

NH₃ 冷凝器鋁熱交換管件的腐蝕行為研究

吳美惠^{1,*}、王惠森²

The Study of Corrosion Behavior of Aluminum Heat Exchange Tubes in a NH₃ Condenser

Mei-Hui Wu^{1,*} and Huei-Sen Wang²

摘 要

本研究為一設備破損案例分析，主要是針對煤化學場 NH₃ 冷凝器之鋁熱交換管的腐蝕破管行為提出探討。為了解其腐蝕發生的途徑、起因和機構，本研究利用 SEM 觀察蝕破管材之外側、內側及剖面等表面結構，以及利用 EDS 分析腐蝕生成物的化學成分。利用分光分析儀 (Spark) 及感應耦合電漿原子激發光譜分析儀 (ICP-AES) 分析熱交換管管材的化學成分和冷卻水的水質，以了解在材質選用上是否有誤和冷卻水之水質是否產生變異。利用動電位極化曲線試驗 (Potentiodynamic polarization test)，以評估冷卻水中之抑制劑是否仍具有抑制腐蝕之效應。此鋁熱交換管之破損經分析研究可歸因於，該殼管式冷凝器之器殼及端板（材質為碳鋼）腐蝕所產生的鐵銹，沉積在鋁熱交換管上，導致鋁熱交換管發生間隙腐蝕 (Crevice Corrosion) 或沉積腐蝕 (Deposit corrosion)。此外，冷卻水中的高氯離子含量會助長腐蝕的惡化。

關鍵詞：鋁熱交換管；間隙腐蝕；沉積腐蝕。

ABSTRACT

This case study was performed to shed light on the corrosion mechanism of aluminum heat exchange tubes of a condenser, used for condensing NH₃ vapor. To understand the corrosion cause and mechanism, many supporting tests were carried out. The corrosion of aluminum heat exchange tubes was observed by using scanning electron microscopy (SEM). The chemical compositions of corrosion products were measured by energy dispersive spectrometer (EDS). Spark and inductively coupled plasma-atomic emission spectroscopy (ICP-AES) were used to clarify whether the proper material was applied. The corrosivity of cooling solution was also evaluated by ICP-AES. Potentiodynamic polarization test was conducted to verify whether the inhibitors added in the cooling solution work or not. The damage of the heat exchange tubes can be attributed to the deposition of rust originating from the corroded shell and bottom plate of the condenser (made of carbon steel) on the surface of aluminum heat exchange tubes, resulting in the

1 中國鋼鐵公司新材料研究發展處
New Materials Research & Development Department, China Steel Corporation

2 致遠管理學院工業管理學系
Department of Industrial Management, Diwan Collage of Management

* 連絡作者 (TEL:07-802-1111 ext.3270)

occurrence of crevice corrosion or so-called deposit corrosion. In addition, the presence of chloride ion (Cl^-) in the cooling solution has further accelerated the attack to the aluminum heat exchange tubes.

Keywords: Aluminum Heat Exchange Tube; Crevice Corrosion; Deposit Corrosion.

一、前言

煤化學場的 NH_3 冷凝器 (Condenser) 為一殼管式 (Shell-Tubes) 熱交換器，其熱交換管 (Tube) 材質為高純度鋁合金，其器殼 (Shell) 則為碳鋼。此冷凝器的主要功能是回收含有少量 CO_2 、 H_2S 及 HCN 之 NH_3 蒸氣的設備，並使用含有分散劑、腐蝕抑制劑及殺菌劑等之常溫自來水做為冷媒。冷卻水是從冷凝器之頂部進入，流經熱交換管外部，將含有雜質之 NH_3 蒸氣 (由冷凝器之底部進入，流經熱交換管內部) 凝結回收，再經由冷凝器之下端流出。

實際上，此冷凝器於使用上並非很頻繁，通常只有在歲修設備期間，才開啟使用，並於歲修完成後，隨即關閉停止使用。停用期間冷凝器內部之冷卻水，則是藉由自然蒸發的方式，緩慢的降低水位。早期發現部份冷凝器之熱交換管有腐蝕破孔跡象，由於破蝕管件的數量不多，因此採取堵塞的方式來處理破蝕的管件。可是近來發現熱交換管件的腐蝕情況愈加嚴重，經停機檢查後發現，冷凝器之碳鋼器殼內部已遭受嚴重腐蝕，而多數靠近冷凝器下端部位之鋁熱交換管，有腐蝕穿孔現象發生。由於鋁熱交換管腐蝕會造成 NH_3 洩漏，導致現場設備無法正常運轉。因此，本研究將針對此案例來探討該熱交換管件破損的原因，以作為提供改善建議之依據。

