

電化學腐蝕診斷技術及其應用

施建志* 論述

Electrochemical corrosion surveillance and its application

Chien Chih Shih

摘 要

電力、石油、石化、化學等各種工業的生產運輸設備常因腐蝕而產生停工修護，設備更換，流程無法改善，生產力降低，甚至保險損失等問題。傳統的腐蝕監偵測技術因無法提供及時的腐蝕情況，使得操作人員無法利用監偵測技術採取行動解決腐蝕問題，以致傳統的腐蝕偵測技術只能告訴操作人員在某一段時期材料腐蝕了多少，這一個訊息似乎對改善以上所提的問題沒有多大幫助。

現代的腐蝕診斷技術利用電化學監偵測技術，能立即提供腐蝕速度、形態的功能，使得現場操作人員能夠結合腐蝕訊息和其他操作訊號（如溫度等），即時診斷設備及流程的腐蝕狀況，採取適當措施，以解決上述問題，大大提高了腐蝕偵測技術的應用價值。本文主要在闡述腐蝕診斷和腐蝕監偵測的關係和差異以及如何利用電化學腐蝕診斷技術解決上述的問題。

ABSTRACT

Corrosion can cause unexpected shutdown, equipment repair, low production efficiency and insurance problem. Conventional corrosion monitoring technology provide corrosion information of material only after a period of time. Corrosion and maintenance personal benefits very little from using such a technology. On recent years there has been a quite revolution in corrosion monitoring technology. Advanced electrochemical technology based on a. c impedance and electrochemical noise provides real time corrosion rate and type, which can combine with operational parameters, to give operators a usual tool to control corrosion and evaluate corrosion production. The purpose of this paper is to provide a review of this advanced technology and its typical applications.

*工業技術研究院工業材料研究所

一、前言

在大部份的生產流程設備中爲了控制其操作因素，反應速度等。我們必須能夠監測以及控制一因素和壓力、溫度、流速等。能夠控制這些因素，工廠的流程才能有效掌握。但對於生產設備的材料而言，腐蝕狀況是一個難以控制的流程。若此一腐蝕流程在設計、製程、操作時沒有預先擬定好防治方法，則會因其難以控制的特性常造成以下的問題：

1. 無法預期的停工，
2. 設備更換及維修損失，
3. 生產流程因腐蝕問題而無法改善，
4. 爲避免腐蝕的問題而降低生產效率或選用不必要的昂貴材料，因而降低生產力及增加成本，
5. 因腐蝕問題過於頻繁而產生保險費用升高，甚至不能投保的現象。

另外，目前環保意識高漲，土地取得成本昂貴，勞工不足等問題造成原來已到達期限的工廠必須再設法延長其壽命。爲了延長舊有工廠的壽命，其中一個最重要的問題就是材料的腐蝕問題。理論上，材料依原先設計條件都有其一定容許的腐蝕速度及腐蝕容量，每一年容許“使用”一部份的腐蝕容量。到了設計壽命時，腐蝕容量剩餘值，若操作環境仍依原來設計操作時，在原本的腐蝕速度下進行，材料則只能容許少許年的使用。但如果操作及維修人員有一套現場腐蝕診斷系統，便有機會將腐蝕速度降到比原設計者低，可增加工廠的使用限。這將在後面敘述。

