发电厂凝汽器铜管的腐蚀

苏光浩，　舒保华
(武钢职工大学 矿冶系,湖北 武汉 430080)

摘　要:结合发电厂凝汽器铜管在循环冷却水中产生腐蚀破坏的实际,对腐蚀部位和非腐蚀部位的微观组织进行的金相检测表明:凝汽器铜管点蚀深度达 0.125～0.138mm;在腐蚀照片上,还可见到黄铜的层式和栓式脱锌,把某些部位腐蚀产品溶除后,基体上留下一个蚀变了的残余结构。图 6 参 4

关键词:凝汽器;铜管;腐蚀;循环冷却水
中图分类号:TK264.1+1　　**文献标识码**:A

Corrosion of Copper Based Condenser Tubes

SU Guang-hao, SHU Bao-hua
(Faculty of Architecture, Wugang Employee's College, Hubei Wuhan 430080)

Abstract: Microscopic metallographic examination of power plant brass condenser tubes, which have been exposed to actual corrosion in the circulation cooling water, both at location attacked as well as at locations not attecked by corrosion show that: the depth of corrosion pits is 0.125～0.138mm and, according to metallogrophic pictures, dezincification has proceeded either layer-wise or pit-wise, leaving a corrosion disfigured remnant structure on the matrix after the corrosion products have been dissolved. Figs 6 and Refs 4.

Key words: condenser; brass tubes; corrosion; circulating cooling water

0　概述

某发电厂两台125MW 发电机组用铜管凝汽器,循环水量约 20000m^3/h,补充水量约 1700m^3/h,其冷却管材采用 HSn-70-1A 铜合金,规格 ϕ25×1×7565,每组 16000 根,重约 80 多吨。使用 1 年多就产生较严重的早期腐蚀破损而导致泄漏。对因腐蚀破损换出的凝汽器铜管及管内的腐蚀产物进行了化学分析。详见表 1 和表 2。

表 1　铜管材质的化学分析,%

编号 \ 元素	Sn	As	Cu	Fe	Pb	Zn
归管	1.18	0.041	71.0	0.024	0.008	余量
内管	1.03	0.041	71.0	0.042	0.008	余量
外管	1.00	0.045	70.0	0.050	0.008	余量

表 2　腐蚀产物的化学分析,%

元素	C	S	Cl^-	推测产物组成
数据	3.8	0.495	未检出	$Cu_2(OH)_2CO_3$ 66.5%,$CuSO_4$ 2.47%

1　凝汽器铜管的金相检测

对产生腐蚀和未腐蚀的凝汽器铜管进行了金相检测,结果如下。

1.1　产生腐蚀铜管的金相图片

对因腐蚀而换出的铜管进行了金相检测,结果见图 1～图 4。



图 1　铜管的点蚀

收稿日期:1999-06-22
作者简介:苏光浩(1952～),男,副教授。武钢职工大学矿冶系金相教研室主任。

© 1994-2006 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

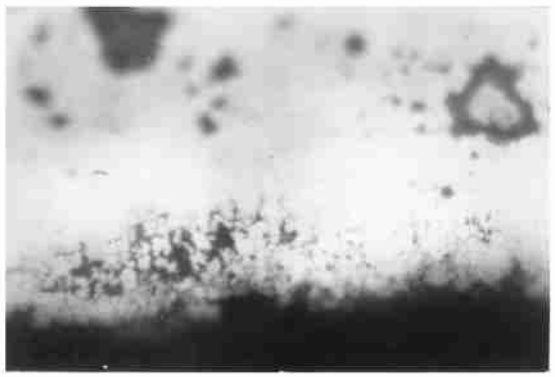


图 2　铜管的栓式脱锌腐蚀和夹杂物



图 3　铜管拴式脱锌



图 4　铜管层式脱锌

1.2　分析

铜管点蚀是凝汽器使用 1 年多后腐蚀较普遍的一种破坏形式。点蚀坑深达 0.125～0.138 mm。在蚀孔周围,特别是其下方,有继续扩展的孔隙,这些孔隙正在渗入冷却水,使更深层的组织产生腐蚀。

