

## 熱交換器之海軍黃銅管板腐蝕原因分析

程子萍\*

### Corrosion Damage of Naval Brass Tubesheet in Sea Water

Tzu-Ping Cheng\*

#### 摘 要

濱海工業區內的熱交換器經常使用海水作為冷卻水源，因而黃銅合金成為熱交換器重要的耐蝕性結構材料之一。在本文探討的腐蝕案例中，熱交換器管板發生嚴重的壁厚減薄甚至貫穿現象，而且使用年限僅約五年，因此針對此件破損管板進行目視檢查、金相組織檢查、電子顯微鏡分析、以及模擬腐蝕試驗等。試圖釐清其主要的腐蝕與劣化機構，並分析電解海水產生次氯酸離子對於腐蝕速率的影響程度。

關鍵詞：海軍黃銅；交換器管板；海水；電解海水。

#### ABSTRACT

Seawater is a frequently used cooling media for seaside plants. Hence copper and copper alloys with excellent corrosion resistance to seawater are one of the major construction materials for heat exchangers and condensers for such applications. This paper investigated several possible failure mechanisms and intended to determine the dominating cause for Naval brass condenser tubesheet to suffer from a severe wall thinning and even perforation. And its service life was as short as 5 years or so. The influence of hypochlorous ions, which was introduced by electrolysis of seawater, on corrosion rate was also studied.

Keywords: Naval brass; Condenser tubesheet; Sea water; Electrolysis of seawater.

## 1. 前言

電力工業與石化工業廣泛使用的各式加熱器和冷凝器，其腐蝕控制和可靠度提升乃是重要的技術問題，更是不可忽視的經濟課題之一。濱海工業區的各式熱交換器多半使用海水作為冷卻水源，因而經常利用具有優異耐蝕能力的銅合金為結構材料，但是銅合金仍然可能發生沖蝕腐蝕 (erosion-corrosion)、孔蝕腐蝕 (pitting corrosion)、應力腐蝕破裂 (stress corrosion cracking) 等材料劣化問題<sup>[1]</sup>。本研究之目的即在探討海水冷卻器 (cooler) 發生管板 (tubesheet) 嚴重腐蝕的案例，分析其腐蝕原因並尋求改善對策。

冷卻器之外殼 (shell) 及端蓋 (channel) 由碳鋼製作，管板使用 1 1/4" 厚之海軍黃銅 (Naval brass) 製成，冷卻管群 (tube) 共計使用 110 支 3/4"  $\phi$  銅管。該冷卻器採行連續操作方式，使用不及五年即發生管板損壞。管側 (tube side) 流體為海水，流量為 75 gpm，溫度約 30 °C，壓力約 1.5 kg/cm<sup>2</sup>。

濱海設備通常利用電解海水產生氯氣 (chlorine)、次氯酸 (hypochloric acid) 和次氯酸根離子 (hypochlorite ion) 的方法，做為海水管道中海生物數量之控制對策。氯氣產生器內的初生氯濃度約為 800 ppm，混入循環海水進口端稀釋後，海水渠道內海水之殘餘氯濃度約為 0.2 ppm。經氯氣處理後，海水渠道內貝類等海生物數量減低，且引入海水應無砂粒在內。

## 2. 分析方法

### 2.1 目視檢視

送檢管板仍連結著一小段冷卻管，其管側和胴側的表面腐蝕形態如圖 1 所示。管板之管側表面可觀察到明顯的腐蝕和壁厚減薄現象，但此管板減薄現象僅發生在入水口端；此區域冷卻管之腐蝕程度並不大，因此管端呈突出管板狀，但管壁有不均勻壁厚減薄現象；而出水口端之管板表面和冷卻管則仍保持原始厚度。另一方面，管板之胴側表面則沒有應注意的腐蝕現象。將管板沿厚度方向剖開後，