在討論這些問題的解決之前，我們先了解一般工廠流程設備的腐蝕防治策略。

傳統上腐蝕防治設計包含材料和塗裝的

選擇，化學添加劑、腐蝕抑制劑的運用以及操作參數的選定。然而對工廠設計而言，工廠的可靠度、運用度(Availability)以及如何減少不預期停工是其首項要務。因此，往往材料的選擇和防蝕控制便會變得很保守。如此無可避免的會造成能源或材料的浪費。例如，電廠中爲了避免全廠的露點腐蝕(Dew Point Corrosion)一般都將燃燒廢氣的溫度訂在廢氣的(Dew Point)以上 $5\sim 15^{\circ}\text{C}$ ，如此一來就可確保煙道排放系統不致遭到腐蝕，但如此一來卻會使熱效率降低。其實在後面的例子中，我們可以看到是可將排放溫度降低，同時又可以保證材料不會腐蝕。工廠操作中有穩態(Steady State)和暫態(Transient State)操作階段，在試車及停車階段操作，環境是處暫態，而一般正常生產則在穩態階段中。一般材料設計都是以穩態操作環境爲依據，所以若材料設計正當，則材料在穩態操作下便不會有腐蝕或會在容許的速度下進行，但是在暫態階段時則腐蝕環境改變，常常會造成比穩態下更惡劣的腐蝕環境，有時腐蝕速度會比穩態下快過100倍以上。當然在一般狀況下，操作或裝置人員會將狀況控制在穩態中進行，因此不會有過快的腐蝕產生，也不會有不預期停工。但是有時因操作人員疏忽或流程設計上忽略了某些部份的控制，如此一來工廠便有可能會產生不預期停工。

由於材料防蝕設計，一般都是依據舊有經驗流程而來，若使用者欲改變設計流程往往會使操作狀態趨向上述的腐蝕暫態階段，因此會造成無法解決的腐蝕問題，以致無法改變設計流程或造成停工頻率及維護成本提高。

最後在工廠的壽命方面，由上述可知腐蝕通常是在暫態中進行，材料壽命大都決於

工廠操作在腐蝕暫態下的時間長短。設法減少腐蝕暫態時間，則可延長工廠材料壽命。

由上面的敘述，我們可知傳統的防蝕設計策略就是依據累積的舊有的經驗，採用一定的安全考量因素而來。所以，工廠只能操作在舊有經驗的範圍內(Window)，超出此一範圍則無法保證全廠的可靠性。另一方面，由於其保守特性的設計考量，不可避免的會造成資源的浪費。因此我們欲解上述的問題及達到延長壽命的目的，則需要一個可以即時精密的反應現場腐蝕狀況的監測技術以便了解腐蝕速度、種類和操作因素之間的關係，以便控制腐蝕，改善流程，提高效率以延長材料的壽命。

二、傳統的監偵測技術及其限制

(1)重量損失試片(Weight Loss Coupon)可以說是廣泛使用的腐蝕監偵測技術。其用法如下：放在現場一段時間後測其重量改變，用此推測此一時間的腐蝕速度。用此方式我們可測量材料的平均均勻腐蝕速度。甚至用特殊設計試片，來測量局部腐蝕的情況。但由於此一技術只能告訴我們某段期間的累積腐蝕損失，無法用來連接操作因素和腐蝕狀況。

(2)電阻片：即時的腐蝕偵測技術（如：Electrical Resistance Probe）在1940年左右開始被使用。其原理是根據試片的電阻會隨截面表面積因腐蝕作用減少而增加而來。此技術廣泛的使用在石油及天然氣工業中，主要是用來評估腐蝕抑制劑的效果。然而此一技術無法偵測到局部腐蝕如孔蝕、間隙腐蝕、應力腐蝕、沖蝕或銲道腐蝕；且其表面導電性被外在因素干擾時，也會失去其效應。

(3)電化學極化電阻(Polarisation Resistance Method)或 Linear Polarisation Resistance Method, LPRM)常使用在導電性良好的溶液中，如海水和水系統。此技術的原理為施加試片一個電流差(ΔI)或電位差(ΔE)後，測量反應的電流(ΔI)或電位(ΔE)。

由 ΔE 和 ΔI 可求得極化電阻(Polarisation Resistance, R_p)，再由以正的公式求得腐蝕速度

$$C. R = B/R_p \dots\dots\dots (1)$$

C. R. = 腐蝕速度

B = 定值

$$R_p = \Delta E / \Delta I$$

此一技術的好處是它可提供一即時腐蝕速度。和 ER 比較起來，它不會受到溫度變化的影響。但是 LPRM 的缺點是只能用在良導電性環境中，且無法測得局部腐。

(4)另外一種腐蝕偵測技術則不直接測量材料的腐蝕速度。而是間接測量其他操作因素，再由已知的關係求得腐蝕速度。例如在水蒸汽循環系統中（如鍋爐用水系統），腐蝕的監偵測是由水質分析來進行。一般而言，若是在經驗範圍，這些監偵測技術是可以提供腐蝕訊息；但如果在經驗範圍外或局部腐蝕是造成問題的主要因素時，此技術即受到限制。

