

桃園創新技術學院教師專題研究計畫
成果報告

燃氣熱水器循環系統管路熱質對流防蝕技術研究

計畫編號：教專研 103P-022

計畫類別：個別型計畫

執行年度：103 年度

執行期間：103 年 1 月 1 日至 103 年 12 月 31 日

計畫主持人：王月花

執行單位：通識教育中心

中華民國 103 年 12 月 31 日

燃氣熱水器循環系統管路熱質對流防蝕技術研究

王月花

通識教育中心

摘要

本研究致力於提高熱水器熱效率以提昇能源使用率，達到節約能源為目的，針對家庭用燃氣熱水器進行熱效率改良研究。熱水器防蝕管路的設計與分析上，熱傳問題是一項重要的課題，本研究探討以浸泡及電化學實驗方法加速腐蝕的速率，分別以純水、自來水、地下水三種水質做為腐蝕現象之觀察。實驗流場以矩形盒、銅管及壓克力板構成，並對於盒內流場現象採用雷射光暗影法來觀察，使用相機拍照記錄，以便瞭解流場結構，對流場的溫度及濃度作實驗分析。防腐蝕研究分析所得之結果可用於燃氣熱水器製程設計之參考，期能達成提高熱水器熱效率。

壹、緒論

一、研究動機

在家庭用水當中，洗澡水的使用量佔相當大的比例，尤其在全球氣候變異的情況下家庭用熱水的使用量也就越來越高，雖然熱水器有很多種，包括太陽能熱水器、電熱水器、燃氣熱水器等；但因燃氣熱水器為國人目前使用最多的一種熱水器，其使用天燃氣(NG)作為燃料，冷水透過熱交換器吸收熱量變成熱水供洗澡之用，瓦斯年使用量約為 156 萬公秉油當量。本研究即針對家用即燃氣熱水器循環系統管路因腐蝕造成砂孔漏水原因分析，力求在不變更燃氣熱水器之主體結構下，以純水、自來水、地下水三種水質做為管路腐蝕之觀察，以及管路流場型態、溶液溫度及濃度的變化情形，藉以了解燃氣熱水器循環系統管路的腐蝕分佈情形。

二、研究目的

近年來原油價格飆漲連帶金融風暴的產生，以及全球暖化氣象異常的狀況下，各國對於節能減碳的推行不遺餘力，相對的水資源在地球上的重要性也相對提高，腐蝕是指金屬材料因與環境產生反應而造成其性質劣化的現象，每年因為管線、水槽、鍋爐腐蝕的問題，造成水資源的流失，水垢造成的能源效率低落、壓力設備的損毀，種種案例不勝枚舉，而間接影響的損失更是難以估計，因此如何避免及改善管路的品質將是今後的重大課題。

三、研究範圍

依目前所收集之有限資料分析結果顯示：自來水部份因有自來水公司進行供水品質管制，故水質變異量較小，其中僅南投縣之水質無結垢傾向，台中縣及離島地區（尤其是金門地區 LSI 值明顯偏低）則具發生腐蝕傾向，其餘地區之 LSI 值顯示皆易於管路中

形成水垢。地下水部份 則發現桃園縣幾個鄉鎮 LSI 值較低屬於具嚴重腐蝕傾向，另高屏地區除屏東縣內埔鄉、高雄縣大樹鄉 LSI 值較低有明顯腐蝕傾向外，其餘鄉鎮大多屬具結垢傾向。今因設計、製造及成本價格考量影響，特針對與某特定地區水質所造成腐蝕變化作局部分析及管路系統抑制腐蝕對策實驗。

四、名詞解釋

- (一)熱傳：是由於物質間溫度差異所造成之能量傳遞，此能量在熱力學中定義為“熱”(Heat)，熱傳學不但討論能量如何傳遞，更討論能量傳遞之速率(Heat-Transfer Rate)。
- (二)流場：流體運動所佔據的空間。
- (三)電化學：研究兩類導體（電子導體，如金屬或半導體，以及離子導體，如電解質溶液）形成的接介面上所發生的帶電及電子轉移變化的科學。

貳、文獻探討

熱水器依能源供應不同，約略可分為燃氣式熱水器、太陽能熱水器等種類。燃氣式熱水器是指以可燃氣體做為燃料，透過加熱方式，將熱量傳遞到流經熱交換器的冷水中，以達到熱水輸出的目的，主要構造包括燃燒器、點火裝置、熱交換器、閥體與安全裝置等設備。目前市售之燃氣式熱水器所使用的燃料主要為液化石油氣與液化天然氣等兩大類，兩種氣體的主要成分及特性均不盡相同，故熱水器在設計之初，均是依特定氣體、成分、壓力及流量進行計算，因此每台燃氣式熱水器只能適用一種特定燃氣，無法互換使用。現有的熱水器實質上都是一種能量轉換裝置，它能把電能、燃料的化學能或太陽能轉換為熱能，利用水的高熱容量間接的與熱源接觸來帶走熱量，此外這類吸（散）熱器需要在主機旁加裝一蓄水用的容器，此容器在外形設計上仍需要有足夠的吸（散）熱能力來增加或降低水溫，而且這種利用高熱容量介質來吸（散）熱的設計，通常會在任意二物體的接觸面，造成熱流阻滯的現象，此種接觸熱阻的效應在許多文獻中皆有深入的探討，如Kenneth W. B. 等人[1]、Miroslav Colic等人[2]及R. L. D. Cane等人[3]。李清安等人[4]採樣679筆水質樣本，分析其藍氏飽合係數（LSI）值，以判斷其結垢或腐蝕之傾向。

