

電解海水用鎳基 C-276 合金之侵蝕研究

李日輝* · 邱善得* 譯

Study on The Etching Damage of Alloy C-276 in Sea Water Electrolizer

Jih-Hui Li, San-Der Chyou

摘 要

鎳基 C-276 材料用於電廠海水電解設備之陰極板，經長期使用發現有損壞情形。本研究旨在探討各種可能導致損壞之原因，俾提供極板整修之依據。首先進行實驗室模擬放電試驗，以探究短路是否為電極損壞之原因。此外亦進行陰極定電位試驗，以探討氫氣釋放對電極損壞之影響。現場及模擬之試樣，以下列各種方式進行分析：以高溫萃取定氫法分析氫含量、以 XRD 分析材料之相變態及晶格變化、以 ESCA 作材料表面分析。重要之結果如下：

1. 由模擬試驗推測陰極板穿孔是短路放電所致。
2. 表面之侵蝕現象，可能是因電極長期受到初生態氫對鎳、鉻及鉬之氧化物產生還原性溶解之化學作用，及氫氣泡對電極產生之機械侵蝕作用。

ABSTRACT

Nickel based alloy was used as the cathodic electrode in the facility of sea water eletrolysis in power plant, some corrosive phenomena were found after two-year operation. An arcing test was conducted in the laboratory to simulate the field phenomena. A test performed under a cathodic potential was also used to study the effect of the release of hydrogen on this phenomenon. The samples of field and laboratory were investigated by the following techniques: SEM, XRD; ESCA etc. Some conclusions can be drawn as the following:

- (1) The perforation of the electrode is most probably caused by an arcing between the cathode and its neighboring anode.
- (2) The etching phenomena of the electrode can be explained by the chemical effect

*台灣電力公司電力綜合研究所

Power Research Institute, Taiwan Power Company

of hydrogen reduction, and the mechanical effect of hydrogen bubble on the electrode.

Key words: nickel based alloy, sea water electrolysis, electric arcing, cavitation erosion.

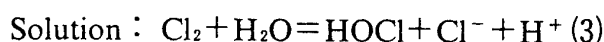
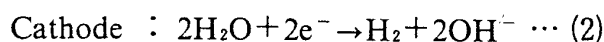
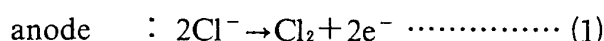
一、前言

國內火力及核能發電廠之汽輪機低壓排汽，皆以海水熱交換器將蒸汽冷凝成純水後再反覆使用。海水中所含大量動物性或植物性海生物，則可能附著在熱交換器之管路上，一方面可能引起堵塞而降低熱傳導效率，另一方面則可能引起熱交換管材之腐蝕，而影響發電之品質。爲了避免上述問題之發生，國內火力發電廠皆採用加注氯氣、或電解海水產生次氯酸鈉 (NaOCl)，來抑制海生物在熱交換器管路之附生；由於電解海水之方式效果極佳，且基於環保與長期成本之考量，國內各電廠已陸續改採電解海水方式。本公司電廠所採用的海水電解設備，依電極型式，可分爲三種，第一種採用網狀陽極，平板狀陰極；第二種爲雙極式 (bipolar)，即同一片極板，通電感應後，一半成爲陰極，一半爲陽極，第三種型式爲同心軸式，陽極爲一圓軸，陰極則爲一圓管環繞陽極，此三種海水電解設備，以第一種之極板間距最小 (1.17mm)，電解效率最高，採用的電廠也最多，而以大林電廠於民國 73 年 5 月正式運轉爲最早。該項設備在大林電廠的長期運轉下，發現陰極會產生沉澱物堆積現象，其中有部分即使藉酸洗仍無法清除，有些陰極因此發生變形⁽¹⁾；並且有穿孔現象。