可觀察到入水口端的管板壁厚減薄量可高達 10 mm 左右，平均腐蝕速率為 2 mm/yr。

冷卻管縱向剖開後，在入水口端的銅管內壁可觀察到綠色和白色腐蝕生成物，亦有流動海水所造成的沖蝕腐蝕 (erosion corrosion) 坑洞，其分佈範圍為自管口到大約管徑的 2~3 倍距離內，而在出水口端的銅管內壁表面僅可觀察到一些小而淺的蝕孔 (pits)，如圖 2 所示。

許多綠色和白色腐蝕生成物附著在管板管側之入水端表面；利用超音波振盪清除這些腐蝕生成物後，鑄造組織特徵清楚地顯露出來，亦即可觀察到樹枝狀晶 (dendrite) 結構，如圖 3 所示。

### 2.2 顯微組織檢查

管板管側之入水口端表面區域的截面金相組織如圖 4(a) 所示，侵蝕液為  $\text{NH}_4\text{OH} : \text{H}_2\text{O}_2 : \text{water} = 1:1:1$ 。管板基材為鑄造狀態材質，且樹枝狀晶間相 (interdendritic phase) 出現優先侵蝕現象，當晶間相侵蝕程度嚴重時會造成樹枝狀晶臂提早脫落，因此造成管板厚度迅速地減薄。另外，近表面區域未觀察到黃銅材料常見的脫鋅腐蝕現象 (dezincification)，亦即脫鋅腐蝕深度極淺。

### 2.3 電子顯微鏡分析

管板之管側表面腐蝕形態利用掃描式電子顯微鏡 (scanning electron microscope, SEM) 觀察，並配合能量分散式能譜儀 (energy-dispersive spectroscopy, EDS) 進行表面元素分析。管側表面的綠色腐蝕生成物之 EDS 面分析結果如圖 5 所示，以 O、Cu、Zn、Cl 元素為主，而 C、Al、Si、Fe、S、Ca 等元素含量較少。腐蝕生成物雖然未以 X 光繞射儀 (X-ray diffractometer) 分析其主要化合物種類，但由往昔分析經驗和 EDS 分析結果推測，綠色腐蝕生成物中主要含有  $(\text{Cu,Zn})_2(\text{OH})_3\text{Cl}$  相，而白色腐蝕生成物則以 ZnO 相為主。

清除腐蝕生成物後，管板之管側表面形態如圖 4(b) 所示，表面可觀察到樹枝狀晶間相優先腐蝕的現象。在較高倍率下，進行樹枝狀晶臂和晶間相的

EDS 半定量分析 (僅計算 Cu 和 Zn 二合金元素), 結果發現晶間相 (point A) 之鋅含量顯著地低於樹枝狀晶臂 (point B), 因此晶間相抗蝕能力較差而優先被侵蝕, 如圖 6 所示。

## 2.4 化學組成分析

管板底材的化學組成以輝光放電發射分析光譜法 (glow-discharge optical emission spectroscopy) 分析之, 其分析結果如表 1 所列。冷卻管之化學組成以 EDS 半定量分析進行 (因缺少比對用標準試樣), 結果亦列入供參考。由分析結果得知管板雖為鑄造材, 材質成份也接近鑄造銅合金 UNS C85500 (yellow brass), 但是化學組成更近似於鍛造銅合金 UNS C46400 (Naval brass, uninhibited)。冷卻管材質應為鍛造銅鎳合金 UNS C70600 (copper-nickel, 10%)。

## 2.5 模擬腐蝕測試

由台鹽公司通霄精鹽廠汲取乾淨的天然海水, 作為電化學測試之模擬腐蝕測試溶液。腐蝕測試用之海水循環管路由 PVC 管件、循環泵、流量計和儲槽組合而成, 並使各腐蝕試片和探頭的表面受流動海水直接沖擊。腐蝕試驗分為三個階段, 首階段海水為靜止狀態, 並持續打入空氣; 第二階段啟動循環泵浦使連續流動, 海水之流速略高於 1 m/sec, 溫度因泵浦作用而高於室溫, 且因循環流動而含有飽和空氣; 第三階段保持連續流動狀態, 在海水儲槽內使用鈦板電極定期電解海水方式, 產生氯氣( $\text{Cl}_2$ )、次氯酸 (HClO) 和次氯酸根離子 ( $\text{ClO}^-$ ) 於流動海水中, 操作時間為每隔二或四小時通電 15 分鐘, 使自由氯 (free chlorine) 濃度在 1~2 ppm 以上。殘餘氯濃度使用 MERCK Microquant® Chlorine Test 試劑以比色法 (colorimetric method) 量測, 試劑量測範圍為 0.1~2.0 mg/liter  $\text{Cl}_2$ 。

