以內之管材。
6. 假使產生沖蝕是由於砂石之存在而引起，而砂石又無法去除時，則必須更換材料為耐沖蝕性更好的材料，如鈦管或不鏽鋼管。

二、實 驗

2.1 管子材質分析

- (一) 送驗材料照相後，剖開、觀察管材內壁沖蝕流線，並以立體顯微鏡觀察沖蝕情形。
- (二) 分光分析儀及原子吸收光譜儀用以分析送驗材料成份，以確定材質中是否含有足量之鐵元素，藉以增加管材之耐蝕性能。
- (三) 鐵成份必須在材料中均勻分佈，對材質方有較優之耐蝕性，電子束顯微分析儀用以分析材料

中之鐵元素分佈情形。

(四) 掃描式電子顯微鏡用以觀察冷凝管內壁，以研究管材內壁之破壞形態。

(五) 顯微硬度計用以量測管材硬度，以比較砂石及管材硬度之差別。

2.2 電化學實驗用以了解腐蝕機構

(一) 求取管材電位對時間之改變，以了解管材表面性質之改變情形。

(二) 利用恆電位儀，由 -1200mV (SEC) 以每秒 1 毫伏特往陽極方向掃描，至 $+400\text{mV}$ (SEC) 才停止，畫出材料之極化曲線。

(三) 利用恆電位儀，施以材料—電位 $\Delta\phi$ ，由材料腐蝕電位減 $\Delta\phi$ 往上掃描至腐蝕電位加 $\Delta\phi$ ，量測電流對電位改變，可求出電阻值，稱為極化電阻，由極化電阻值可以了解腐蝕速率之大小。

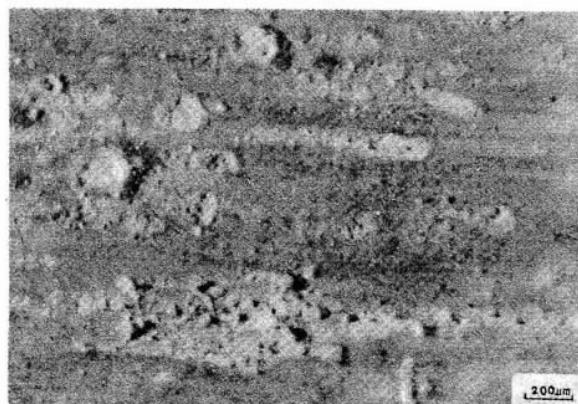
(四) 加 1 ppm 硫酸亞鐵於海水中，而測量極化電阻值，可研究加入之硫酸亞鐵對管材耐蝕性能之影響。

(五) 將 90—10 銅鎳合金置於 2 升海水中，加入 0.15g $Na_2S \cdot 9H_2O$ 及 0.1g $Fe_2SO_4 \cdot 7H_2O$ 後，再以恆電位儀做出 90—10 銅鎳合金之極化圖，可求得硫離子對此材料之影響及亞鐵離子對受硫離子污染之海水中的 90—10 銅鎳合金之影響。

(六) 將 90—10 銅鎳合金置於 2 升海水中加入 0.15g $Na_2S \cdot 9H_2O$ ，利用恆電位儀分別將電位固定在 $-0.2V$ 、 $-0.4V$ 、 $-0.6V$ 、 $-0.7V$ 、 $-0.8V$ 及 $-1.0V$ (S.C.E) 一小時後，取出試片，以二次蒸餾水清除殘留之硫污染海水，使試片自然乾燥，然後以掃描式電子顯微鏡附加 ELAX (電壓 15KV) 分析試片表面之硫含量。

三、實驗結果與討論

- 3.1 以立體顯微鏡對管材內壁放大觀察，如照片 1，可清楚的見到許多小孔沿流線方向生長，由於在每一條流線刻痕上皆有許多小孔，Danek⁽¹¹⁾ 及 Jones⁽¹²⁾ 亦認為銅—鎳合金產生沖蝕現象，為銅鎳合金之保護膜破壞造成耐蝕力下降而加速材料之損壞。