腐蚀的蚀坑基体呈粉红色或棕红色,蚀孔内壁为 $Cu_2(OH)_2CO_3$(绿蓝色)和 $CuSO_4$(绿蓝)等所覆盖;在蚀孔上方,有一含 Cu_2O 和 $CaCO_3$ 物质的半球形小丘。

栓式和层式脱锌腐蚀(图 2～图 4),位置在与水接触的一侧,其特点是腐蚀沿着局部区域向深处扩展,而其周围的区域没有发生变化或者仅是较轻微的腐蚀。较不稳定的组织腐蚀以后,产生大量的蚀坑,使冷却水可以沿着蚀坑到达铜管的更深处,这样腐蚀的前沿不断向铜管的内部扩展。当某些不稳定组织被浸蚀完之后,在铜管的基体上就留下另一些组织的疏松骨架,形成一种蚀变了的残余结构。图 3 所示的栓式脱锌,腐蚀的坑深达 0.138mm。

在图 2 的视场中,有两个较大的夹杂物。金相检测表明,这是两类不同的夹杂,左下角的夹杂与基体的交界处已腐蚀(制样引起的),夹杂物颜色与基体相近,右下角的夹杂呈黑色,似为非晶态物质。

2　讨论

2.1　在工业冷却水系统中铜合金的腐蚀

根据化学热力学的观点,某些金属材料在冷却水中是不稳定的,它们最终将通过腐蚀到达各自的稳定状态——腐蚀产物。根据检测,该厂从凝汽器中换出铜管的腐蚀形态,既有点蚀,也有成分选择性腐蚀。

2.1.1　点蚀

点蚀是一种由小阳极、大阴极腐蚀电池引起的阳极区高度集中的局部腐蚀形式。各种点蚀孔的剖面形状见图 5。值得强调的是,点蚀是一种

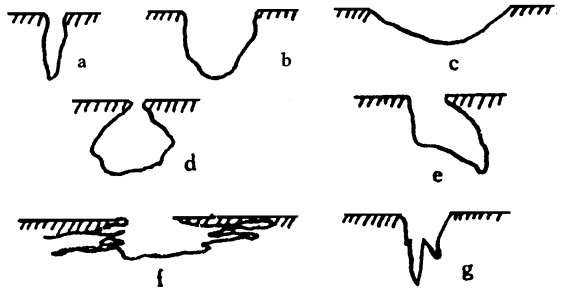


图 5　各种点蚀孔的剖面形状

a - 窄深形;b - 椭圆形;c - 宽浅形;d - 皮下形;e - 底切形;f - 水平形;g - 垂直形

© 1994-2006 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

外观隐蔽而破坏性大的局部腐蚀,虽然因点蚀而损失的金属重量很小,但它能使铜管腐蚀穿孔直至设备报废。

铜在冷却水系统中的腐蚀反应可表示为:

$Cu^0 - e \longrightarrow Cu^+$

$Cu^0 - 2e \longrightarrow Cu^{2+}$

$2Cu^{2+} + H_2O \rightleftharpoons Cu_2O + 2H^+$

$2Cu^{2+} + H_2O + 2e \rightleftharpoons Cu_2O + 2H^+$

铜和铜合金在某些淡水中易产生"结瘤状"点蚀,该电厂也属此类,在受侵蚀的区域覆盖有由腐蚀产物以及水中沉积出的 $CaCO_3$ 组成的小丘或"瘤"。在侵蚀性水中,可导致在较短时间内即发生穿孔。不仅是铜,而且铜合金,如黄铜、青铜,甚至较耐腐蚀的铜镍合金(如 70/30 Cu-Ni)都可能遭受点蚀破坏。