三、電化學監偵技術

新一代的電化學監偵測技術則在15年前左右開始在實驗室中被使用⁽¹⁾。其中交流阻抗(AC impedance)可用來更準確的測量腐蝕速度。AC impedance 比 LPRM 具有的優點是它可以被用在低導電性的環境中測量腐蝕速度，這點對於薄膜狀態下的腐蝕環境（如

Condensate 或 Dew Point Corrosion) 來講是非常重要的。其原理乃施加試片一個交流電位訊號，然後測量回應的交流電流訊號，經過信號處理之後，我們可用一個如圖 1 的極圖來顯示測試結果。若腐蝕反應是處於 Charge transfer process 的控制下時，其特性圖型為一個在第一相區的半圓，而此半圓的半徑 R_{ct} 相似於 LPRM 中的 R_p 值。運用公式(一)我們同樣可以測得其腐蝕速度，AC impedance 之所以可以用在低導電性環境，主要是它可以將溶液電阻, R_s , 和 R_p 區分出來，在圖 1 中我們可看 R_s 的大小。而 LPRM 則無法區分，其 R_p 是 R_s 和 R_{ct} 之合，若 R_s 遠大 R_{ct} 時，則 R_p 不能用來代表腐蝕阻抗。

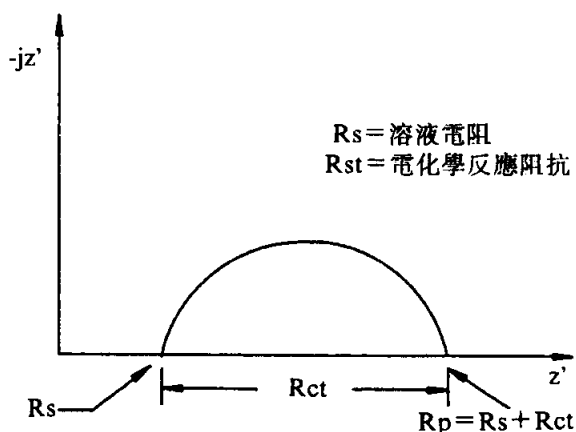


圖 1 典型交流阻抗測試極圖

雖然 AC impedance 要比前述幾種技術進步，但它仍然無法測得局部腐蝕。

局部腐蝕如孔蝕、間隙腐蝕、應力腐蝕、疲勞腐蝕以及沉積物下腐蝕(Under Deposit Corrosion)則只能用電化學噪訊(Electrochemical Noise)測得⁽²⁻⁴⁾。電化學噪訊的基本原理就是同時測量電化學電位噪訊(Electrochemical Potential Noise)和電化學

電流噪訊(Electrochemical Current Noise)然後用此噪訊的大小、特性走向，來判斷腐蝕種類以及速度。這技術最重要的特色是對於腐蝕環境的改變非常敏感，因此，可以用來偵測瞬間腐蝕環境的改變。

四、腐蝕診斷技術(corrosion surveillance)

腐蝕診斷技術和監偵測技術重要差別在於腐蝕監偵測只告訴我們我們材料腐蝕多少，而腐蝕診斷技術則能預防腐蝕的發生。為什麼腐蝕診斷技術能預防腐蝕呢？主要是它能偵測到腐蝕的發生，也就是不需要等到材料已經腐蝕了一段相當的時間後才能測得（這是一般的監偵系統）。因此，我們可在材料發生腐蝕之前就採取措施防治。

基本上，AC impedance 和 Electrochemical noise 已經形成腐蝕診斷的基本架構，因為用這技術我們可以很快的偵測各種腐蝕形態和速度。但其它因素，如探頭的設計，擺設位置，偵測設備的選定，軟體配合和監偵測得的訊號的解析及應用都影響到腐蝕診斷的成功與否。