參、研究方法

本研究提出熱循環系統銅管防蝕生成系統流路分析，以下逐一說明本計畫之研究方法、進行步驟及執行進度。

1. 探討燃氣熱水器循環系統中影響孔蝕生成之因素分析
針對家庭或工業用水在流量、入口溫度、加熱溫度、酸鹼濃度及溼度、熱傳遞速率變化條件下，造成循環水道材料表面品質情況之腐蝕生成實驗觀察。
2. 探討燃氣熱水器管路系統抑制腐蝕對策
針對家庭或工業用水使用低硫或無硫之水質及其他影響成分可能性評估，分析水垢及

腐蝕生成影響。同時針對以管路材料做分析及高溫時管路排氣之設計。

3. 防蝕技術實驗以燃氣熱水器循環系統之管路流場型態、溶液溫度及濃度的變化進行實驗，藉以了解管路的腐蝕分佈情形。

(1) 使用浸泡實驗(Laboratory immersion corrosion test of metal)是最接近真實環境的一種測試方法，配合重量損失與試驗時間的估計，為加速腐蝕再搭配使用電化學方法，計算腐蝕速率，通常僅需要 3-7 日。試驗標準有：ASTM G31 [5] 及 CNS 13753 [6] 等。本浸泡實驗設計用壓克力管封住其中一管頭，將取一定長度之銅管剖半後，以螺絲將剖半之銅管分別鎖於兩側，即利用電化學方法進行以純水、地下水、自來水三種水質做腐蝕的觀察。

(a) 固定電壓觀察三種水質產生反應物的時間。

(b) 固定電壓及時間測量損失的重量，計算其腐蝕速率。

(c) 利用光學顯微鏡，放大觀察表面積，雖然無法精確量測腐蝕的速率，以判斷腐蝕種類及腐蝕程度，但予以紀錄拍照存證，可做為日後判斷腐蝕種類、情形之佐證資料。

(2) 使用電化學方法，造成恆定的濃度及使用恆溫水槽設定恆定的溫度變化，以雷射光暗影法如圖 1 所示，進行流場觀察並記錄所觀察之現象。

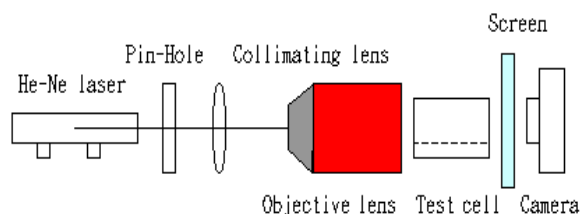


圖 1 雷射光暗影法

(3) 本流場實驗設計用矩形盒，以銅管及壓克力板及管構成，在盒內放置壓克力管，並變化矩形盒內部溫度。工作溶液為硫酸銅水溶液，溫度是由恆溫水槽來維持。而濃度梯度乃使用電化學方法造成的，即利用電解方法在兩邊銅板附近形成不同濃度的邊界層。對於盒內流場現象以採用雷射光暗影法來觀察流場，並且以相機拍照記錄。以便瞭解流場結構，對流場的溫度及濃度和質傳遞率作量測分析。

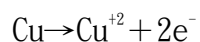
(a) 溫度恆溫的建立

使用恆溫水槽設定溫度後，使水循環流過矩形盒內，即可造成壓克力管內恆定的溫度。

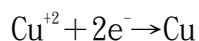
(b) 濃度梯度的建立

為了造成恆定的濃度梯度，本實驗使用電化學(electrochemical)線路圖方法如圖 2 所示，實驗中溶液為硫酸銅(CuSO₄)水溶液，加入硫酸(H₂SO₄)為輔助電解質。通入電流後，在左右銅管附近產生化學變化。

陽極會產生銅離子的解離(dissolution)



陰極則為銅的析出(deposition)



銅離子由陽極釋放出來，經由溶液之對流及擴散作用到達陰極而為銅管所吸附。因陽極表面離子濃度較本體溶液之離子濃度高，而本體溶液離子濃度又較陰極表面離子濃度高，如此就可以形成一穩定濃度梯度而造成對流。

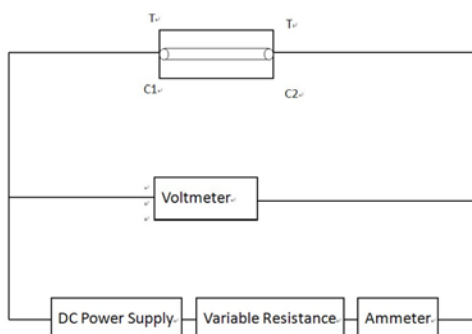


圖2 電化學線路圖

(4)對本實驗而言，質量的傳遞即指銅離子的傳送，而造成銅離子傳送的因素有三：

(a)遷移(migration)效應：在電場的影響下帶電離子的移動。遷移效應的大小，即表示溶液中電場效應的大小。

(b)擴散(diffusion)效應：此乃由於濃度梯度的差異，物質受影響而產生的移動。

(c)對流(convection)效應：由於強制對流或自然對流產生流體移動。

由於本實驗係研究溫度及濃度所造成的影響，是以加入硫酸為輔助電解質，增加溶液的導電度，降低電場強度，抑制遷移效應，使之與擴散及對流效應比較，顯得不重要而可忽略不計。在此狀況下，根據 Tobias〔7〕指出質傳遞係數 K_m (mass transfer coefficient)

$$K_m = \frac{I}{nF(C_b - C_0)}$$

I = 電流密度

n = 離子電荷數

F = 法拉第常數(96500C/mole)