照片 1 以立體顯微鏡對管材內壁放大觀察而得之結構

3.2 成份分析

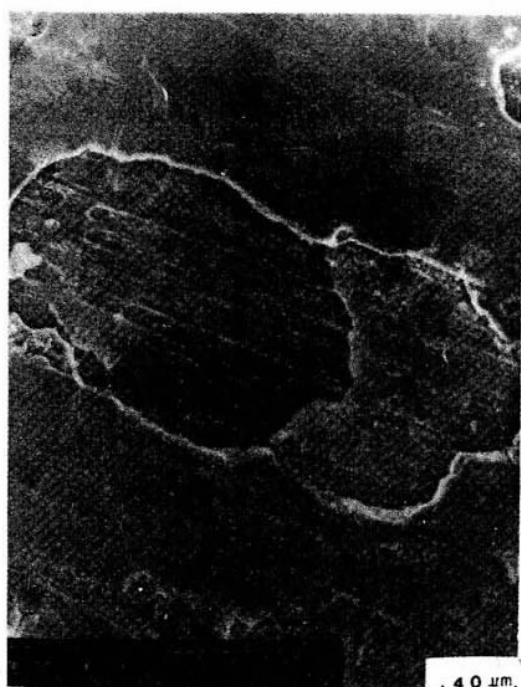
1. 以分光分析儀分析材料成份，由於銅鎳合金中加入少量之鐵時，鐵元素之存在可增加腐蝕產生物 Cu_2O 之電阻，故可減少腐蝕速率⁽¹³⁾，且形成 γ 態 FeOOH 保護膜，故可做為陰極抑制劑⁽¹⁴⁾，又可增加耐沖蝕性^(15, 16)，分析之結果如下：

元 素	銅	鎳	鐵	錳	鉻
百分比	87.9	10.4	1.2	0.47	0.017

此鐵元素所佔比例與 Syrett⁽¹³⁾之建議相近。

2. 以電子束顯微元素分析 (EPMA)，可見鐵元素之分佈相當均勻，可知當材質受腐蝕時，其鐵元素可以在材料表面上均勻釋出，增加抗腐蝕性。

3.3 由照片 2，可見到管內壁之沖蝕微觀現象，氧化層剝落，並且在水流方向可看到明顯之線條痕跡，照片 3 為管內壁（經 5 vol% 鹽酸，1 vol% 硫酸及 94 vol% 水）清洗 5 秒後之微觀，照片 2 顯示氧化層，破壞後再度腐蝕產生之氧化層又再進一步遭遇沖蝕之顯微表面，由此二張相片，可清楚的了解管材遭遇沖蝕現象，其氧化層破壞，形成之反覆現象，此現象乃造成了管材內壁損壞之原因。



照片 2



照片 3

照片 2、3 冷凝管壁內蝕孔，此為掃描式電子顯微鏡所觀察照片

3.4 砂石分析

由冷凝管內取出之砂石，由 X 光繞射分析

得其成份主要為石英，其硬度 1000 Kg/mm^2 ，而冷凝管之硬度為 168.5 Kg/mm^2 ，摩氏係數分別為 7 和 4，可知砂石在冷凝管中移動時會造成管材之磨損。

3.5 電化學實驗

- (一) 將 90~10 銅鎳合金置於靜止海水槽，其電位對時間改變情形如圖 1，參考 Pourbaix 圖⁽¹⁷⁾，此電位正位於 Cu^+ 之處，即以 Cu_2O 形式存在，由此可知此材質於海水中可產生 Cu_2O 之氧化保護層，因而增加了此銅鎳合金在海水中之耐蝕力。
- (二) 圖 2 為 90~10 銅鎳合金置於海水中及海水中通空氣之極化曲線，可明顯看出陽極極化曲線無明顯改變，即銅本身陽極之反應不變，而在海水通空氣之陰極極化曲線中之電流密度比無通空氣者增大約十倍，可知陰極反應及此材料之

腐蝕速率控制於氧氣還原之擴散電流密度。為了求得較準確之陽極反應曲線，必須除去海水中之氧氣作用；在海水中通氮氣除氧一小時後，再掃描極化曲線，由此圖亦可以求得當以陰極防蝕法改變 90~10 銅鎳合金之電位時之腐蝕速率。

- (三) 以鋁犧牲陽極（面積 2 cm^2 ）置於如圖 3 之裝置中，量取 90~10 銅鎳合金管內之電位變化，圖 4 為鋁犧牲陽極與 150cm 長銅鎳合金偶合 30 分鐘後量得之電位對距離關係，可知只有在管材前端一小部份之電位有較明顯的降低，另外為鋁犧牲陽極與銅鎳合金管偶合 48 小時之後量得之電位對距離關係圖，可知犧牲陽極對整根管