二、分析方法

(1) 表面腐蝕型態及管材剖面分析

以掃描電子顯微鏡 (Scanning Electron

Microscopy, SEM) 針對破管材之管外、管內和剖面等表面進行觀察，並且以能量散佈光譜儀 (Energy-dispersive Spectrometer, EDS) 分析腐蝕生成物之組成，以利探討腐蝕發生的途徑、致蝕的原因和腐蝕的機構。

(2) 管材化學成分及冷卻水水質分析

裁剪一段熱交換管，經切割機沿中心線剖開後壓平，去除上、下表面之腐蝕生成物和沉積物，直至顯露出底材，再以鑽頭鑽取約 5 克的金屬削屑，分別以分光分析儀 (Spark) 及感應耦合電漿原子激發光譜分析儀 (Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectroscopy, ICP-AES) 進行材料合金元素分析，以了解在材質選用上是否有誤。此外，亦分別取冷卻水及實驗室自來水，分析及比較其成分，以瞭解冷卻水之水質是否有變異。

(3) 電化學動電位極化曲線測試

同上述之方式取熱交換管底材，製作成電化學腐蝕測試的試片，分別採用冷卻水及實驗室自來水，作為電化學腐蝕試驗的電解液。以 EG&G Model 273 恆電位儀，進行電化學動電位極化曲線測試，並互相比較其結果，以確認冷卻水是否具有抑制腐蝕之效應。測試前 30 分鐘及測試中導入氮氣，以去除電解液中的溶氧。測試時以飽和甘汞電極 (saturated calomel electrode, SCE) 作為參考電極，並以石墨棒作為輔助電極。

三、結果

(1) 表面腐蝕型態及管材剖面分析

圖 1 為現場所拍攝 NH₃ 冷凝器熱交換管之外觀及腐蝕狀況，其腐蝕形態主要為局部腐蝕，大多發生於熱交換管束的下方及熱交換管與端板間的接合面上。圖 2 為圖 1 中熱交換管束之下半部局部放大圖。由圖 2 可見，熱交換器管束之下方處及端板，已遭受嚴重的腐蝕，此二部份之金屬表面均失去光澤，且呈黃褐色。由此腐蝕生成物之外觀，可以初步推斷腐蝕的發生與鐵有關。

將破蝕熱交換管從中心對切成兩半，以及截取破蝕鋁管之剖面，方便觀察熱交換管之腐蝕情形。圖 3 為破蝕鋁管切開後之內壁及外壁照片。其中，圖 3(a) 為鋁熱交換管內壁之外觀照片，其表面只有污垢附著，並無腐蝕現象發生。圖 3(b) ~ 3(d) 為鋁熱交換管外壁之外觀照片，該外壁之表面有沉積物附著，並有嚴重腐蝕現象發生。因此從圖 3 可歸納出，腐蝕的進行是由管外傳遞至管內。圖 4 為蝕破鋁熱交換管橫截面之 SEM 影像，由圖 4 亦可明顯看出，鋁熱交換管外側已有蝕孔，但其內側表面仍舊完整，並無腐蝕現象發生。此現象與圖 3 之觀察相同，再一次證實腐蝕的發生是由管外開始，且其腐蝕型態為孔蝕。

為了瞭解蝕孔的發生原因，分別以 SEM 觀察及 EDS 分析破蝕鋁管表面的腐蝕型態。圖 5 為鋁熱交換管外表面典型的腐蝕形態之 SEM 影像，蝕孔的周圍為厚厚的沉積物所附著。這些沉積物以 EDS 分析之結果如圖 6 所示，沉積物含有 O、Fe、Mg、Al、Si、P、S、Ca 等元素，其中 Al 是來自於底材，Si、P、S 和 Ca 等是來自於冷卻水，而 O 和 Fe 疑為鐵銹組成。