C_b = 本體濃液濃度

C_0 = 陰極表面離子濃度

上式中陰極表面離子濃度 C_0 很難測量，最簡單的方式是讓電極反應達到最大(即達極限電流)，讓整個系統保持穩定態，此條件即是電流的加入會使陰極表面離子濃度趨於零 ($C_0 \sim 0$)。因此可得

$$K_m = \frac{I_L}{nFC_b}$$

I_L = 極限電流密度

實際上對任一電流密度而言，在介於本體溶液與陰極表面間可建立穩定態的濃度梯度。隨著電流密度逐漸遞增的狀態，陰極表面之反應離子濃度也逐漸降低，當電流增加到理論極限電流值，則陰極表面的反應離子濃度應趨近於零，而得到最大的質傳遞

率。

由以上敘述的方法可建立一穩態的濃度梯度，在陰極板附近濃度趨於零，本體溶液濃度為 C_b ，陽極板附近濃度趨近為 $2C_b$ 。因此，即使更換不同濃度的硫酸銅水溶液進行實驗，只要均在其極限電流條件下操作，便可預知最大濃度度數，及獲得與濃度相關的各項無因次參數，如 Gr, m ， Ra, m 等，並可求得質傳遞係數 K_m 。

(5) 流場實驗設備

(a) 工作流體

硫酸銅水溶液 ($CuSO_4+H_2SO_4+H_2O$)：本實驗採用的硫酸銅水溶液濃度為 0.05 M，硫酸濃度約為 1.5 M。

(b) 矩形盒

依實驗需要設計出重要研究之矩形盒，尺寸大小如圖 3 所示。

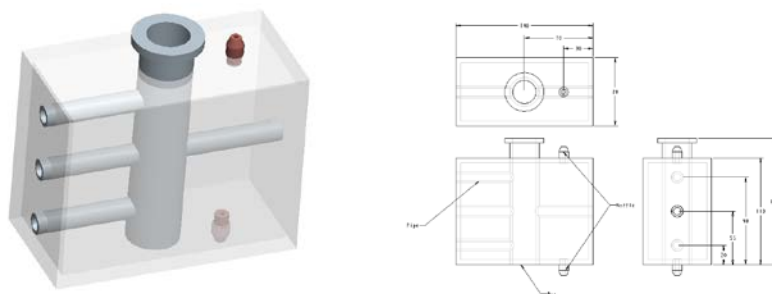


圖 3 矩形盒外型尺寸

(c) 器材

實驗上所有設備其含有具有 35mW 氬氖雷射紅色光射出，經過物鏡(objective lens)，擴散成圓錐光區，將紅色光聚光再經雙凸透鏡(collimating lens)，集光後使成一平行光面，照射在矩形盒上，穿透過硫酸銅水溶液；矩形盒又受到極限電流，物質反應和兩側恆溫槽溫差效應之下，因溶液密度差異使投射到文宣紙上的影像，有亮暗之別，而能觀察流場型態以單眼照相機將其拍下。並以濃度透光率儀器量溶液之透光率記之，以熱電偶計(T type)在矩形盒上小孔上量其溫度記之。

肆、結果與討論

針對燃氣熱水器管路系統抑制腐蝕對策說明如下：

一、燃氣熱水器循環系統中腐蝕生成原因之分析

由元智大學環科中心水質樣品檢驗報告中可見，如表 1、表 2 所示，雖然氫離子濃度指數為中性，但硫酸鹽及硬度檢測值過高(軟水標準 90~159ppm)，硫酸鹽經氯化將形成該金屬的含水硫酸鹽之礬類礦物(水膽礬 $CuSO_4 \cdot 3Cu(OH)_2$)，形成沉積物下腐蝕，蝕孔內的金屬表面處於活態，電位較負；蝕孔外的金屬表面處於鈍態，電位較正，於是便形成了微電偶的腐蝕電池，電池處於大陰極小陽極的比例結構，陽極的電流密度很大，形成

所謂流電腐蝕造成孔蝕的加速。當孔蝕處二次產物的產生，以及該處流場的流速過於緩慢的情況下，將造成滯流的現象，外部溶解的氧不易擴散進入，而溶解的陽離子不易擴散出去。由於孔內金屬陽離子濃度不斷累積，為了維持電中性氯離子將會進入，使得孔內形成高濃度的金屬氯化物(FeCl_2)，當堆積到足夠的濃度，孔內介質酸度的增加，使得陽極的溶解速度增加，加上受重力的影響，孔蝕產生的孔便越來越深。隨著腐蝕的狀態發生，孔內的介質 PH 濃度漸增，水中的鹽類如 $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ 將形成 CaCO_3 而沉澱成水垢。水垢層與鏽蝕層在孔內形成封閉的腐蝕電池，當封閉現象產生後，孔內與孔外的介質交換將更困難，孔內的 PH 值將越來越低，促使陽極的融解速度達到最大，造成所謂的“自摧化酸化作用”，電位差將從 1mV 級提高至 1V,再加上重力的方向作用，構成了孔蝕的挖深行為，高速度的深化便將銅管斷面給蝕穿，因此只要一旦出現內部的蝕孔，短期內就會出現熱水管路的漏水現象。

表 1 水質樣品檢驗報告 (一)