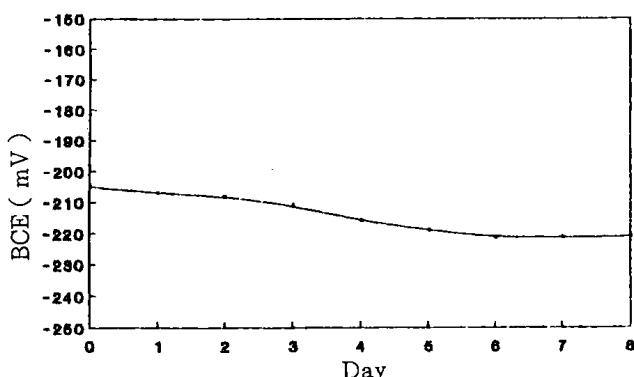


圖 1 Potential/time curve for Cu/Ni alloy in still water

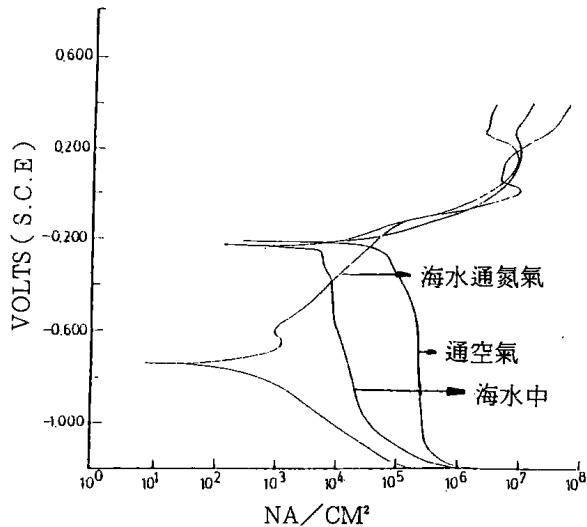


圖 2 90~10 銅鎳合金於海水中之極化曲線

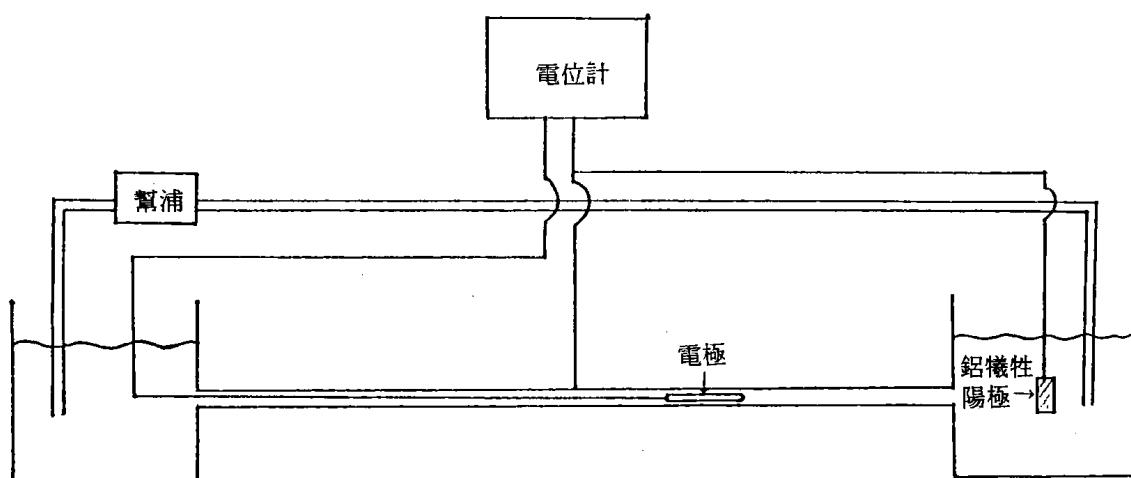


圖 3 鋁犧牲陽極與 90~10 銅鎳合金管偶合之實驗裝置

90-10 銅鎳合金冷凝管腐蝕與沖蝕研究

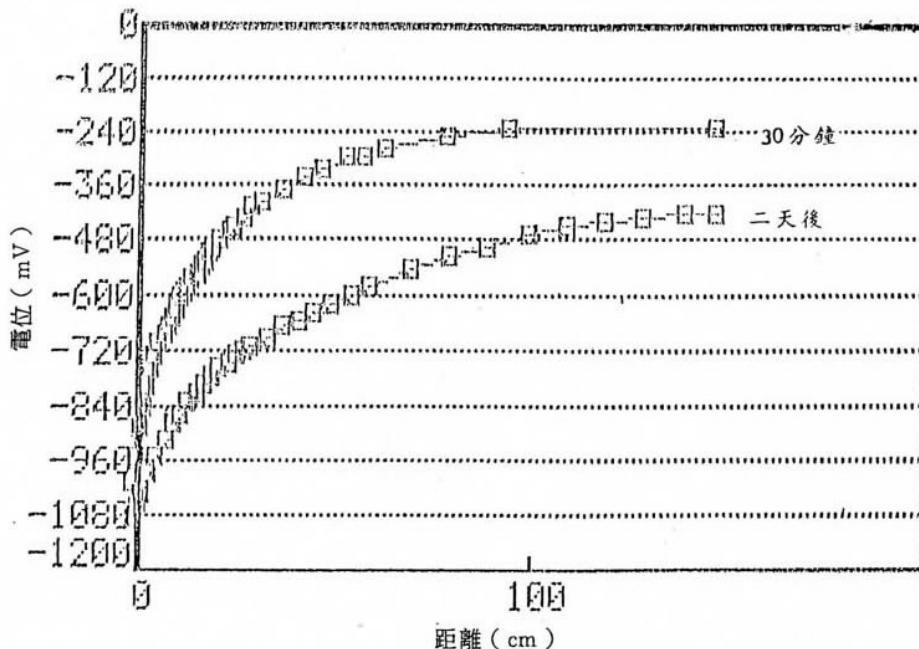


圖 4 鋁犧牲陽極與 90-10 銅鎳合金管偶合後之管內電位變化圖

材之內壁均有保護作用，此係因管內壁受到保護後產生氫的還原反應，使海水中產生碳酸鈣沈澱在銅鎳合金表面⁽¹⁸⁾，因而減少了犧牲陽極之電流消耗，故電流可流至並保護較遠之管內壁，電位及電流隨距離之改變⁽¹⁹⁾可依下列式子表示： $E_r = E_a e^{-ax}$ ， $I_r = I_a e^{-ax}$ ，而其中之 a 又與管子之洩漏電阻成反比，因此當碳酸鹽沈積出來時，洩漏電阻增加，a 值相對減小，因此會得一較平滑之 E_r 曲線，如圖 4 中之兩天後之曲線。

(四)加入硫酸亞鐵之效應可由極化電阻測量得知，圖 5 示出加入硫酸亞鐵可增加銅鎳合金之極化電阻，因而減緩銅鎳合金於海水中之腐蝕速率。照片 4 示出掃描式電子顯微鏡觀察加 1ppm 硫酸亞鐵於海水中，再以 45 度角流過 2.8 米/秒沖擊後之試片，其左下半部為以絕緣包覆之處，照片 5 為照片 4 在同部位，以掃描式電子顯微鏡附屬之電子束顯微分析所測出之鐵元素分佈，可確定含硫酸亞鐵之海水沖擊銅鎳合金，則鐵可吸收附在合金表面而增加材料之耐蝕力，以定量分析亦示出沖擊部位之鐵成份五倍於絕緣膠包覆之處，由此可知硫酸亞鐵加入於海水中，可使鐵吸附於管材表面，而加強管材之耐蝕力。