腐蝕現象的發生，除了材料本身耐蝕能力的優劣外，材料直接所接觸到的環境，也是重要的因素之一。因此，造成鋁熱交換管發生腐蝕的原因，可能與鋁熱交換管底材、冷卻水的水質有關。

(2) 管材化學成分及冷卻水水質分析

當使用鋁合金作為熱交換管管材時，由於其內壁直接接觸到含有腐蝕性的氣氛，而外壁則接觸到

含有抑制腐蝕的冷卻水，故於材質的選用上，應選擇耐蝕性較優越的 1000 系鋁合金。由於此冷凝器的製造公司及規格已無法查證，故以 Spark 及 ICP-AES 等分析方法，對熱交換管進行材料化學成分分析，以了解在材質選用上是否有誤。其化學成分分析結果列於表 1，確定材質之規格符合 ASTM E29 1000 系鋁合金之規格^[1]（一併列於表 1 中），顯示該熱交換管的材質符合原始設計之規格。

表 2 為現場所使用的冷卻水及實驗室自來水之水質分析結果，由表 2 可知冷卻水之 pH 值為 7.0，並無偏高（鹼性）或偏低（酸性）的現象。由於鋁合金在 pH 值為 4 ~ 8 的水溶液環境中，其表面氧化膜相當穩定，不容易發生腐蝕^[2-4]，故鋁熱交換管破管之成因，可推測不是冷卻水之 pH 值所導致。

比較實驗室自來水與現場冷卻水之組成，發現現場冷卻水溶液中之氯離子含量偏高（約為 422 ppm）。由於該冷卻水溶液中含有漂白水及殺菌劑（其主要成分為 NaOCl），故冷卻水溶液中之氯離子含量，自然會較自來水中的氯離子含量高出許多。此外，其餘鹽類之含量也都有偏高之現象，這是由於在冷卻水中，同時含有分散劑及腐蝕抑制劑的緣故。

另外，發現冷卻水中有懸浮物存在，於是也針對該懸浮物進行化學成分分析，以瞭解其與腐蝕之關連性，其結果也一併列於表 2 中。從表 2 可得知懸浮物中的 Fe 含量相當高（約為 38.7 wt%），然而冷卻水溶液中的 Fe 含量卻不高，因此懸浮物中 Fe 的來源必另有他處。由於在上述以 EDS 分析破蝕鋁熱交換管外壁表面沉積物的成分時，亦發現沉積物中含有大量的 Fe 元素，故推測造成鋁熱交換管腐蝕的原因，可能與 Fe 有關連。

(3) 電化學動電位極化曲線測試

將破蝕鋁熱交換管材研磨至表面腐蝕生成物完全去除，分別以現場冷卻水（含分散劑、腐蝕抑制劑、殺菌劑）及實驗室自來水，進行電化學動電位極化曲線試驗，其結果以圖 7 表示。由比較兩極化

曲線之腐蝕電流值 (I_{corr}) 可以得知，鋁熱交換管於自來水溶液中 (圖 7 中的實線) 之 I_{corr} 值略高，即其發生腐蝕之速率較快。換句話說，這表示鋁熱交換管於冷卻水環境中，較不容易腐蝕，即冷卻水所添加之腐蝕抑制劑，仍具有抑制腐蝕之效應，但其抑制腐蝕的效果並不佳。

此外，鋁熱交換管於兩種水溶液中皆有鈍化的現象，可降低腐蝕速率。比較兩極化曲線之孔蝕電位值 (E_p) 可以得知，鋁熱交換管在冷卻水溶液中之 E_p 值稍微偏低，此表示管在冷卻水溶液中之孔蝕發生機率稍微偏高。此現象可能是因為冷卻水溶液中的氯離子含量偏高的緣故 (見表 2)。由於氯離子是誘發金屬孔蝕的重要離子之一^[5, 6]，因此當氯離子的濃度愈高時，鋁合金發生孔蝕之機會也會愈高。