### 2.5.1 腐蝕試片法 (corrosion coupon)

模擬試驗時置放三個取樣自管板的板狀試片於海水循環管路中, 另三個試片置於海水儲槽中, 以比較海水流速的效應。模擬試驗共計三個階段約 42

天, 各階段暫停時, 取出腐蝕試片稱重之; 此外, 試驗結束後另以酸洗液完全清除表面腐蝕生成物後稱重並計算平均腐蝕速率。

儲槽內的腐蝕試片, 海水呈靜止狀態或緩慢流動狀態, 其初期平均重量損失量約  $92 \mu\text{m}/\text{yr}$ ; 之後在含有餘氯的海水中, 平均重量損失量為  $52 \mu\text{m}/\text{yr}$ ; 清除表面腐蝕生成物後, 試驗全程的平均重量損失量為  $89 \mu\text{m}/\text{yr}$ 。相對地, 在流動海水中的腐蝕試片平均重量損失量為  $158 \mu\text{m}/\text{yr}$ ; 在含有餘氯的流動海水中的平均重量損失量為  $73 \mu\text{m}/\text{yr}$ ; 清除表面腐蝕生成物後, 試驗全程的平均重量損失量為  $101 \mu\text{m}/\text{yr}$ 。一如預期的, 在流動海水中的試片平均重量損失量均高於在儲槽內者。無論是在儲槽內或流動海水中的腐蝕試片, 經試驗後的表面腐蝕型態與冷卻器管板相同, 具顯露出鑄造組織之樹枝狀晶結構。

### 2.5.2 線性極化阻抗量測法 (linear polarization resistance, LPR)

二極式 LPR 量測法乃工業界常用的現場腐蝕監測方法之一<sup>[2]</sup>, 本研究利用利用 LPR 法定期量測極化阻抗值, 監測管板材料隨著海水環境條件改變之腐蝕速率變化情形。測試探頭使用管板材料車製的圓柱狀電極。極化阻抗值與腐蝕速率 (腐蝕電流) 之關係式如下:

$$i_{\text{corr}} = \frac{b_a b_c}{2.303(b_a + b_c)} \cdot \frac{1}{R_p} = \frac{B}{R_p}$$

式中  $i_{\text{corr}}$  = 腐蝕電流,  $b_a$  和  $b_c$  = 陽極和陰極之 Tafel 常數,  $R_p$  = 極化阻抗值,  $B$  = 常數。

圖 7 為採用 LPR 法每隔一小時測量的管板材料腐蝕速率變化情形。在靜止海水中, 初期的腐蝕速率較大, 平均值約為  $37 \mu\text{m}/\text{yr}$ , 而後表面腐蝕生成物層形成並逐漸穩定下來, 腐蝕速率即漸漸降低並維持於  $16 \mu\text{m}/\text{yr}$  左右。之後將探頭移至流動海水中, 初期腐蝕速率陡增, 而後降低至平均腐蝕速率約  $26 \mu\text{m}/\text{yr}$ , 並且有進一步逐漸下降的趨勢, 預估可能穩定於約  $15\sim 20 \mu\text{m}/\text{yr}$  範圍中。接著在流動海

水中進行海水電解以製造殘餘氯氣和次氯酸根，此階段的腐蝕速率隨著餘氯濃度的變化而上下變動，平均腐蝕速率約  $28 \mu\text{m}/\text{yr}$ ，高於無餘氯的流動海水中。