許可	樣品報告編號		B970319E		備註欄
	原樣品名稱或編號		SAMPLE		
	檢測項目	單位	檢測值		
	氫離子濃度指數	—	7.1		NIEA W424.51A 現場測定
#	總溶解固體	mg/L	330		NIEA W210.57A
#	氯鹽(氯化物)	mg/L	9.5		NIEA W407.51C
#	硫酸鹽	mg/L	74.0		NIEA W430.51C
	M-鹼度	as CaCO_3 mg/L	169		NIEA W449.00B
	碳酸根離子	mg/L	ND		NIEA W415.52B
	銅	mg/L	ND		NIEA W306.52A MDL =0.006
	鈣	mg/L	83.0		參考 NIEA W306.52A

備註：
 1.本樣品報告共 2 頁，分離無效。
 2.檢測項目有標示“#”者，係指該檢測項目經理保署許可，並依公告檢測方法分析。
 3.低於方法偵測極限之檢測值以“ND”表示，並註明其方法偵測極限(MDL)。檢測值前有“*”表示該檢測值介於 MDL 與定量值(3.3 倍 MDL)之間，該檢測值僅供參考。
 4.本報告僅對所送樣品負責，不得隨意複製及作為宣傳廣告之用。

表 2 水質樣品檢驗報告 (二)

許可	樣品報告編號		B970319E		備註欄
	原樣品名稱或編號		SAMPLE		
	檢測項目	單位	檢測值		
	硬度	as CaCO_3 mg/L	284		NIEA W208.51A
#	硫化物	mg/L	ND		NIEA W433.51A MDL =0.009
	鎘	mg/L	ND		NIEA W306.52A MDL =0.0047
	鉻	mg/L	ND		NIEA W306.52A MDL =0.012
	以下空白				

備註：
 1.本樣品報告共 2 頁，分離無效。
 2.檢測項目有標示“#”者，係指該檢測項目經理保署許可，並依公告檢測方法分析。
 3.低於方法偵測極限之檢測值以“ND”表示，並註明其方法偵測極限(MDL)。檢測值前有“*”表示該檢測值介於 MDL 與定量值(3.3 倍 MDL)之間，該檢測值僅供參考。
 4.本報告僅對所送樣品負責，不得隨意複製及作為宣傳廣告之用。

二、燃氣熱水器循環系統中影響孔蝕的主要因素來自金屬的性質、介質的性質、酸鹼值、溫度及流速，具有自我鈍化特性的金屬對於孔蝕的敏感度較高，鈍化能力越高則敏感度相對也越高。介質中含有活性陰離子或是氧化性陽離子與孔蝕的發生有很大的關係，自

來水廠為了要抑制水中之細菌，在處理水過程中加入氯。自來水當中的氯，會讓頭髮產生乾澀斷裂分岔、皮膚層脫落，甚至於產生皮癬過敏症。氯與水中之有機物化合產生三鹵甲烷之致癌物質，水質愈髒，加氯愈多，產生之三鹵甲烷也愈多，此種化合物用煮沸後不能去除。大多數的孔蝕發生於含氯離子或氯化物介質中發生，因此在水質檢測報告中氯鹽的數值將值得我們重視，在陽極的極化條件下，介質只要含氯離子或氯化物便可以使金屬產生孔蝕現象，隨著介質中氯離子濃度的增加，孔蝕的電位將會下降，使得孔蝕易於發生，也更容易加速蝕穿。在氯化物中含有氧化性金屬陽離子如 FeCl_3 、 CuCl_2 、 HgCl_2 等等，屬於高反應的孔蝕介質。由於其金屬離子的還原電位較高，參照日本LHCT的檢驗報告，當電位越高則孔蝕率越高(低於100mV無孔蝕現象)，電位越高的情況下就算缺氧，也能在陰極上進行還原，增加陽極的去極化作用。日本LHCT的檢驗報告中提到酸鹼值越低，則孔蝕發生的機率就越高(>7.5則無孔蝕現象)。當介質的溫度升高，金屬孔蝕電位將會下降，孔蝕將會加速形成。當流速降低介質處於靜止狀況下，孔蝕的速度比高流速介質下的速度快，因此可得知高流速可降低孔蝕現象的發生，加大流速的情況下(仍處於層流狀態)，將有利於將氧向金屬表面輸送，容易形成鈍化膜，並可以減少雜質沉積在金屬表面的機會，進而降低孔蝕的發生機會。當熱水器處於經常運轉的情況下，則孔蝕的程度將會較輕，長期不使用下則會很快出現蝕孔，但若把流速增高到湍流時，表面的鈍化膜將會被沖刷，此時的腐蝕便不是孔蝕，而是磨損腐蝕。金屬的表面光滑度及清潔度，也對孔蝕有一定的影響性。一般來說越光滑和清潔的表面越不容易發生孔蝕，沉積有灰塵或是雜質的表面，則容易引起孔蝕，因此如同前面所提，熱水輸送管路在低流速區域，孔蝕的機率將會增加。