由於在水溶液中時，鋁的化學活性比碳鋼大^[7]，故在此鋁-碳鋼伽凡尼偶合對中，鋁應該會先行氧化而腐蝕溶解，而碳鋼應該會受到保護^[8, 9]。但是就此熱交換器的實際腐蝕狀況而言，反而是碳鋼製的器殼及端板的腐蝕程度較為嚴重，故進一步探討鋁及碳鋼在模擬現場冷卻水中的電化學腐蝕行為。圖 8 為鋁熱交換管底材及碳鋼於 450 ppm NaCl 水溶液中動電位極化曲線比較圖，由圖中可見，碳鋼的極化曲線位於腐蝕電流密度較高的區域，故鋁的耐蝕性優於碳鋼。此外，鋁在 pH 值為 4 ~ 8 的水溶液環境中，其表面會有鈍化膜形成，使得腐蝕速率大幅度的下降^[2]，而碳鋼並無鈍化的現象產生，故其腐蝕速率會持續增加，使得腐蝕情況更加嚴重。

由上述的結果，可推論造成鋁熱交換管破管之原因，可能是由於腐蝕的碳鋼器殼及端板的鐵銹沉積在鋁熱交換管上，導致鋁熱交換管發生間隙腐蝕 (Crevice Corrosion)^[10]。

四、討論

綜合上述腐蝕之巨觀和微觀之觀察、腐蝕生成

物分析、鋁管底材和冷卻水水質分析，以及動電位極化曲線試驗之結果得知，鋁熱交換管的外壁有沉積物附着，並有嚴重腐蝕現象發生，而腐蝕的路徑是由管外往管內，故致蝕之原因可能出自於冷卻水的水質或鋁管材的耐蝕性不佳所致。

由於現場冷卻水之 pH 值為 7.0，而鋁合金在 pH 值為 7.0 的環境下，其表面的氧化膜會相當穩定^[2-4]，不容易發生腐蝕。故鋁熱交換管破管之成因，不是冷卻水之 pH 值所造成的。冷卻水所添加之腐蝕抑制劑，仍具有抑制腐蝕之效應，但其抑制腐蝕的效果並不佳。此外，冷卻水中的氯離子含量偏高 (約為 422 ppm)，由於氯離子是誘發金屬孔蝕的重要離子之一，因此當氯離子的濃度愈高，鋁合金發生孔蝕之機會也愈高。故該冷卻水中的氯離子濃度，為一潛在的致蝕因子。而此熱交換管材質之規格，亦有符合原始設計之規格，故鋁管破管之成因，也不是管底材之耐蝕性不佳所致。

經量測鋁熱交換管底材及碳鋼於 450 ppm NaCl 水溶液中動電位極化曲線後發現，鋁的耐蝕性優於碳鋼。故造成鋁熱交換管破損之主因，並非是因為鋁-碳鋼伽凡尼偶合所導致鋁的伽凡尼腐蝕的緣故。由於熱交換管外壁的沉積物及其腐蝕生成物中的 Fe 含量相當高，因此腐蝕的發生應與 Fe 有直接的關連。此外，沉積物中的鐵含量與典型 1000 系鋁合金腐蝕生成物中的鐵含量，有很大的差異。因此 Fe 之來源必另有他處。

由於此熱交換器的器殼及端板 (材質為碳鋼) 皆已發生嚴重的腐蝕，故熱交換管外壁所分析到的 Fe，可能是來自於碳鋼器殼及端板的腐蝕生成物。鐵銹沉積在熱交換管上，使得熱交換材與鐵銹之接合面間隙，有機會發生間隙腐蝕，尤其是在氯離子含量偏高的冷卻水溶液中，氯離子會助長腐蝕的惡化。其反應機構為沉積物底下形成一停滯的狀態，一旦腐蝕反應開始後，間隙內會呈氧缺乏狀態，造成間隙內外溶液的氧含量有差異，形成氧氣濃度差異電池 (Differential Aeration Cells) 而產生電位差，即成為間隙腐蝕的起始原因；隨著腐蝕反應的進

行，間隙內的金屬離子會促使氯離子的累積，使得間隙內的 pH 值下降，導致腐蝕的惡化。這種因沉積物而造成的間隙腐蝕現象，也可稱之為沉積腐蝕 (Deposit Corrosion)^[14]。