發展腐蝕診斷技術最成功的應是英國曼徹斯特的 Capcis Ltd。早在1980年代初即開始應用電化學技術於電廠的露點腐蝕監偵測，第一個計劃為期 6 年，共花費新台幣 5 千萬元。此項由英國能源部，電力公司(CE-GB)、ESSO 等支持的計劃使得現場腐蝕診斷變得可行。此一電化學技術後來發展為 MUSYC 系統(Multi Corrosion Monitor 見圖 2 用在工廠現場及實驗室進行腐蝕診斷及研究。在 MUSYC 系統中多種電化學技術同時被使用，以便找出腐蝕特性、速度、種類和訊號。這訊號再用來結合程序參數以便找出特定操作方式和腐蝕發生之間的關連。

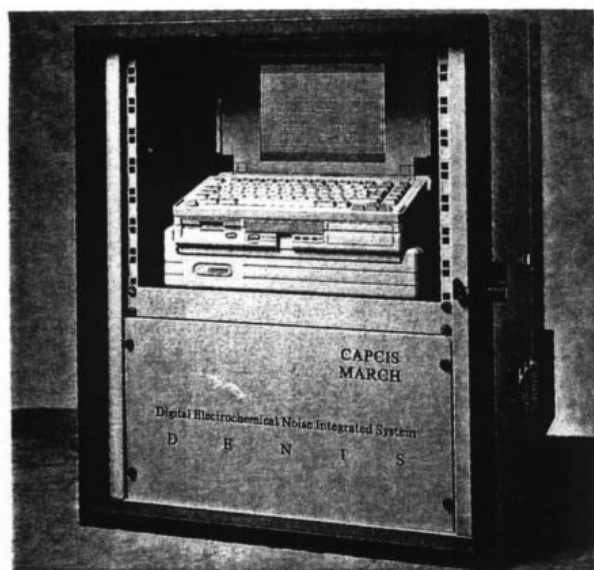


圖 2 多功能電化學監偵測設備

這系統主要有以下四種功能

1. 現場腐蝕調查

用來找出造成腐蝕的原因，同時用在材料選用，設備設計及系統操作最適化應用。

2. 材料評估

在實際環境中做材料評估要比實驗室中更接近真正腐蝕狀況。同時因為可容許多類

試片進行，一次可測試多種材料。

3. 具有連續性的腐蝕診斷以及驗證防蝕設計的效用。

4. 當設備到達設計年限，即時監偵測可以保證關鍵性設備不超其安全的操作年限，使得工廠得以延後退休。

五、實際案例

下面以幾個實際應用來說腐蝕診斷技術的優點及在電廠材料保固的應用。電廠中的應用包括三大系統，即燃燒系統，排煙控制系統及冷卻水系統（如圖3）

1. 解決不預期停工問題

排煙脫硫腐蝕問題(FGD)⁽⁵⁾

美國中西部某一電廠發現其濕式洗滌器後的排氣煙道不鏽鋼316L材料在運轉僅半年後就有非常嚴重的孔蝕問題，經過為期1年的現場腐蝕診斷後發現316L不鏽鋼的孔蝕問題發生在一個狹窄的溫度範圍內(51.7-58°C)，見圖4。他們使用了如下面述及的腐蝕診斷技術：腐蝕偵測系統使用一個