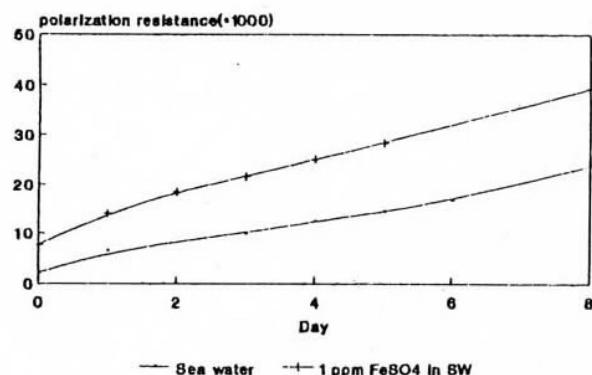
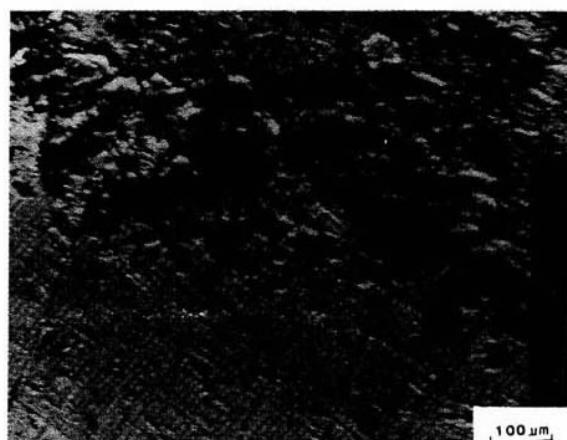
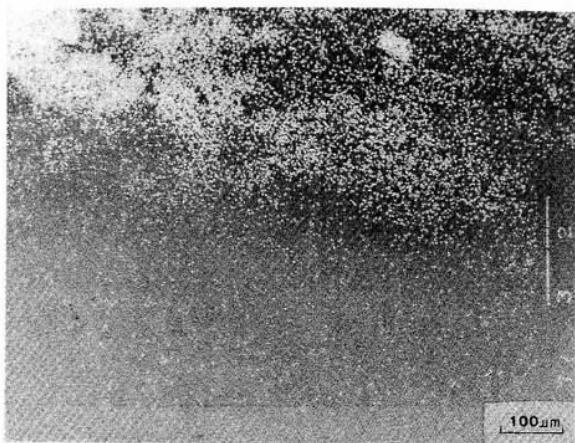


圖 5 Polarization resistance/time curve for Cu/Ni alloy in sea water system



照片 4 1ppm FeSO4 之海水，流速 2.8m/sec 沖擊 (45°) 8 天 (SEM)



照片 5 1ppm FeSO_4 之海水，流速 2.8m/sec 沖擊 (45°) 8天 (EPMA)

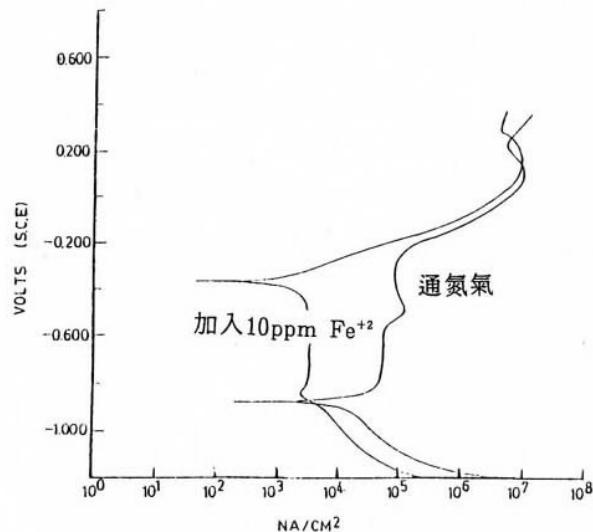


圖 6 90-10 銅鎳合金置於硫污染 (10 ppm S^2) 之海水之極化曲線

(五)研究硫離子對銅鎳合金在海水中之腐蝕行為影響，於 2 升通氮海水中加入 $0.15\text{g Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (10 ppm S^2)，利用恆電位儀由 -1.2V (S.C.E) 掃描至 $+0.4\text{V}$ (S.C.E)，如圖 6，比較圖 2，可知位於海水腐蝕電位時，含 10 ppm 硫離子之腐蝕速率高於不含硫離子者 10 倍以上，因此在硫污染之海水中，即使以陰極防蝕法將電位降至約 -900mv (S.C.E) 也無法使腐蝕速率降低。實驗中加入 FeSO_4 於受硫污染之海水中研究 Cu-Ni 合金之腐蝕行為，加 10ppm Fe^{++} 及 10ppm S^2 於海水中，利用恆電位儀所得之極化圖與可知加 Fe^{++} 於 S^2 污染之海水中，可使 S^2 之作用減小，原因是二價鐵離子與硫離子反應成 FeS 沉澱，而去除了硫離子對 Cu 合金之不良作用。