五、結論

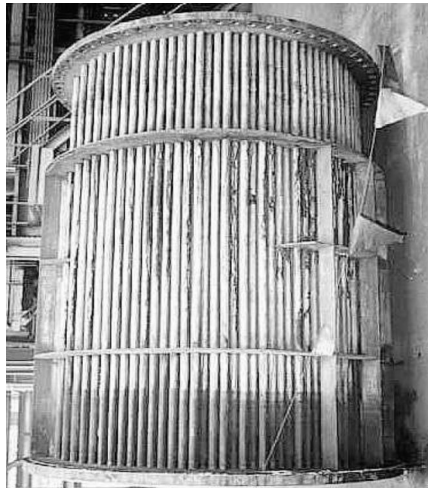
本研究主要是針對煤化學場 NH₃ 冷凝器之鋁熱交換管的腐蝕破管行為提出探討，透過腐蝕之巨觀和微觀之觀察、腐蝕生成物分析、鋁管底材和冷卻水水質分析，以及動電位極化曲線試驗之結果，得知以下的結論：

1. 腐蝕的路徑是由管外往管內。造成腐蝕破孔之原因，與冷卻水之 pH 值無關，但與 Fe 有直接的關連。
2. 經由鋁熱交換管底材及碳鋼於 450 ppm NaCl 水溶液中之動電位極化曲線測定結果發現，鋁的耐蝕性優於碳鋼。
3. 造成鋁熱交換管件破損之主因，其實為該殼管式冷凝器之器殼及端板（材質為碳鋼）腐蝕所產生的鐵銹，沉積在鋁熱交換管上，導致鋁熱交換管發生間隙腐蝕或沉積腐蝕。
4. 建議現場購買冷凝器設備時，應特別注意熱交換管、檔板及器殼宜採用相同金屬材料，可避免類似的腐蝕情況發生。

六、參考文獻

1. ASTM Designation: E29, Volume 14.02, 1997, p.19.
2. J. R. Davis, ed., Corrosion of Aluminum and Aluminum Alloys, ASM international, Materials Park, OH, 1999, p.26.
3. D. A. Jones, Principles and Prevention of Corrosion, Macmillan Publishing Company, New

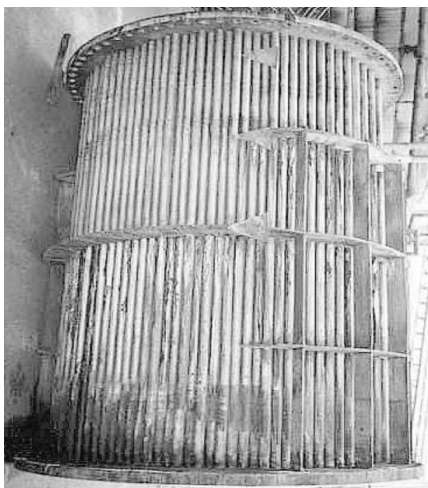
- York, 1992, p.57.
4. J. E. Hatch, ed., Aluminum: Properties and Physical Metallurgy, ASM international, Materials Park, OH, 1984, p.295.
5. Z. Szklarska-Smialowska, Corrosion Science, 41(1999)1743
6. M. C. Reboul, J. J. Warner, H. Mayet and B. Baroux, Corrosion Reviews, 15[3-4](1997)471
7. J. R. Davis, ed., Corrosion of Aluminum and Aluminum Alloys, ASM international, Materials Park, OH, 1999, p.31.
8. M. G. Fontana, Corrosion Engineering, McGraw-Hill Book Company, Singapore, 1986, p.41.
9. H. H. Uhlig, Corrosion and Corrosion Control: an introduction to corrosion science and engineering, John Wiley & Sons Inc., New York, 1971, p.30.
10. D. A. Jones, Principles and Prevention of Corrosion, Macmillan Publishing Company, New York, 1992, p.12.
11. M. G. Fontana, Corrosion Engineering, McGraw-Hill Book Company, Singapore, 1986, p.51.