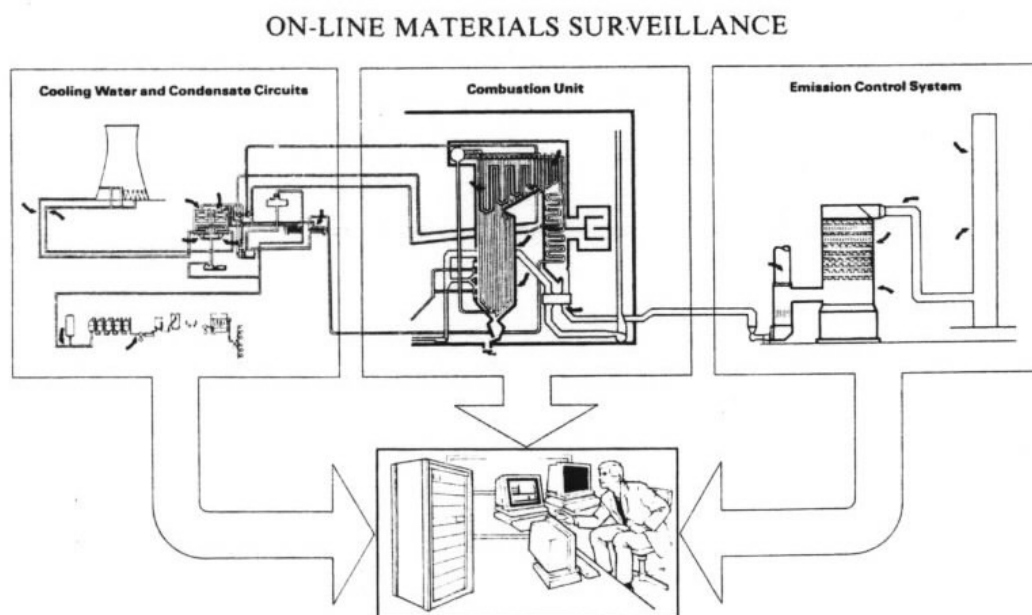


圖 3 電化學監偵技術在電廠中的應用

重量損失探頭及一個多功能電化學偵測探頭，這兩個探頭的材料表面溫度都可控制。電化學探頭在此是用來測定瞬間腐蝕速度的變化，而重量損失探頭則用來核對電化學探頭的訊號（圖5），圖6及圖7顯示安裝現場的情形。

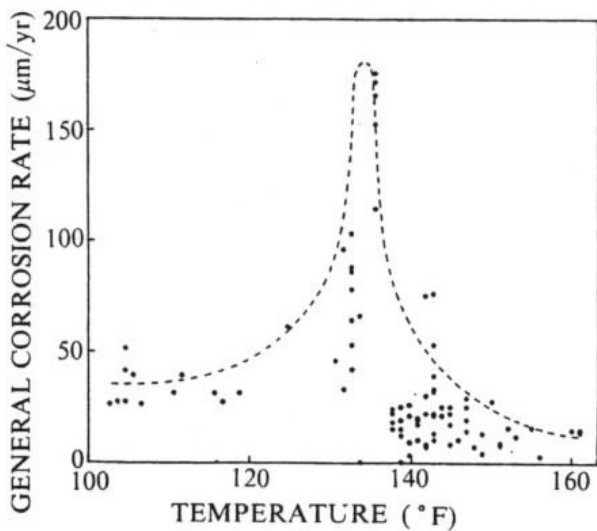


圖4 腐蝕速度和材料表面溫度關係圖

用腐蝕監偵技術，他們發現316 L 不鏽鋼在上述此溫度範圍中的腐蝕速度高達 4 mm/yr。在此溫度範圍之上，因材料表面缺乏凝結水，而不會腐蝕；另外在溫度範圍之下，則因有大量的水凝結，而使水溶液腐蝕性大為降低，材料也不會腐蝕。