铜在较硬水中发生点蚀时生成的蚀孔及其腐蚀产物形貌如图 6 所示。蚀孔的内壁几乎总是被固体 $CuCl_2$(白色)、或 $Cu_2(OH)_2CO_3$(绿蓝色)、$CuSO_4$(绿蓝)等所覆盖,而横跨蚀孔口有一层带孔蚀的 Cu_2O 隔膜,此隔膜下面的、由腐蚀产物水解生成的坚实 Cu_2O 粗晶支撑着,在蚀孔上方,在 Cu_2O 隔膜上盖着一半球形的、含有不溶性铜盐(主要是绿色碱式碳酸盐和氯化物)的 $CaCO_3$ 丘。

铜的点蚀存在着一个临界电位:对丝状样品为 $+0.35V_{SHE}$,对管状样品为 $+0.42V_{SHE}$。只有高于此临界电位,才发生点蚀。

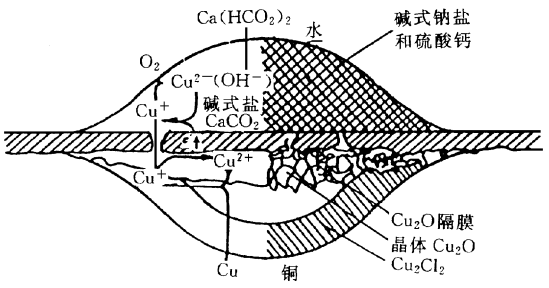


图 6　带有 Cu_2O 保护膜的铜在硬水中点蚀机理示意图

2.1.2　成分选择性腐蚀

成分选择性腐蚀又称"脱合金元素腐蚀"或"选择性浸出",这是合金中某种活性较强的组分(或相)优先脱除而遗留下一个蚀变了的残余结构的一种腐蚀形式。图 2 和图 3 所示黄铜的脱锌就是典型的成分选择性腐蚀的例子,在腐蚀过程中,锌被优先溶解而留下多孔的铜的骨架,其机械强度几乎降到零。

拴式脱锌发生在黄铜表面的局部区域(图 2),层式脱锌则较均匀地波及较广泛的表面。这两种脱锌的区别主要是脱锌区域的形态不同。一般而言,含锌量较低的黄铜,在中性、碱性和微酸性介质中,在高含盐量和高于室温条件下,较易产生栓式脱锌;含盐量较高、或含盐量较低的酸性环境、或弱酸盐介质中,都可能发生层式脱锌。

通常,黄铜的含锌量愈高,脱锌的倾向愈高。如果锌量超过 35 %的黄铜将出现富锌的β相,形成α+β两相组织。两相黄铜的脱锌倾向比单相黄铜要严重一些。由于β相的阳极性比α相强,故双相黄铜的脱锌腐蚀往往从β相开始,然后再发展到低锌的α相。

脱锌与黄铜的其它腐蚀形式有密切的关系,尤其是应力腐蚀。在黄铜应力腐蚀开裂过程中,在裂缝的界面上发生脱锌作用,在裂纹附近锌的这种动态损失有助于应力腐蚀裂纹的扩展。因此,脱锌是黄铜应力腐蚀开裂的主要起作用的因素之一。

2.2　冷却水系统中换热管子的腐蚀隐患

换热管子的腐蚀及其隐患往往是造成换热器发生事故的重要原因。这些腐蚀及隐患主要有:酸清洗中,换热器管子表面的氧化膜或保护膜被破坏而引起均匀腐蚀或点蚀;氢进入某些金属内部造成氢脆;装运和存放不妥,换热器管子中存留很多水而造成腐蚀;在制造、加工和安装的各个阶段,管子内可产生残余应力,引起应力腐蚀破坏;在高温下进行热处理时,管子表面可能生成氧化物、碳化物、氢化物等降低其耐腐蚀性;在无缝金属管的生产中,发生双金属分层——即"脱壳"现象会影响管子的使用寿命;在组装施工中,对管子管头进行打磨,不仅把耐腐蚀较好的氧化膜层去掉了,而且还使管头部分的管壁变薄,从而使其耐腐蚀性能降低等等。