(a) 前半部



(a)



(b) 後半部



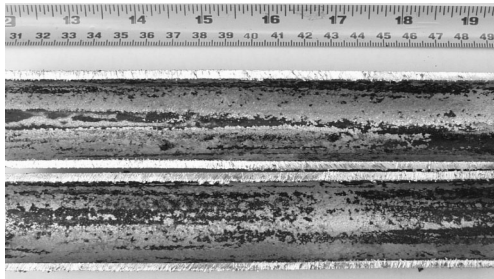
(b)

圖1. NH_3 冷凝器鋁熱交換管之腐蝕情形：(a) 為前半部，(b) 為後半部

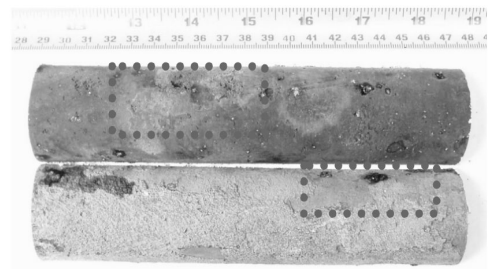
Fig. 1. Photographs of the corroded aluminum heat exchange tubes in a NH_3 condenser: (a) the front view and (b) the back view.

圖2. (a) 為圖 1(a) 之局部放大圖，(b) 為圖 1(b) 之局部放大圖

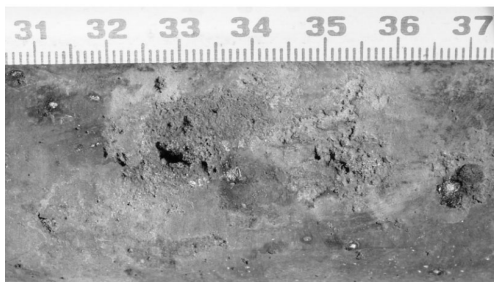
Fig. 2. (a) a magnification of fig. 1(a) and (b) a magnification of fig. 1(b).



(a) 破蝕鋁熱交換管之內壁照片



(b) 破蝕鋁熱交換管之外壁照片



(c) 外壁上半部之局部放大照片



(d) 外壁下半部之局部放大照

圖3. 沿中心線剖開的破蝕鋁熱交換管：(a) 內壁照片、(b) 外壁照片、(c) 外壁上半部之局部放大照片、(d) 外壁下半部之局部放大照片

Fig. 3. Surface appearances of corroded aluminum heat exchange tube that was cut along central line: (a) inside view, (b) outside view, (c) and (d) magnification of fig. 3 (b).

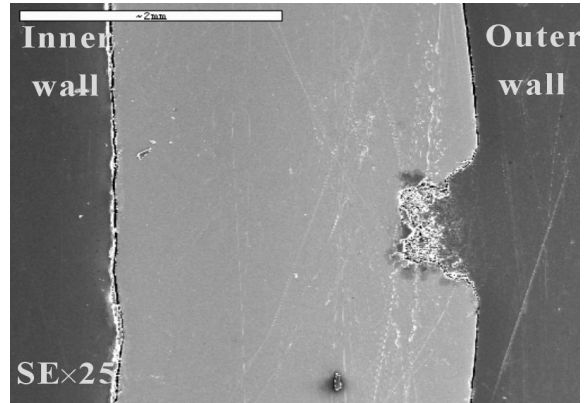


圖4. 破蝕鋁管橫截面之 SEM 影像
Fig. 4. SEM image of cross section of aluminum heat exchange tube.

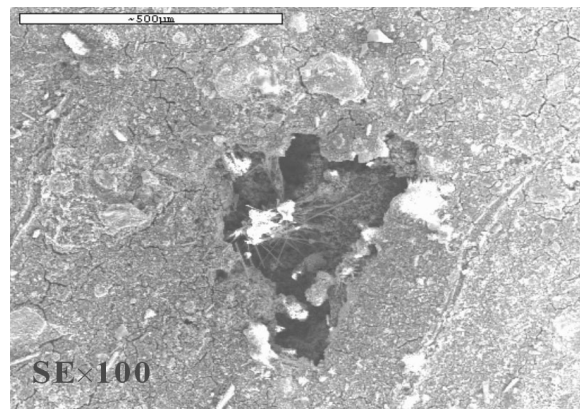


圖5. 破蝕鋁熱交換管外表面之典型腐蝕型態之 SEM 影像
Fig. 5. Typical SEM image of surface appearance of corroded aluminum heat exchange tubes.