### 2.5.3 電化學雜訊分析法 (electrochemical current noise analysis, ECN)

ECN 測試探頭使用面積比為 1:1 的管板和銅管材料為電極，二種材料以緊密但彼此間隔排列 (相互絕緣) 方式暴露於海水中。利用 ECN 技術量測二種不同材料之間的偶合電流 (coupling current)，並連續監測偶合電流隨著海水環境條件改變而變化的情形。

圖 8 為使用 ECN 法測量之偶合電流變化的情形。管板和銅管電極之新鮮表面於靜止海水中，初期偶合電流密度頗高，待二、三天表面層逐漸穩定後，偶合電流的流動方向改變並且逐漸降低並穩定下來。海水開始流動後，偶合電流再次改變流動方向，相似地在二、三天後穩定下來。當海水開始電解後，偶合電流亦受到刺激而致變動範圍變大，但同樣地在二、三天後降低至一穩定電流值範圍內。

## 3. 討論

由於管板材料為鑄造狀態 (as-cast) 材質，未經組織調整的熱機處理 (thermo-mechanical process) 過程，因此具有顯著的樹枝狀晶臂與晶間相成份不均匀現象，抗蝕性較差而致晶間相有顯著的優先腐蝕現象，進而造成樹枝狀晶臂提早脫落和嚴重的管板厚度減薄。而在環境側的腐蝕因子方面，流速效應和餘氯濃度對於提高腐蝕速率具有一定程度的貢獻，此點由模擬腐蝕試驗得到驗證，但是環境之腐蝕因子無法變更或改善。比較三種不同條件下管板材料的腐蝕速率，發現以下關係：

管板材料之實際腐蝕量 ( $\sim 2000 \mu\text{m}/\text{yr}$ )

>> 腐蝕試片之重量損失量 ( $\sim 100 \mu\text{m}/\text{yr}$ )

>> LPR 腐蝕探頭之監測值 ( $25\sim 30 \mu\text{m}/\text{yr}$ )

推測其主要原因為管板材料多年使用後，因為晶間相優先侵蝕問題而致樹枝狀晶臂提早脫落，最後導致嚴重的厚度減薄。而腐蝕試片因為試驗期間

尚短，雖然也觀察到晶間相優先侵蝕現象，但是因晶臂提早脫落所造成的重量損失量比例仍低。另外，LPR 腐蝕探頭僅能偵測出電化學反應所造成的材料損失量，因而所得腐蝕速率數據最低。

一般而言，壓力容器和熱交換器之結構件多採用鍛造材製造，以擁有較佳的機械性質和較好的材質均勻性，少有使用鑄造材的案例。由銅鎳合金管件之使用實例，其腐蝕速率和耐沖蝕性均能滿足功能和耐蝕要求。

## 4. 結論

本腐蝕案例中，銅合金冷卻器管板破損與沖蝕腐蝕反應有關，但是管板材質不均匀對於嚴重減薄現象更為重要和產生不良影響，因此建議更換管板材料為鍛造銅合金材料。

## 參考資料

1. J. A. Beavers, A. K. Agrawal, and W. E. Berry, *J. Materials for Energy Systems*, Vol.4, No.3 (1982) 168.
2. ASTM G 96-90 "Standard Guide for On-Line Monitoring of Corrosion in Plant Equipment (Electrical and Electrochemical Methods)"

收到日期：2003 年 7 月 24 日

修訂日期：2003 年 10 月 29 日

接受日期：2003 年 11 月 24 日

表 1. 銅合金之化學組成 (wt%)。

Table 1. The chemical composition of alloys (wt%).

| Tubesheet |       |      |      |       |       |       |
|-----------|-------|------|------|-------|-------|-------|
| Cu        | Zn    | Sn   | Pb   | Ni    | Fe    | P     |
| 62.9      | 35.7  | 0.84 | 0.15 | 0.053 | 0.055 | 0.051 |
| Tube      |       |      |      |       |       |       |
| Cu        | Ni    | Fe   | Si   | Mn    |       |       |
| 86.05     | 10.74 | 1.51 | 0.97 | 0.72  |       |       |