二、文獻參考

電解海水時，陽極產生氯氣，陰極產生

氫氣，此氯氣進一步與溶液反應生成次氯酸根，反應式如下⁽²⁾：



此次氯酸根即可以抑制海生物附生，保護管路材料。電解海水時，除了上述產生氯氣及氫氣之主反應外，亦會發生氫氧化鎂及氫氧化鈣之副反應⁽²⁾，降低電解效率，並且這些鈣鎂的氫氧化物會在陰極沈積，堵塞海水於電極間之通路，減少了海水流量⁽²⁾，導致此局部因散熱不良而發生陰極板彎曲⁽¹⁾，尤有甚者，有些陰極有穿孔現象；另外，對於設備運轉下，陰極材料表面生成許多的氫氣，雖然早期的文獻報導鎳基材料是很好的抗氫脆材料⁽³⁾。然而新近有些文獻報導鎳會形成不穩定之氫化物^(4,5)，而有氫脆之現象，並且研究發現，與鎳合金同屬於沃斯田鐵組織之 304 不銹鋼，經過電化學方法充氫後，會引發相變態⁽⁶⁻⁸⁾，雖然其爲不穩定之 ϵ 麻田散鐵，然而卻可造成 5% 之晶格變化⁽⁶⁾，造成脆化現象。在海水電解設備中，陰極表面會產生大量氫氣，其中部分爲陰極材料所吸收，鎳基材料長期處於如此情況下，其是否吸收大量氫氣，生成氫化物，導致體積膨脹造成材料變形，導致極板短路，亦爲吾人所關注之問題。

三、實驗

本研究主要目的在於探討現場陰極板之

穿孔原因，及陰極板之氫脆行為。實驗工作詳述如下：

極板破損成因探討：在此我們主要是於光學及電子顯微鏡下，觀察其破損情形，並探討其原因。由於陰極板可能為短路燒毀，為了更進一步了解其機構，我們以商用鎳基 C-276 板製成工作電極，以甘汞電極為參考電極，並以直徑 1.5mm 之鎢棒為輔助電極，實驗前將鎢棒前端磨尖，控制電位在 -3V(SCE) 下，以鎢棒碰觸鎳基 C-276 金屬表面，以模擬放電，實驗裝置是以兩片壓克力板及一段壓克力管組合而成，而以固定螺絲使上下壓克力片將壓克力管迫緊，管片接合處嵌有 O 型環，鎳基 C-276 板平鋪於底部，鎢棒固定於上壓克力片，垂直接觸鎳基 C-276 板，如圖 1，因此當兩極因短路放電，而導致距離變大時，我們可以調緊固定螺絲，而使兩極在同一位置持續放電，因而得到一個連續受放電侵蝕之陰極表面蝕孔。

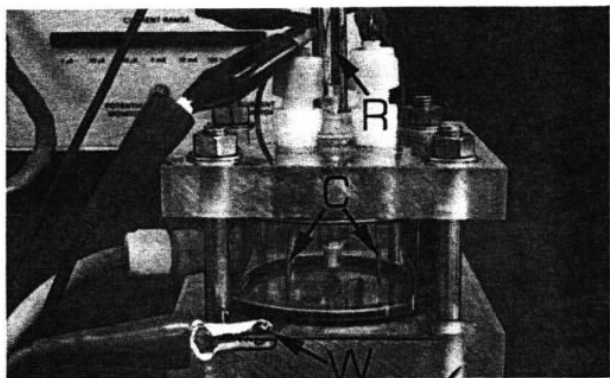


圖 1 短路放電模擬實驗裝置

氫脆研究：此部份研究使用商用之鎳基 C-276 材料，如表 1，實驗工作包括 a. 定電位充氫試驗 b. 氫含量分析 c. X-Ray 相分析。

定電位試驗：

將 15x25 mm 之試片兩面均研磨至 600

表 1 使用材料 C-276 化學成份

成份	Ni	Cr	Mo	Fe	W
wt%	56.9	15.38	15.95	5.98	3.49

成份	Co	Mn	Si	P	S
wt%	1.79	0.46	0.04	0.005	0.002

號，連接銅線後，以止洩帶及保護膠將接點加以保護，再於人工海水中以 EG&G 363 控制電位在相對於飽和甘汞電極 (SCE)-1.2 V 或 -2V 下試驗，試驗完畢取出試片立即進行 X-ray 相分析，或保存於液態氮，以備進一步分析氫含量。

氫含量分析：

本實驗採用高溫真空萃取定氫法⁽⁹⁾。將充氫試片自液態氮中取出後，迅速以絲瓜布清洗表面，並以丙酮清洗、烘乾，再置入上述裝置中，首先抽真空至 2×10^{-3} torr，然後將試片加熱至 650°C 保持 20 min 以趕出氫氣，氫氣以水銀萃取收集，完全隔絕於空間內鑲有鈮—銀 30 合金管之一端，而與其餘之空間形成一壓力之平衡，並顯示一讀值於刻度上，當加熱鈮—銀合金管至 300°C 時，此管僅允許氫氣通過而完全逸去，此時於刻度上得到一個新讀值，由此壓力差即可計算得氫氣量，其度量單位為 cc/100g 金屬。