三、熱水器循環系統管路防蝕方法

以管路材料做分析：熱水器循環系統利用高熱容量介質來吸(散)熱的設計，通常會在任意二物體的接觸面，造成熱流阻滯的現象，此種接觸熱阻的效應在許多文獻中皆有深入的探討，如Kenneth W. B.等人[1]、Miroslav Colic等人[2]及R. L. D. Cane等人[3]。接觸熱阻的形成是因表面粗糙度、表面缺陷以及界面未對準等因素而形成之因素。加熱或冷卻水循環系統一般會產生的問題有：(1)水垢沈積物：當冷卻水中溶解性鹽類超過飽和濃度時即會產生無機鹽類沈積(稱之為水垢Scale)，而大幅降低熱交換效率，通常冷卻水系統較常見之水垢有碳酸鈣、硫酸鈣等。(2)腐蝕：會造成冷卻水系統管線設備腐蝕之原因一般有下列幾項原因：a.水中溶氧及溶解性鹽類濃度增加所造成之一般性腐蝕(General Corrosion)。b.系統中兩種不同金屬互相接觸造成的流電腐蝕(Galvanic Corrosion)。c.冷卻水中之雜質或腐蝕所產生沈積物而造成沈積物下腐蝕(Under Deposit Corrosion)。(3)微生物繁殖：由於大自然的陽光與水中之養份使細菌(Bacteria)、藻類(Algae)、真菌(Fungi)等滋長快速，如不加以殺滅，將造成系統管線或熱交換器微生物及其黏泥之污物。水垢的主要成份為 CaCO_3 ，其導熱係數僅 $0.6\sim 20 \text{ Kcal}/\text{m}^2\cdot\text{hr } ^\circ\text{C}$ 之間，而銅的導熱係數是 $260\sim 340 \text{ Kcal}/\text{m}^2\cdot\text{hr } ^\circ\text{C}$ 之間，因此，結垢不僅影響傳熱效率，而且還會增加能源的消耗。水垢形成需要三個條件：1.鈣鎂離子；2.有機物或膠體；3.溫度。在高溫狀態下鈣鎂離子與有機物或膠體結合就形成水垢。水垢降低了製冷機的熱交換率，導致能源損耗、維護與清洗成本增加、廢水處理成本、設施損壞...等風險。若在鍋爐中形成鍋垢，減低熱的傳導性，影響鍋爐效率，妨礙水在管中流動，甚至造成爆炸。腐蝕控制的方法有很多，

陰極防蝕法運用外加電流的方式，可使腐蝕最後減至為零，使金屬表面在腐蝕環境中無限期保持不損壞。其依賴外加電流，將局部作用電池之陰極極化到陽極之開路電位(open circuit potential)，因為陰極與陽極的電位相同，彼此間沒有電位上的差異，腐蝕電流將不再流動。或以另一個方式來看，在外加電流密度數值高到足以使得一正電流流到金屬表面所有之面積(包括陽極面積)。如此，金屬離子便無趨勢進入溶液。但是不能用來避免水界面以上金屬之腐蝕，因為外加電流不能到達與電解液未接觸之金屬表面。也不能使用具有阻止保護電流進入之阻隔面積，例如水冷卻管的內面(除非將輔助陽極伸入管內)。可運用陽極保護法之金屬和合金，係當陽極極化時其很易成鈍態者，並且其電流導通數值很低。而不適用陽極保護法者，例如，鋅、鎂、鋁、銀、銅或銅合金等。敷塗防蝕法中以金屬塗層法為主，運用熱浸法(hot dipping)或藉在水溶液電解液中電鍍(electroplating)，較少程式之塗層可用金噴射法(metal spraying)，用噴槍將金屬溶化並同時以小滴噴出，所得的塗層是多孔性，但其具吸附性，並且可以得到任何希望厚度。這種塗層的優點，是可塗敷於已製成之裝置。其有孔隙時，可用熱塑性(thermoplastic)樹脂填滿，以便增加其腐蝕抵抗性，膠著(cementation)製備法，是將金屬材料在高溫金屬粉末和適當助熔劑(flux)之混合物中滾動，容許金屬擴散到母體金屬材料，也可藉將金屬零件浸於一裝有塗料金屬熔融液之溶鈣池(bath of molten calcium)來製備G. Carter [8]。所有工業上製成之金屬塗層，多少均具多孔性。此外塗層在運輸或使用時亦有被損壞，在孔隙或傷痕底部之伽凡尼電池作用變成一重要因素，因此其決定塗層是否可用，從腐蝕的觀點，金屬塗層可區分為兩類，(1)貴重金屬塗層(noble)(2)替代性金屬(sacrificial)。正如其名之涵義，貴重金屬塗層在伽凡尼電池系中，其比母體金屬為貴重，暴露於孔隙處伽凡尼電流方向會加速母體金屬之腐蝕，最後會逐漸腐蝕塗層底部之金屬。犧牲塗層則伽凡尼電流方向是自塗層經電解液到母體金屬；使得母體金屬被陰極保護，只要有適當之電流流動和與塗層保持接觸，母體金屬便不會發生腐蝕，當然塗層越厚，連續之陰極保護時間越長。馬口鐵(tin plate)每年生產量約為數百萬噸，大多數用來製造近數十億之食品容器，因為電沉積錫比熱浸法均勻，並可生產較薄塗層，現今多數供應之薄片稱為電解錫板。錫鹽不具毒性，使得馬口鐵理想地盛裝飲料和食品。在鍍錫容器外面錫與鐵相較是陰極，依照標準電位，錫為-0.136伏特，而鐵為-0.440伏特。然而在內面，錫與鐵相較幾乎永遠為陽極，因此錫可陰極保護母體鋼，這種極性顛倒之發生是非常幸運，因為 Sn^{++} 活度大大地降低，導致錫之電位向活性方向改變。錫是一種兩性金屬，與酸和鹼均會作用，但其對中性或近中性媒質，具相當之抵抗性，它在軟水中不會腐蝕，故多年來均使用於輸送蒸餾水。僅因錫產量不多和價格昂貴，才以其他材料(例如鋁)，來替代輸送蒸餾水，在非氧化稀酸中(例如HCl、 H_2SO_4)之腐蝕大部份是決定於酸中溶解之氧氣濃度，因錫之氫過氧電壓很高，以致伴隨腐蝕之氫氣生成受到限制業經除去空氣之醋酸，不論冷和熱，錫之腐蝕均緩慢(15到60mdd)。NH₄OH和Na₂CO₃之腐蝕不大，但在濃NaOH中侵蝕速率很快，並生成硬脂酸鈉，如同在酸中一樣，通空氣會增加腐蝕速率，在沸點時速率會增加十倍，顯示腐蝕率隨溫度有顯著地增加。抑制劑是一種化學物質，當添加少量濃度於環境中，會有效地減少腐蝕速率，抑制劑通常以下列方式來區分(1)鈍態劑(2)有機抑制劑，包括防銹油脂化合物(slush compound)和酸洗抑制劑(3)氣相抑制劑(vapor inhibitor)。鈍態劑通常是無機氧化性物質(例如鉻酸鹽、亞硝酸鹽、鉬酸鹽)，其使金屬成鈍態並將腐