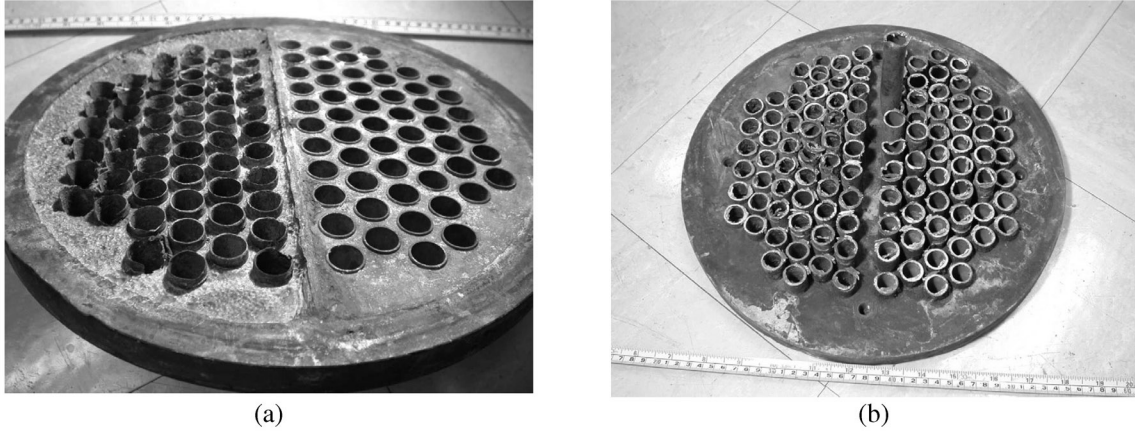


圖1. 冷卻器管板外觀和腐蝕形態，(a) 管側，(b) 洞側。  
Figure 1 Corrosion morphology of condenser tubesheet, (a) tube-side view, (b) shell-side view.

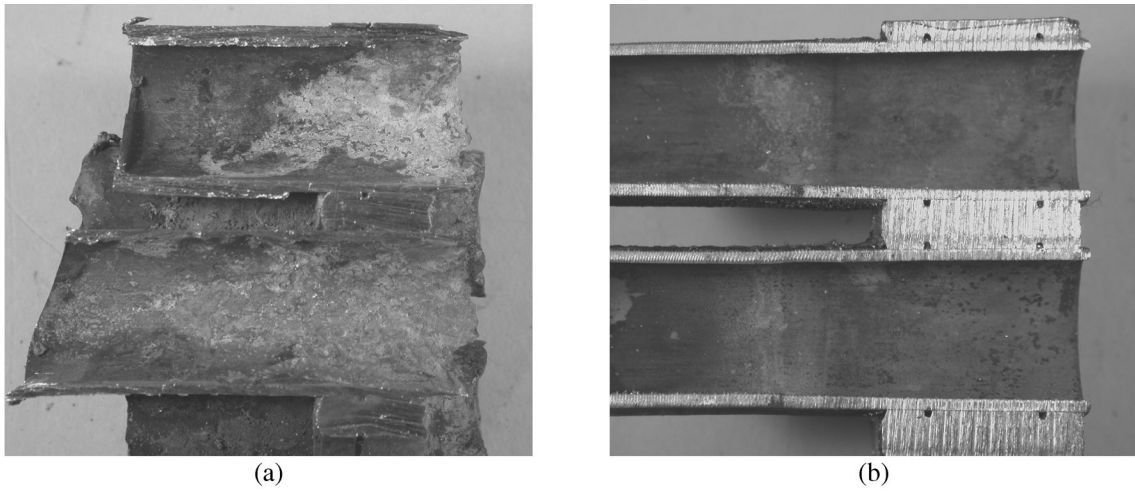


圖2. 冷卻管之管內壁腐蝕形態，(a) 入水口端，(b) 出水口端。  
Figure 2 Corrosion morphology on interior surface of condenser tubes, (a) inlet end, (b) outlet end.