X-Ray 相分析：

使用 SIEMENS D500 型 X 光儀，操作條件為：銅靶，電壓 40KV，電流 30mA，掃描角度 10~90°，每 0.5 秒移動 0.02°。將試片自定電位試驗裝置取出，迅速置於載物台進行分析，以取得其繞射強度。並分析其波峰之強度，及角相對應之 D 值。

四、結 果

現場件損壞原因探討：

圖 2 為發生穿孔及蝕孔之陰極板照片，圖 2 中每一個亮點，均是一侵蝕孔，我們發現所有的蝕孔均發生在陽極網交叉位置涵蓋下，其他不在網下之區域則未見任何蝕孔。圖 3 則為前述陰極板之蝕孔電子顯微鏡照片。圖 3a 為蝕孔之全貌。圖 3b、c 均為圖 3a 之放大，其相關位置如圖 3a 上所標示，圖 3b 顯示蝕孔內有波浪狀痕跡，圖 c 則顯示一連串小蝕孔，蝕孔間亦有一些波浪狀痕跡。在同一片陰極板上，我們亦觀察到一些晶界侵蝕現象，晶粒內亦有許多小侵蝕孔，如圖 4，圖 4a 為在陽極網交叉位置對應下之侵蝕照片，圖中左側箭號所指，即為晶界及晶粒內侵蝕孔，在圖 4a 中亦發現有類蝕凹渦侵蝕 (Cavitation Erosion)⁽¹⁰⁾ 的現象，如圖中右側箭頭所指之區域，圖 4b 則為不在陽極網對應下的晶界侵蝕及微小蝕孔，所不同於圖 4a 者，為後者受侵蝕較輕微表面顯得較平坦。圖 5 為前述陰極板之橫截面電子顯微鏡照片，圖中箭號所指之微小隆起，像是內部氣體所引起。

在模擬短路放電時，由於鎢棒每一次靠近陰極板造成短路之位置不盡相同，而得到如圖 6a 之蝕孔，圖中顯示蝕孔由許多小侵蝕孔所形成，進一步將其邊緣局部放大，如圖 6b，發現其每一個小蝕孔底部均平滑且

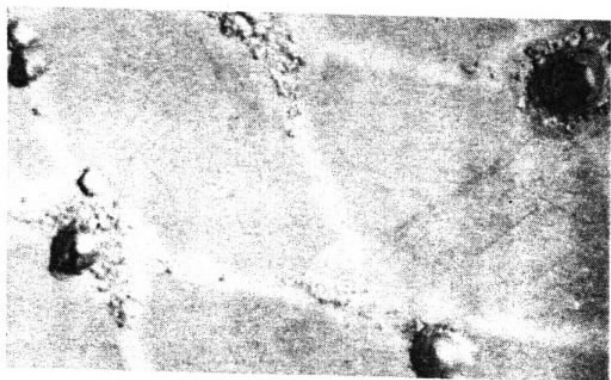
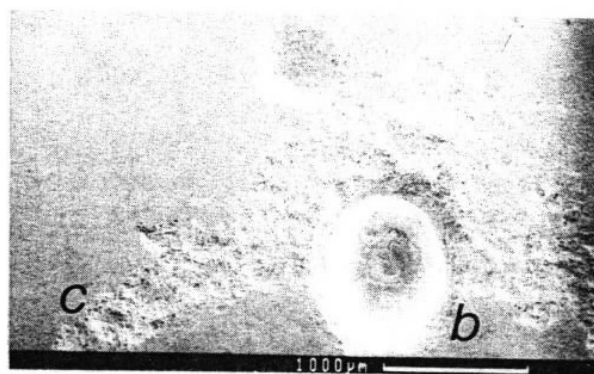