從此研究可發現如果現場操作可以有效避免此溫度範圍，就可避免此孔蝕問題的發

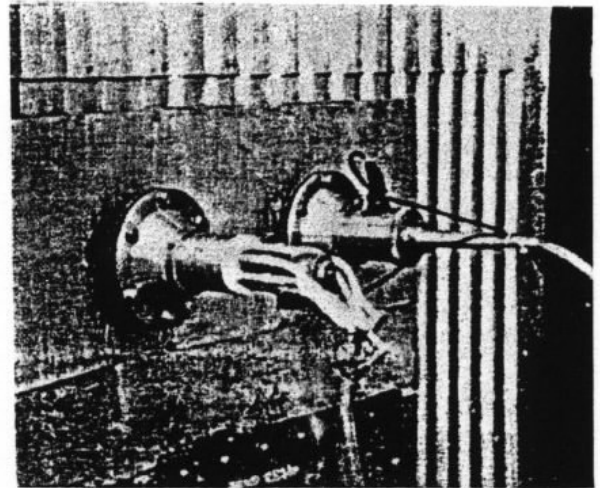


圖6 探頭按裝情形（煙道外）

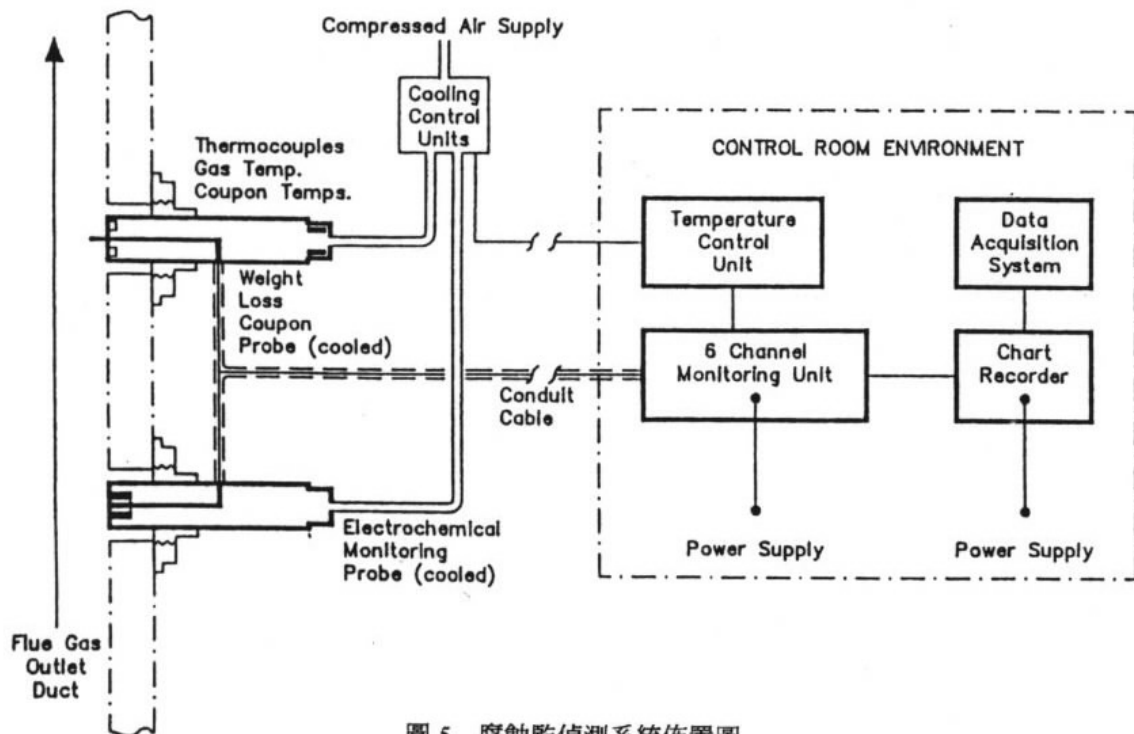


圖5 腐蝕監偵測系統佈置圖

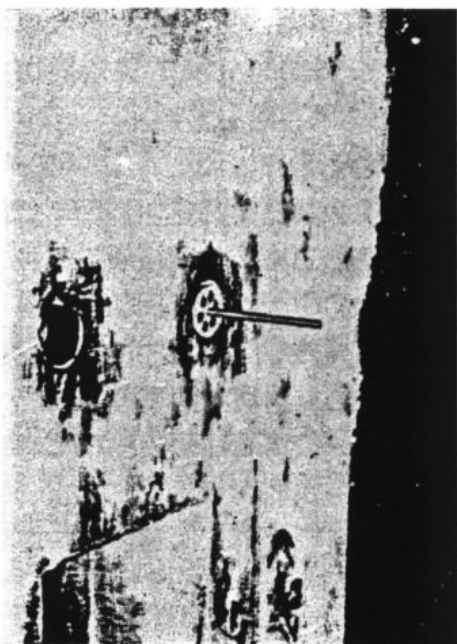


圖 7 探頭按裝情形（煙道內）

生。由這點我們可以了解如何運用電化學腐蝕診斷技術來找出一個便宜的實際防蝕措施。相反的，此問題用傳統防蝕方法來做，可能的方案則為使用更高級的材料，如此一來和腐蝕診斷技術所採用方案一比較，就顯得成本太高。此一案例，詳細內容可見美國 EPRI RP1871-14。

2. 避免使用昂貴的材料

電廠煙囪內襯材料選擇⁽⁶⁾

美國的第安那州的匹茲堡火力發電廠的 510 MW 燃煤火力發電機組為了避免因煙囪及煙道的碳鋼腐蝕而造成 FGD 的停機，考慮以塗裝或外加高合金鋼來保護碳鋼。依估計需要投資參佰貳拾萬美元。但經使用 MUSYC 現場診斷系統後找出鍋爐負載，硫成份，廢熱氣比率和腐蝕之間的關係，而他們可以避免將煙道系統操作在腐蝕狀況，如此一來他們便不必要加裝塗裝或高合金鋼，也因此節省參佰貳拾萬美元的投資。（詳見 EPR1 RP1871-17 December 1990 Gene-