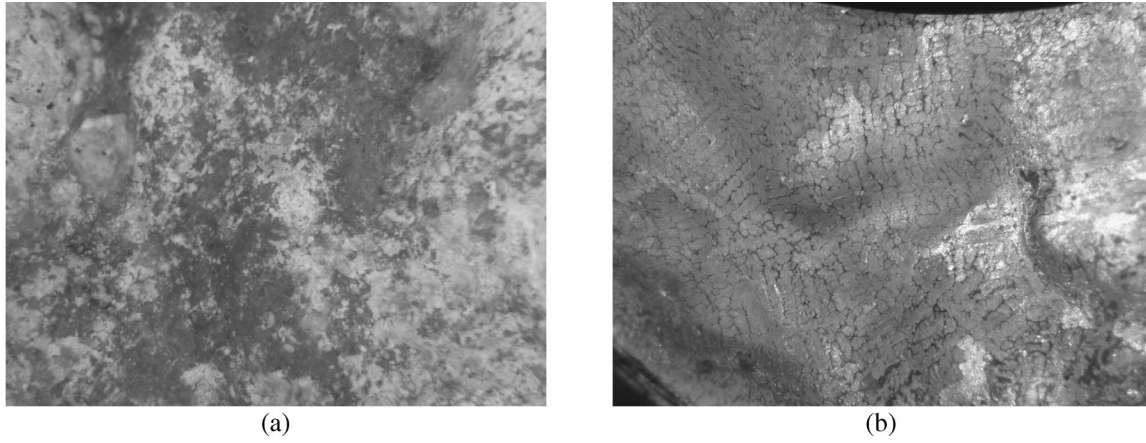


圖3. 管板之管側表面腐蝕形態，(a) as-received狀態，(b)腐蝕生成物清除後表面狀態。  
Figure 3 Corrosion morphology on the tube-side surface of tubesheet, (a) as-received condition, (b) surface morphology after corrosion product being removed.

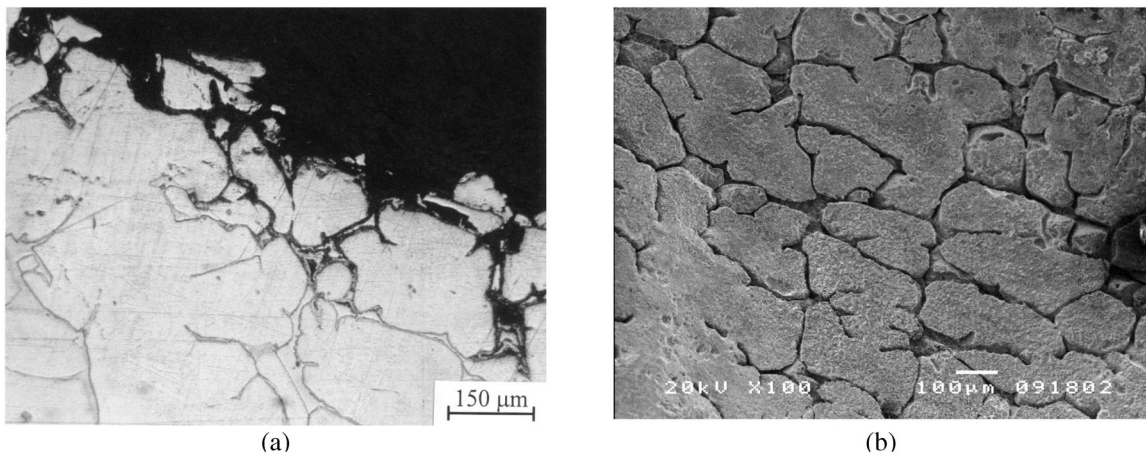


圖4. 管板之微觀組織，(a) 光學截面金相，(b) 管板管側表面清洗後之SEM形態。  
Figure 4 Microstructural examination of tubesheet material, (a) cross-sectional optical micrograph, (b) electron micrograph of tubesheet surface after cleaning.