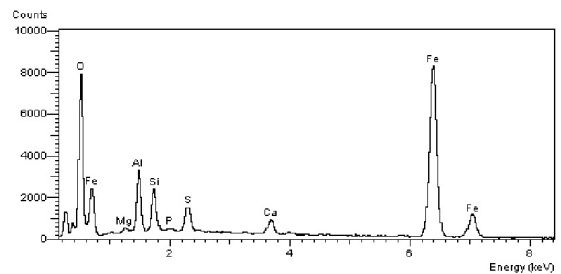


圖6. 破蝕鋁熱交換管外表面典型的 EDS 分析結果
Fig. 6. Typical EDS analysis results for corroded aluminum heat exchange tubes

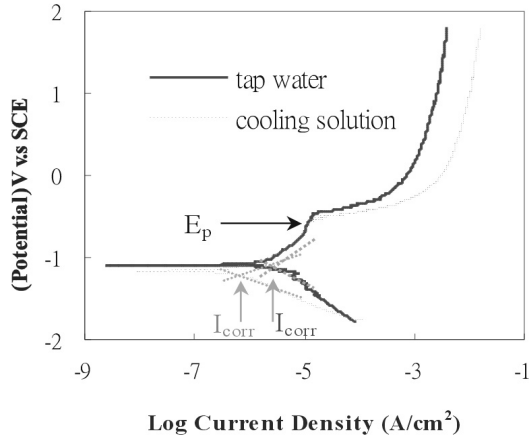


圖7. 鋁熱交換管底材於冷卻水(虛線)及實驗室自來水(實線)溶液中之動電位極化曲線試驗結果

Fig. 7. Potentiodynamic polarization curves for aluminum heat exchange tube in cooling solution (the dotted line) and tap water (the solid line), respectively.

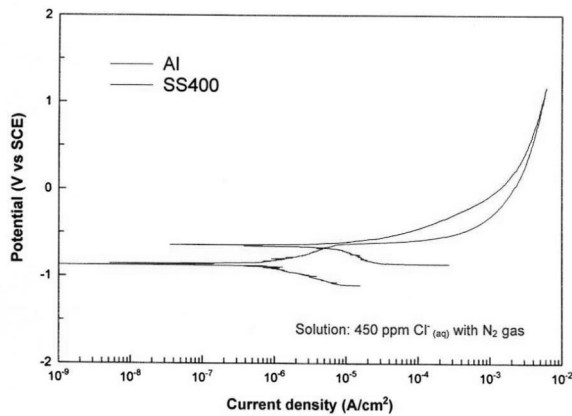


圖8. 鋁熱交換管底材及 SS400 碳鋼於 450 ppm NaCl 溶液中之動電位極化曲線試驗結果

Fig. 8. Potentiodynamic polarization curves for aluminum heat exchange tube and SS400 carbon steel in 450 ppm NaCl solution, respectively.

表1. NH₃ 冷凝器鋁熱交換管管材之化學合金成分及 ASTM E29 規格 (in wt%)

Table 1. Chemical compositions of aluminum heat exchange tube of a NH₃ condenser and ASTM E29 specification (in wt%)

Element Method	Al	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Zn	Ti	Cr	B
Spark	99.58	0.1520	0.2460	0.0006	0.0021	0.0098	0.0057	0.0049	0.0007	0.0011
ICP	99.61	0.1400	0.2200	N.D.	N.D.	0.0100	0.0060	0.0040	0.0050	N.D.
ASTM E29	99.00 ~ 99.75	0.03 ~ 1.00	0.35 ~ 0.40	0.05 ~ 0.10	0.01 ~ 0.05	0.02 ~ 0.05	0.05 ~ 0.10	0.02 ~ 0.06	<0.01	<0.05

表2. 冷卻水水質分析之結果

Table 2. Compositions of cooling solution and tap water

Sample	Element	Fe	P	Ca	Mn	Si	Mg	Ti	K	Na	Zn	Cl	pH
Tap water (in ppm)		N.D.	N.D.	103.0	N.D.	9.0	19.0	N.D.	7.8	30.7	11.4	96.0	7.1
Cooling water (in ppm)		0.3	4.0	396.0	N.D.	35.1	77.0	N.D.	40.0	173.0	0.4	422.0	7.0
Suspended solid (in wt%)		38.7	1.5	6.3	0.2	33.7	0.7	0.1	-	-	0.3	-	-