蝕電位向貴重方向移動十分之幾伏特，非鈍態性抑制劑，諸如酸洗抑制劑，通常為有機物質，其對腐蝕電位的影響甚小。鐵在無氧氣溶解之水中，常溫時腐蝕甚小，所以欲減少鐵和鋼在淡水或海水中之腐蝕速率，有效之實用方法，是減少氧氣溶解之量。同理，銅、黃銅、鋅和鉛之腐蝕亦可減少，可以除去活化的方式，例如在一密閉槽內將熱水緩慢地流過一大鋼床或是薄片表面，保持足夠長的時間與鋼發生腐蝕作用，使水中大部份氧氣被消耗掉，隨後過濾以除去懸浮之銹，工業用水也可採用添加鹼類或抑制劑的方式。四、浸泡實驗和加上使用電化學方法為加速腐蝕之速率，再以純水、自來水、地下水三種水質做腐蝕的探討。

(一)銅管腐蝕的狀況

1.以固定電壓 1.5 伏特，通入電流後，在左右銅管附近產生化學變化，三種水質產生反應物之時間如下：

地下水反應時間為 7 分鐘

自來水反應時間為 20 分鐘

純水反應時間為 32 分鐘

2.以固定電壓 5 伏特，通入電流後，固定時間為 3 小時及 12 小時，取出清潔表面腐蝕和烘乾後，測量銅管損失的重量，數值如表 3 所示，由表 3 之重量損失數據中，可以發現兩種現象：

(1)地下水在兩種時間的損失重量差異性較大。

(2)負極的銅管並未有重量之損失。

表3 銅管在不同水質及時間的損失重量(單位:g)

時間(hr)	水質		純水		地下水		自來水	
	陽極	負極	陽極	負極	陽極	負極	陽極	負極
0	14.61	14.41	15.35	14.41	15.12	14.56		
3	14.59	14.41	15.30	14.41	15.08	14.56		
0	14.53	14.37	15.28	14.39	15.00	14.49		
12	14.5	14.37	15.19	14.39	14.93	14.49		