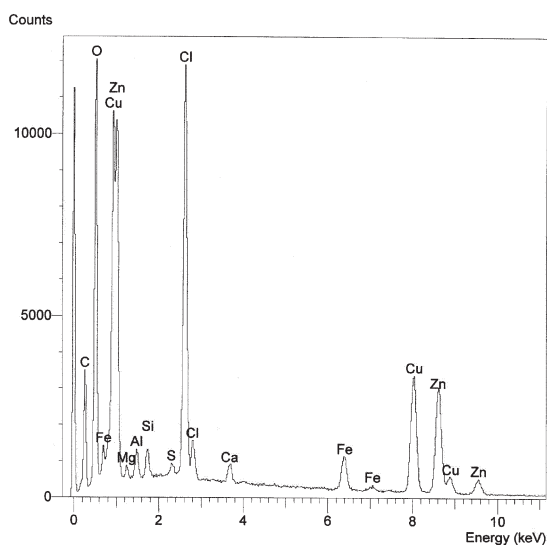
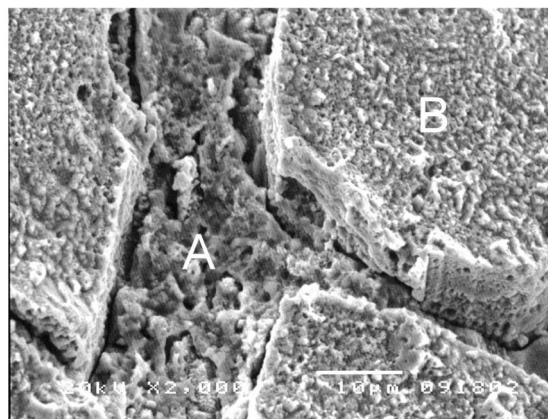


圖 5. 管板管側入口端表面腐蝕生成物之EDS分析結果。

Figure 5 EDS analysis of corrosion product formed on tube-side surface of tubesheet.



|          | Point A | Point B |
|----------|---------|---------|
| Cu (wt%) | 94.19   | 67.32   |
| Zn (wt%) | 5.81    | 32.68   |

圖 6. 銅合金管板之鑄造基材的樹枝狀晶的EDS成分分析。

Figure 6 EDS analysis results of dendrite arm (point B) and interdendritic phase (point A).

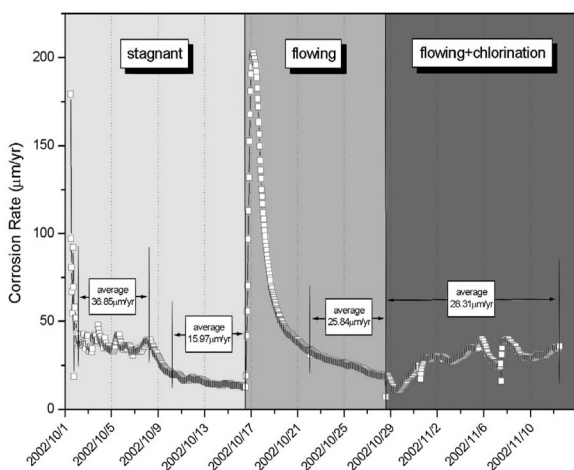


圖 7. LPR法測得腐蝕速率之變化情形。

Figure 7 Changes of corrosion rates measured by LPR technique.

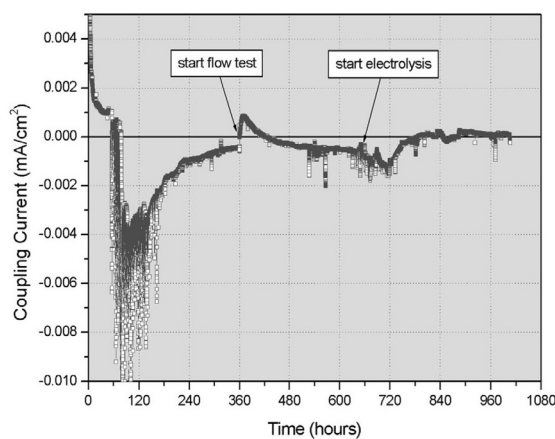


圖 8. ECN法測得腐蝕速率之變化情形。

Figure 8 Changes of coupling current measured by ECN technique.