圖 2 陰極板蝕孔立體顯微鏡照片

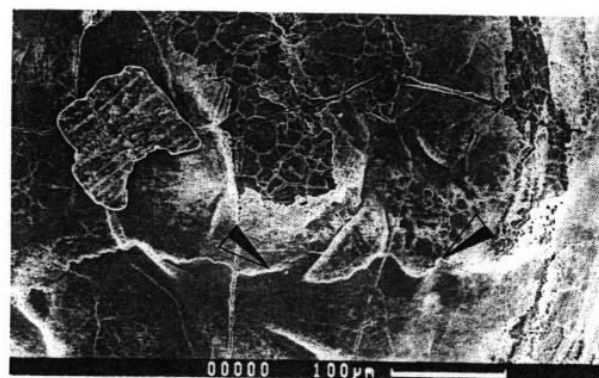
淺，邊緣亦為波浪狀，如箭頭所指。此一侵蝕情形和圖 3a 所示完全一致。

電化學及氫脆研究：

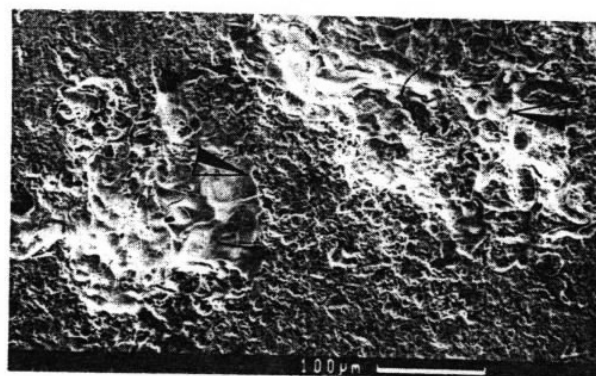
圖 7 為定電位充氫試片，不同電位下其氫含量與時間之關係。值得注意的是，即便是上述高含氫量的試片，其橫截面並無發現任何裂縫，將 -2V 下充氫 688 小時後之試



(a)

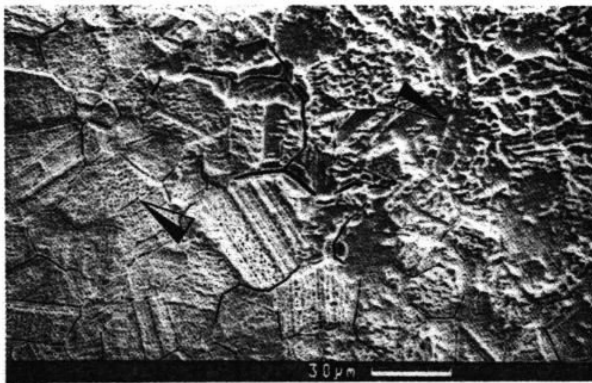


(b)

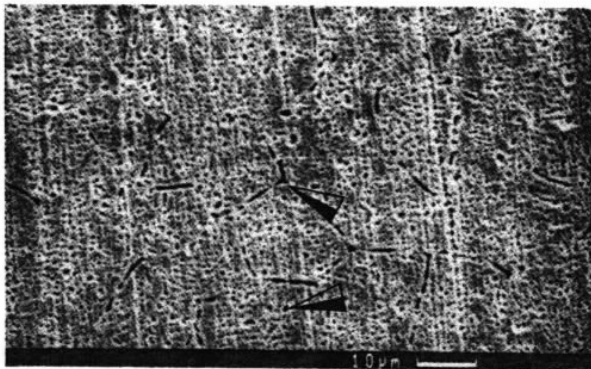


(c)

圖 3 陰極板蝕孔電子顯微鏡照片
(b) (c) 為 (a) 之放大

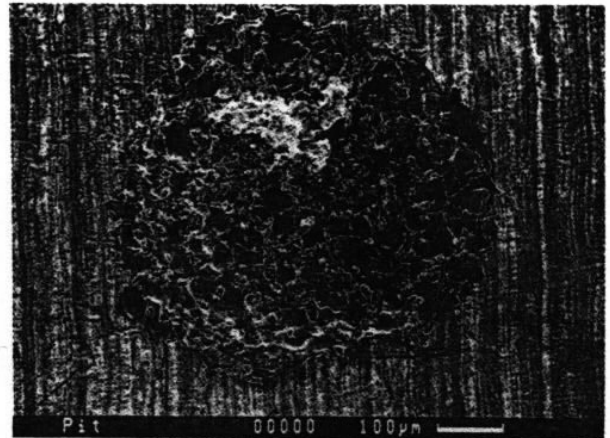


(a)