3.三種水質對銅管腐蝕之表面狀況，圖 4 所示為初始銅管之表面狀況。



圖 4 浸泡電化學反應前之銅管表面狀況

(1)將銅管取出，發現陰極之銅管表面較無水垢附著；而陽極產生腐蝕現象較為明顯，且產生較多之水垢。如圖 5~圖 7 所示。



圖 5 以純水浸泡銅管使用電化學反應 7 日後之表面狀況



圖 6 以地下水浸泡銅管使用電化學反應 7 日後之表面狀況



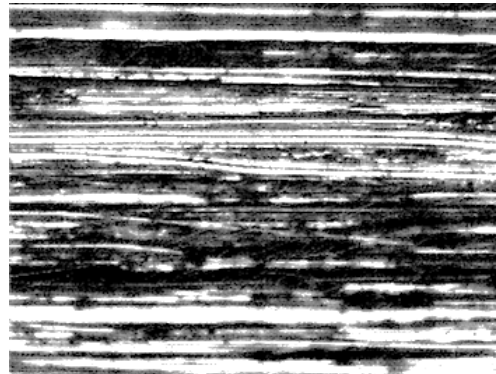
圖 7 以自來水浸泡銅管使用電化學反應 7 日後之表面狀況

(2)將三種水質產生腐蝕之銅管，以金相顯微鏡將各種水質腐蝕表面放大 50 倍和 100 倍做比較。

(a)未浸泡時銅管原始表面狀況如圖 8 所示，表面為砂紙磨痕。



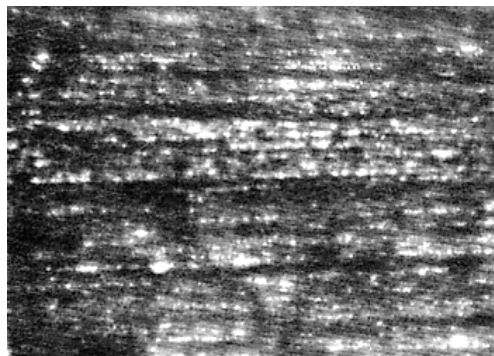
(a)放大 50 倍



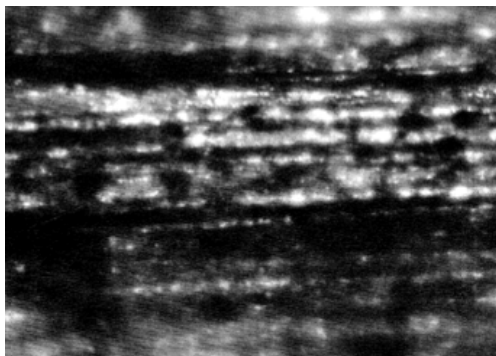
(b)放大 100 倍

圖 8 浸泡前表面狀況

(b)浸泡純水的銅管腐蝕表面狀況如圖 9 所示，有較多且均勻分佈的孔蝕現象。

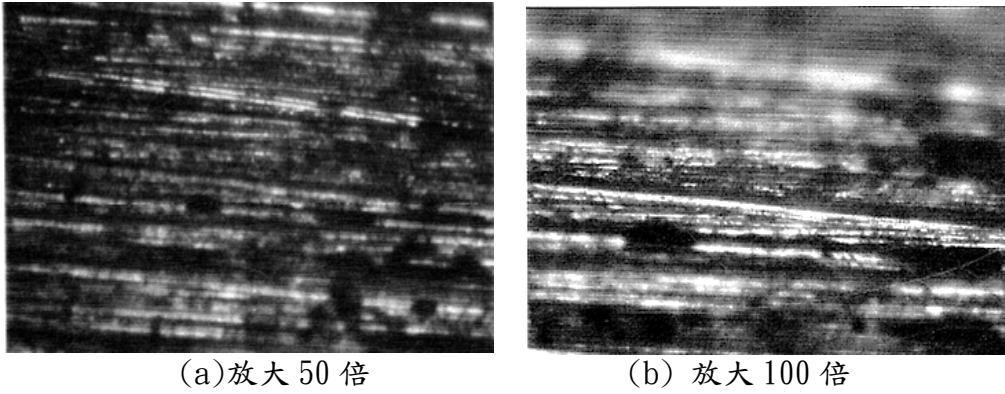


(a)放大 50 倍



(b)放大 100 倍

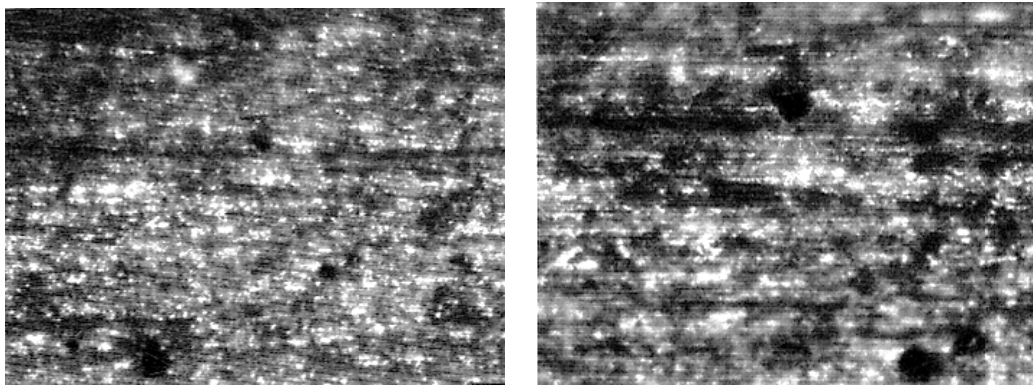
圖 9 純水浸泡使用電化學法 12 小時後表面狀況



(a)放大 50 倍 (b) 放大 100 倍

圖 10 地下水浸泡使用電化學法 12 小時後表面狀況

(d)浸泡自來水的銅管腐蝕表面狀況如圖 11 所示，有較小且孔深較深的孔蝕現象。



(a)放大 50 倍 (b) 放大 100 倍

圖 11 自來水浸泡使用電化學法 12 小時後表面狀況

(二)銅管內部流場的分佈狀況

溫度 25°C、45°C、65°C 時之濃度梯度如圖 12~圖 14 所示。由圖可以看出銅管內部之濃度，在三種溫度下並無明顯的變化，故在較小的圓形管內濃度梯度不會因溫度而有較大的變化。