2.3　在冷却水系统中金属防护方法

在冷却水系统中的金属设备,除了各种换热器之外,还有泵、管道、阀门等。从腐蚀和腐蚀控制而言,其中的关键设备是换热器。这不仅是由于换热器腐蚀后更换的费用高,而且更重要的是冷却水泄漏入工艺物质系统会造成生产事故,甚至迫使停产,这种情况造成的经济损失更大。因

© 1994-2006 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

此,工业冷却水系统中的腐蚀控制,主要是各种换热器或换热设备的腐蚀控制和防护。

《工业循环冷却水处理设计规范》GB50050-95 中对循环冷却水系统中腐蚀控制指标的规定是:

碳钢换热器管壁腐蚀速率　<0.125mm/a;

铜、铜合金管的腐蚀速率　<0.005mm/a;

不锈钢换热器管腐蚀速率　<0.005mm/a。

冷却水系统中金属设备腐蚀控制的方法很多,但常用的有如下五种:①添加冷却水缓蚀剂;②提高冷却水的 pH 值;③采用新型耐腐蚀材料的换热器;④采用防腐涂料涂覆;⑤阴极保护。

这些腐蚀控制方法各有千秋,应根据现场具体条件灵活应用。一般来说,缓蚀剂主要用于密闭和敞开式循环冷却水系统中,而很少用于直流冷却水系统。涂料涂覆和阴极保护主要用于敞开式循环冷却水系统和直流水系统。是否采用新型耐腐蚀材料换热器,应取决于冷却水和工艺介质两者的腐蚀性。提高 pH 值的腐蚀控制方案常与添加缓蚀剂联合使用。经验表明,冷却水系统中碳钢设备采用涂料涂覆的阴极保护的联合方法,是既经济又有效的办法。

3　结论

基于对材质为 HSn-70-1A 型复杂黄铜的金相检测,详细叙述了黄铜的点蚀和成分选择性腐蚀。冷却水系统中换热器管子存在的各种腐蚀隐患,本文仅列出几种,供现场人员参考。金属设备在冷却水中腐蚀控制的五种方法,它们各有优缺点和适用条件,应根据现场情况灵活采用。

参考文献:

[1]《有色金属及其热处理》编写组著. 有色金属及其热处理. 国防工业出版社,1981.8

[2] 洛阳铜加工厂中心试验室金相组编. 铜及铜合金金相图谱. 冶金工业出版社,1983.12

[3] 周本省. 工业冷却水系统中金属的腐蚀与防护. 化学工业出版社,1993.10

[4] 杨　武等. 金属的局部腐蚀. 化学工业出版社,1995.1

行业信息

发电设备行业科技情报网汽轮机、锅炉、辅机分网第七届年会在宁波召开

发电设备行业科技情报网汽轮机分网、锅炉分网、辅机分网第七届年会于 1999 年 9 月 21 日至 23 日在宁波举行,26 个单位 32 位代表参加了会议。会议由汽轮机、锅炉、辅机分网的网长单位哈尔滨汽轮机有限公司、东方锅炉(集团)股份有限公司、上海动力设备有限公司共同主持。

汽轮机、锅炉、辅机分网的网长单位向大会汇报了分网的工作,检查了各分网情报课题的完成情况,会议还增补了 3 项课题的立项,并对已完成并交流的课题成果进行了奖励,并对下阶段各分网的工作进行了布置。

同时会议进行了关于发电设备行业面临的形势及今后发展动态的专题报告和情报交流,大家一致认为情报网的工作开展正常,与会代表对进一步开展科技情报网工作提出了许多有益的意见和积极的建议。

会议要求继续办好网刊及各分网网刊的工作,各成员单位积极投稿,提供各种信息资源,做好情报资源共享工作,充分发挥情报的效益。同时,配合做好第八届全网大会的筹备工作,抓紧准备第八届全网大会的交流课题和立项课题。会议相信,通过网内各成员单位广大情报人员的辛勤劳动,网的工作将出现新的发展,涌现更多新的情报成果,为发电设备行业的技术进步,发挥自己更大的作用。

倪佩伦

© 1994-2006 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net