ration)

3. 減少設備腐蝕的損失

FGD 熱交換管的材料孔蝕⁽⁷⁾

美國 Gulf 電力公司火力發電廠 FGD 系統的熱交換器所使用的 Inconel 625 材料在 2 年後發生奇怪的腐蝕問題。這熱交換器如圖 8 所示。部份 Inconel 625 熱交換管發生了孔蝕，而且孔蝕大多在熱交換器壁的管子部位，或是深埋在管束內部的管子。經過一年的腐蝕診斷研究之後，發現溫度在 215-220°F 下，管子的孔蝕速度最大，而造成此孔蝕主要原因是熱交換管的清洗方法不當。一般情形下熱交換器為了避免因飛灰附著在表面造成熱交換效率降低，大部分會在一段時間後，用蒸氣吹灰及水噴洗管束。但由於噴水系統設計不佳，噴口時間控制不佳，使得局部位置飛灰無法清除。這附著在表面的飛灰吸收凝結的酸，而造成一高度腐

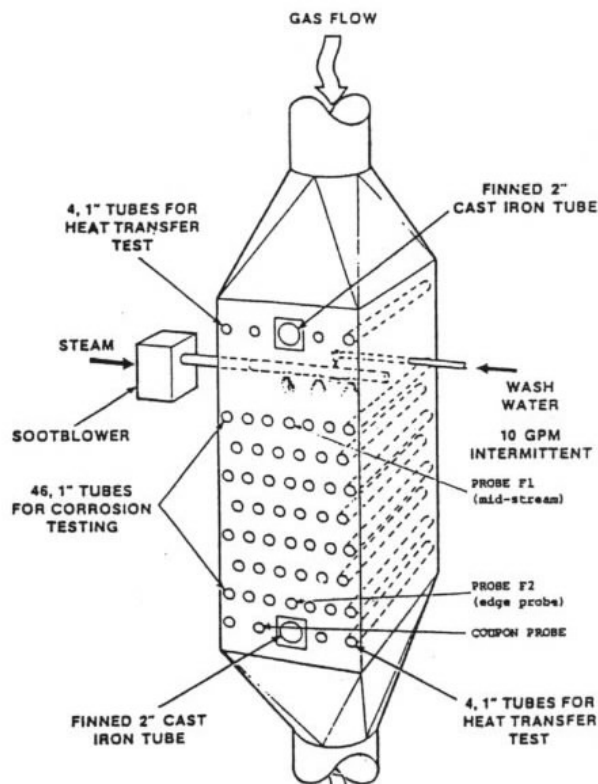


圖 8 循環式再熱器示意圖

蝕的環境，使得像 Inconel 625這種耐蝕的高合金一樣造成孔蝕。使用電化學腐蝕診斷技術研究後，即能很輕易的找出由改變清洗系統的設計來避免材料腐蝕的方法。運用電化學腐蝕診斷技術，人們可以用很低的費用來節省可觀的更換管材費用。