(六)將 90-10 銅鎳合金置於 2 升海水中，加入 $0.15\text{g Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ，使用恆電位儀，分別將材料固定於各不同電位上一小時，取出試片，以蒸餾水除去試片上殘留之含硫海水，乾燥後，以掃描式電子顯微鏡附加之 EDAX 分析試片上之硫含量，如圖 7，可知 90-10 銅鎳合金電位介於 -0.4V (S.C.E) 和 -0.8V (S.C.E) 之間時，表面上皆會產生 $\text{Cu}_2\text{S}^{(20)}$ ，因此要用陰極防蝕法保護此材料時，必須避免這段區域。

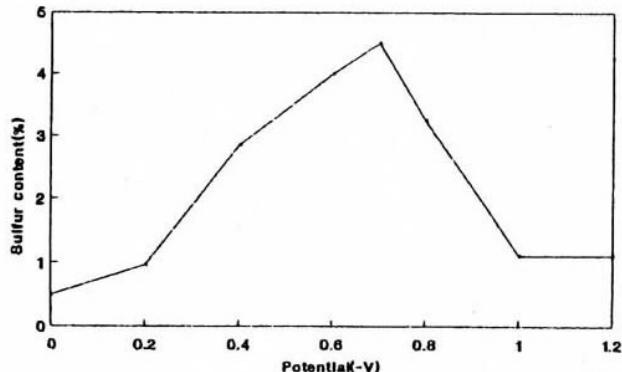


圖 7 試片上硫含量和電位的關係

1. 材料化學成份分析結果顯示，此銅鎳合金含有 1.2% 分佈均勻之鐵元素，具有耐沖蝕能力。
2. 由立體顯微鏡及掃描式電子顯微鏡之表面觀察，可知冷凝管管材之沖蝕現象為砂石之沖刷與海水之腐蝕造成。
3. 銅鎳合金冷凝管可藉在冷卻海水中添加硫酸亞鐵以增加其抗蝕力。
4. 添加硫酸亞鐵抑制劑可減少硫污染海水對銅鎳合金之腐蝕。
5. 於硫污染環境下之銅鎳合金，若以陰極防蝕保護時，其電位必須小於 -1.0V (S.C.E) 或保持於約 -200mV (S.C.E) 處。

四、結論與建議

90-10 銅鎳合金冷凝管腐蝕與沖蝕研究

參考資料

- (1)Joseph F. Bosich "Corrosion Prevention for Practicing Engineers" P.78 (1970)
- (2)R.N. Parkins. "Corrosion Processes" P.176 (1982).
- (3)Ulick R. Evans " An Instroduction to Metallic Corrosion" 3rd Edition , P.128 (1981).
- (4)Uhlig "Corrosion and Corrosion Control" P. 333 (1971).
- (5)B.C. Syrett and R.L. Coit "Cause and Prevention of Power Plant Condenser Tube Failure" , Material Performance, Vol.2 Feb. P.44 (1983).
- (6)Metal Handbook Vol. 10 "Failure Analysis & Prevention" P.551.
- (7)Barry C. Syrett "Erosion Corrosion of Cu-Ni Alloys in Sea Water and Aqueous Environments" Corrosion Vol.32, 32, No.6, June 1976 P. 250.
- (8)Barry C. Syrett (" Erosion Corrosion of Cu-Ni Alloys in Sea Water and Aqueous Environments" Corrosion Vol.32, 32, No.6, June 1976 P.250.)
- (9)H.R. Copos Vol. 16 1960 P.86.
- (10)Herbert H. Uhlig "Corrosion and Corrison Control" P.387 (1971).
- (11)G.J. Danek Naval Engineers Journal Vol. 78 P. 763 (1966).
- (12)R.N. Parkins "Corrosion Process" P.180 (1982).
- (13)J.M. Popplewell, R. J. Hart & J.A. Ford " Corrosion Science" Vol.13 P.295 (1975).
- (14)R.F. North and M.J. Pryor "Corrosion Science" Vol. 9 P.509 (1969).
- (15)W.C. Stewart and F.L. Laque "Corrosion" Vol. 8 P.259 (1952).
- (16)H.R. Copson "Corrosion" Vol. 16 P.86 (1960).
- (17)K.D. Efird "Potential-Ph Diagram for 90-10 and 70-30 Cu-Ni in Sea Water" Corrosion Vol. 31, No.3, March 1975 P.82.
- (18)J.H. Morgan "Cathodic Protection" Leonard Hill 1959 P.170.
- (19)R.A. Gummow and J.R. Mayers "Corrosion Mitigation by Cathodic Protection" NACE. 1986 P7:13.