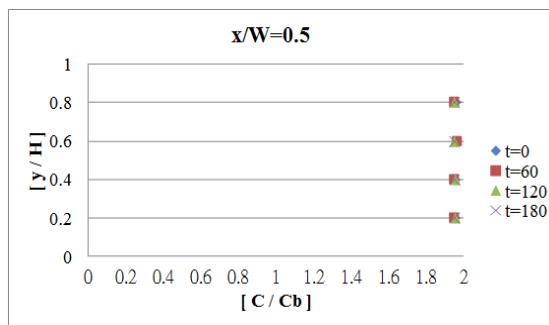


圖 12 25°C 濃度分佈圖

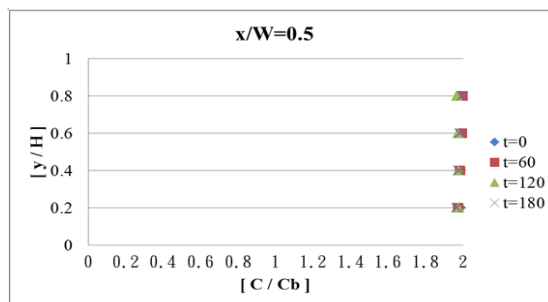


圖 13 45°C 濃度分佈圖

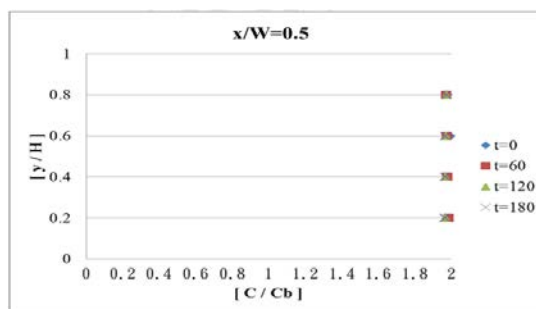


圖 14 65°C 濃度分佈圖

(b) 以雷射光暗影法進行溫度 65°C 流場觀察並記錄其於 0 分、30 分、90 分、180 分所觀察之現象，如圖 15~圖 18 所示。

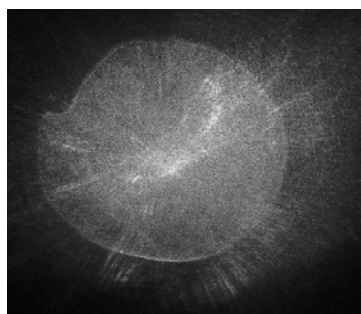


圖 15 溫度 65°C 反應 0 分

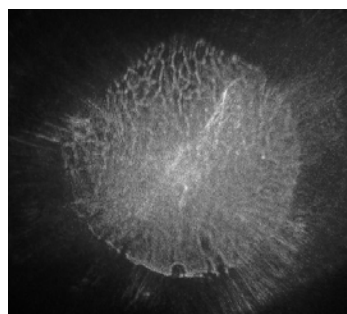


圖 16 溫度 65°C 反應 30 分

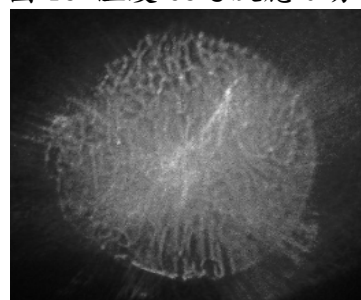


圖 17 溫度 65°C 反應 90 分

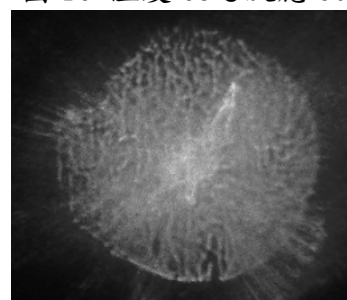


圖 18 溫度 65°C 反應 180 分

伍、結論

以不變更燃氣熱水器之主體結構下，只要改變水的組合結構，使水垢鬆脫後而不再結垢，即可提高循環水中的濃縮比，無須密集大量更換水，熱交換器不結垢，可提高制冷能力及燃氣熱水器熱效率。

一、清除管內的鐵銹及鈣化物，減低水管銹蝕爆裂 硬垢軟化鬆脫永不結垢。

二、循環水濃縮比可提高且無須密集大量換水能有效省水。

三、熱交換器不結垢，提高制冷能力超省電減少停機維護時間。

四、不用化學藥品長期控制結垢，有效抑制細菌控制退伍軍人症發生，保護管理人員健康。

五、水質分析中所含之硫酸鹽經氯化將形成該金屬的含水硫酸鹽之礬類礦物(水膽礬 $\text{CuSO}_4(\text{OH})_6$)，形成沉積物下腐蝕，蝕孔內的金屬表面處於活態，蝕孔外的金屬表面處於鈍態，便形成微電偶的腐蝕電池，因陽極的電流密度很大易形成所謂流電腐蝕造成孔蝕的加速。當孔蝕處二次產物的產生，以及該處流場的流速過於緩慢的情況下，將造成滯

流的現象。孔內的介質 PH 濃度漸增，水中的鹽類如 $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ 將形成 CaCO_3 而沉澱成水垢。水垢層與鏽蝕層在孔內形成封閉的腐蝕電池，當封閉現象產生後，孔內與孔外的介質交換將更困難，促使陽極的融解速度達到最大，造成所謂的“自催化酸化作用”，電位差將從 mV 級提高至 1V，再加上重力的方向作用，構成了孔蝕的挖深行為，高速度的深化便將銅管斷面給蝕穿。因此，只要一旦出現內部的蝕孔，短期內就會出現熱水管路的漏水現象。故以純水浸泡產生之表面腐蝕，較為均勻，自來水其次，而地下水較其他為差，表面有比較多之不規則且大面積的腐蝕。

六、由流場實驗觀察可知當介質的溫度升高，金屬孔蝕電位將會下降，孔蝕將會加速形成，而濃度分佈及流動的形態，銅管內應會產生均勻性之腐蝕。

參考文獻

- [1]Kenneth W. B. and Marianna A. B., “Laboratory studies on magnetic water treatment and their relationship to a possible mechanism for scale reduction” . Desalination 109,pp. 131-148, 1997.
- [2]Miroslav Colic , Dwain Morse. , “The elusive mechanism of the magnetic memory of water” .A: Physicochemical and Engineering Aspects 154, 167-174, 1999.
- [3]R. L. D. Cane, S. B. Clemes and D. A. Forgas, “Heating recovery heat pump operating experiences” ,ASHRAE Trans.,100(2), 165-172,1994.
- [4]李清安、張克勤、李聰盛、鍾光民 “國內太陽能熱水系統使用水質分析”，太陽能及新能源學刊，第九卷第一期，pp.18-22，(2004).
- [5]ASTM G31-72(reapproved 1995),“Standard Practice for Laboratory Immersion Corrosion Testing of Metals”, Annual Book of ASTM Standard, ASTM, Philadelphia.
- [6]CNS 13753,“金屬及合金之腐蝕-大氣腐蝕性”，中國國家標準，經濟部標準檢驗局，民國 85 年
- [7]C. R. Wilke, M. Eisenberg and C. W. Tobias, "Correlation of Limiting Currents Under Free Convection Conditions", J. of the Electrochemical Society, Vol.100,pp.513-523, 1953.
- [8]G. Carter,Metal progr., 93,117(1968).