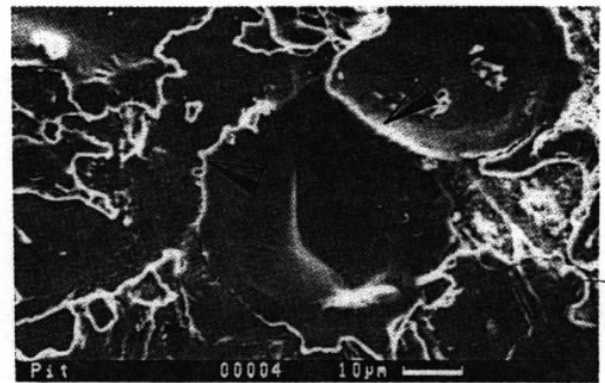


(b)

圖 4 陰極板表面受侵蝕之電子顯微鏡照片
(a) 陽極網交叉之對應區域
(b) (a) 以外區域



(a)



(b)

圖 6 短路放電後，陰極板電子顯微鏡照片
(a) 放電蝕孔全貌 (b) (a) 之放大

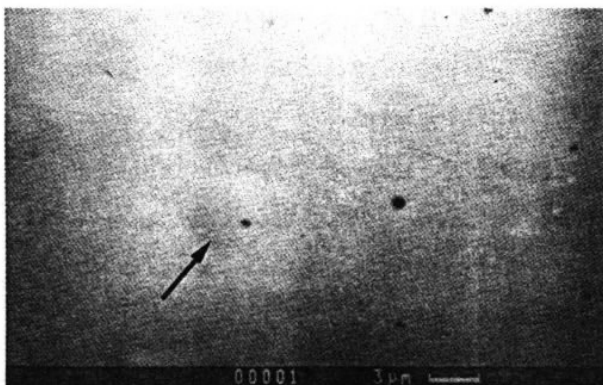


圖 5 陰極板截面電子顯微鏡照片

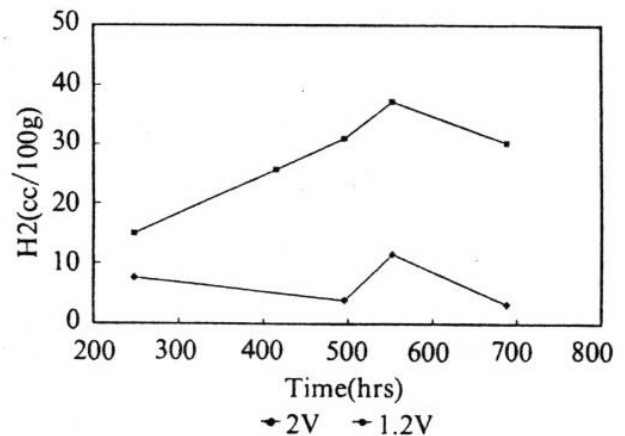


圖 7 不同時間、電位下，試片充氫後之氫含量

片以 X-ray 進行相分析，如圖 8 所示，並未發現新的波峰或者波峰之偏移，進一步將這些波峰之晶格距離及強度加以數據化示於

表 2 (參考 304 不銹鋼及 Ni-Cr-Co-Mo 合金之 JCPD 卡)，表 2 顯示充氫後其晶格

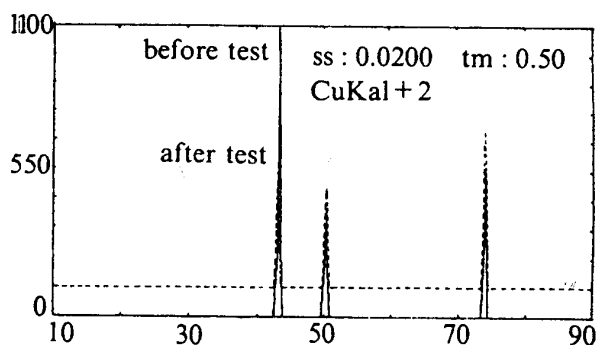


圖 8 陰極定電位充氫前後，試片 X-ray 繞射圖

表 2 試片充氫處理前後 X-ray 繞射強度(I) 及 D 值

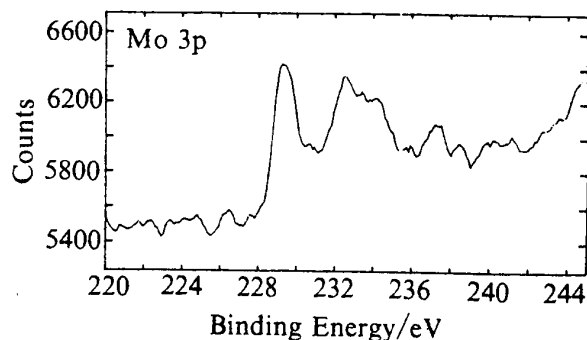
	(111)		(200)		(220)	
	D	I	D	I	D	I
充氫前	2.0834	1099	1.8068	413	1.2762	577
充氫後	2.0864	509	1.8086	338	1.2780	553