4. 幫助改善流程

火力電廠的高溫腐蝕監偵測⁽⁸⁾

由於環保要求，提高設備容量或使用不同於原設計的燃料常會使原本不會造成腐蝕的設備產生新的腐蝕問題。例如加裝低 NO_x 燃燒設備於現有鍋爐以達到環保要求會促進 Membrane Wall Oxidation，或使用含高氮量燃料則會促進沿晶破損。傳統的防蝕方法是改裝昂貴的高合金鋼。用此方法另外還需要停爐以便抽換爐管，另一種方法是控制燃燒條件避免材料進入腐蝕區。這種方式若成功則可避免材料投資及停爐換管。但若此一方式能成功則我們必須要能夠了解各種燃燒環境和材料破損之間的關係。上面所提的 MUSYC 電廠高溫系統，最近已經試用在 CEGB 和 WESTINGHOUSE 系統中。初步結果顯示此一診斷技術亦可以用來監偵高溫氧化及腐蝕問題。若高溫氧化及腐蝕問題，可以監偵測的話，對焚化爐材料的選用，新燃燒術發展都會相當大的助益。

5. 能源效率的提高

傳統火力發電廠為了避免煙道系統的低溫腐蝕（露點）問題，常把煙氣排放溫度控制在硫酸露點（大約為105°C）以上10-20°C（大約在135°C），使硫酸沒有機會凝結下來，如此就可避免材料的腐蝕。但經研究之後⁽⁹⁾發現腐蝕並不是溫度一低於露點就開始腐蝕，真正造成腐蝕的溫度大約在65°C以下。所以，實際上，我們可以將煙氣排放溫度調低20°C左右，仍不會有腐蝕問題。據估

計若排放溫度調低20°C，整廠熱效率可提高1%，對一個2000MW的發電廠而言，一年可節省200萬英鎊的燃料。

6. 工廠壽命的延長

有許多工廠雖已達到退休年齡，但由於種種的因素使得工廠必須繼續使用下去。為了延長工廠的壽命，除了要評估其設備剩餘使用壽命外，另外一個重要的工作，就是要工廠重要組件的材料腐蝕速度愈小愈好。前面已經提過，一般腐蝕都是發生在暫態操作階段，所以如果我們利用線上(On line)腐蝕監偵設備，使系統隨時在低腐蝕區中進行，則工廠的使用年限可以有效增加。

六、結 論

傳統的防蝕措施都是利用經驗法則來判斷防蝕策略，如此一來會採用較不經濟的方法。電化學腐蝕診斷技術則可提供及時(real time)腐蝕速度及訊號。將此一腐蝕訊號和現場操作訊號結合則可助我們判斷操作方式對腐蝕的影響，採用經濟的防蝕措施，延長工廠壽命及確保工業安全。

參考文獻

- (1) K. Hladky, L. M. Callow, J. L. Dawson and J. A. Richardson, in, 187 Event of the European Federation of Chemical Engineers', Sep. 1977 Pub. by Society of Chemical Industries
- (2) C. C SHIH, PhD Thesis UMIST, 1989
- (3) K. Hladky and J. L. Dawson, Corrosion Science, 22, 231 (1982)
- (4) D. A. Eden, A. N Rothwell and J. L Dawson paper 444, Corrosion, 91
- (5) EPRI CS 5734 Apr. 1988; EPRI, Palo Alto, CA
- (6) EPRI "First Use" Pub. RP1871-17 Dec 1990
- (7) EPRI CS-5776 Apr 1988, EPRI, Palo Alto, CA
- (8) G. A. Whitlow, W. Y. Mok, W. M. Cox, P. J. Gallagher, S. Y. Lee and P. Elliott, paper No. 254, Corrosion '91.