距離 (D 值) 變化約 0.1%。不過從此三個波峰之相對強度，可以看出，充氫量高者，其在 74.27° 之波峰相對地提高；繞射強度成為最高。在陰極定電位下陰極表面所產生之沈積物，經 X-ray 分析，其主要成分為氫氧化鎂及少量的鈣鎂碳酸鹽。定電位試驗前後之試片以 ESCA 分析其化學結合能，圖 9 即顯示試驗前後鉬元素之結合能偏移情形。比較此兩圖發現高氧化態之能譜強度降低，而低氧化態之能譜強度增加之，顯示部分鉬的氧化物有被還原現象。

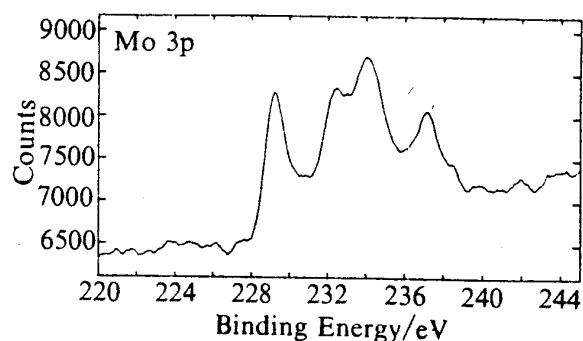
五、討 論

極板穿孔原因探討：

圖 2 為發生穿孔之陰極板照片，其所有大大小小的蝕孔，均發生於陽極網交叉之對



(a) 試驗前



(b) 試驗後

圖 9 陰極定電位試驗前後鉬元素之結合能譜

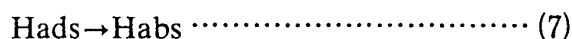
應位置。為了了解其成因，我們將其電子顯微鏡照片，如圖 3，與短路放電後，陰極板之蝕孔照片進行比較。結果發現此二種試片其蝕孔均有如下之共同特徵：1. 每一蝕孔內面均為平滑曲面，形狀既寬且淺。2. 蝕孔邊緣有波浪狀特徵。何以有此兩種特徵，可以短路放電的模式，加以說明如下：當短路放電發生時，金屬被局部電弧熔成液態，液態金屬再以此點為中心向外飛濺，因此此類蝕孔淺且表面平滑，並且由於熔融金屬向外飛濺，因而形成波浪狀痕跡。由以上的証據，以及蝕孔均發生於陽極網交叉部位之對應位置，我們相信如圖 2 之陰極板蝕孔，很可能是因短路而造成。

氫氣引發之相關問題探討：

海水電解設備中，陰極板表面會產生大

量初生態的氫，此初生態的氫有一部分可能被金屬吸附，並且進一步加以吸收，在材料內部形成氫氣，然而此初生態的氫，其大部分會合成氫氣而離開材料表面⁽¹¹⁾。

上述的反應如下：



因此，在這裡氫氣引發了兩個問題，一是被鎳基 C-276 吸收的氫氣會不會造成此一材料的氫脆？一是大量的氫氣離開金屬表面，加上系統內海水約 1m/sec 的流量，是否造成對材料的衝蝕 (Erosion)？

根據實驗室進行的定電位試驗，我們發現於 -2V(SCE) 電位下，保持 688 小時，材料內部的氫氣達到 30.27 cc/100g 之氫氣（約 30ppm）。依據 F. G. Jones, R. D. Pehlke 之研究⁽¹²⁾，氫在純鎳中之溶解度，在 734°C 為 6.69ppm 於 1221°C 為 12.53ppm，而低溫時其溶解度則更低。則本研究中材料部吸收過多的氫，應該會發生相變化，甚至導致裂縫產生，然而我們將此一材料切取橫切面觀察，並未看到任何裂縫，並且，X 光分析也並未看到其發生如 304L 之相變化⁽⁶⁻⁸⁾，倒是各個繞射波峰的強度均減少，而以 (220) 面變化最少，此可能由於面心立方材料，其 (110) 面堆積緊密，氫氣無法插入所致，而 (100) (111) 面則仍有容許氫氣插入之空間，因而造成 X 光繞射光譜，其相對強度有所改變。由現場提供之陰極板材料的橫切面電子顯微鏡照片，我們發現如圖 7c 的隆起。我們知道氫氣在材料內部，可以存在於晶界或析出物附近，也可以形成氣孔 (Pore)⁽¹³⁾，本研究之鎳基材料，其內部形成

氣孔 (Pore)，正是因為吸收過多的氫。

在圖 4a 中我們發現類似渦凹侵蝕 (Cavitation Erosion) 現象，首先我們以 R. W. Henke⁽¹⁴⁾ 所提出的渦凹侵蝕模式加以說明如下：當材料處於擾動之溶液中，因局部之真空導致在材料表面產生氣泡，氣泡在此真空下瞬間膨脹而爆破。當此氣泡爆破時，會產生極大的力量而侵蝕材料表面。此一破壞模式特別容易發生在溶液流速高而不穩定的情況下，例如抽水邦浦的翼片之損壞，經常是屬於此一型式之破壞。此爆破力經計算⁽¹⁴⁾ 可高達 60,000 磅/英吋平方，此一力量足以對材料造成塑性破壞。本研究之陰極板表面不斷有大量氫氣產生並離開，然其流速僅為 1M/sec，較一般抽水邦浦中之流速為低，因此推測其渦凹侵蝕可能較輕微。因此吾人相信除了渦凹侵蝕外，本陰極板可能還受到其它機械或化學型式之作用。

圖 4a、b 為現場陰極板表面之侵蝕情形，圖中顯示許多圓形小孔，並且在靠近陽極網交叉之對應位置侵蝕較嚴重。由於此位置是氫氣產生較迅速之區域，因此吾人推測氫氣產生之多寡應與侵蝕有密切之關係，茲就氫氣產生可能導致之機械與化學作用討論如下：由陰極定電位試驗前後試片之 ESCA 分析結果知，鎳鉻鉬等之保護性氧化膜，長期曝露在此還原性氫氣中，可能完全被還原而失去其保護性，導致材料之腐蝕。再者大量初生態的氫原子結合為氫氣時，其體積膨脹對材料表面產生一機械作用力，此亦可能剝離材料表面之原子。

六、結 論

- (1) 定電位試驗，陰極所產生之沈積物，經 X-ray 分析為氫氧化鎂及少量的鈣鎂碳酸鹽。

(2)陰極材料充氫688小時至氫含量30.27 cc/100g 仍不會發生相變化，金相亦未發現氫氣造成之裂縫或起泡等現象，顯示此陰極不易受氫氣影響。

(3)陰極板之穿孔，是由於短路造成電弧放電所致。

參考資料

(1)李麗珍，77年度火力及核能電廠化學聯合營運會議專題報告 p16。

(2)葉江榮，台電工程月刊，第433期 p75，73年9月。

(3)Mars G. Fontana "Corrosion Engineering" Third Edition P150.

(4)J. Zakroczymski, Z. S. Smialowska and M. Smialowski, Corrosion, vol. 39, 207 (1983).

(5)M. L. Holzworth and M. R. Louthan, Corrosion, vol. 24, 110 (1968).

(6)A. Szummer and A. Janko, Corrosion, vol.

35, 461 (1979).

(7)M. L. Holzworth, Corrosion, vol. 25, 107 (1969).

(8)R. B. Leonard, Corrosion, vol. 25, 222 (1969).

(9)S. L. I. Chen, J. S. Wu and C. L. Ho, Chinese Journal of Materials Science, vol. 22, 79 (1990).

(10)Lothar Engel, Hermann Klingele "An Atlas of Metal Damage" P199.

(11)S. L. I. Chen, M. Marting-Madrid and J. A. Charles Metals Technology Vo. 1. 10, P464 (1983).

(12)F. G. Jones and R. D. Pehlke, Metallurgical Transaction, Vol. 2, 2655 (1971).

(13)Lothar Engel, Hermann Klingele "An Atlas of Metal Damage" P122.

(14)Mars G. Fontana "Corrosion Engineering" Third Edition P105.