

DOI:10.3969/j.issn.1001-4551.2014.06.016

船用冷凝器换热管的失效分析*

熊从贵, 林 通, 王昕光, 王建东

(温岭市钱江化工机械有限公司, 浙江 温岭 317500)

摘要: 针对船用海水冷凝器铜合金换热管腐蚀失效的问题,对铜合金换热管进行了腐蚀失效分析,进行了换热管失效部位外观形貌分析;对失效的换热管和完好的换热管进行了材料化学成分分析,并与材料的化学成分标准值做了对比;运用扫描电镜对换热管失效部位腐蚀产物进行了射线能谱分析;进行了换热管失效部位腐蚀坑扫描电镜分析。研究表明,腐蚀是从换热管内部开始的,并且在换热管腐蚀部位没有检测到砷元素;结合铜合金在海水中的腐蚀失效机理可知,该海水冷凝器换热管失效为换热管材料中砷元素偏析导致的脱锌腐蚀。

关键词: 船用冷凝器; 铜合金管; 脱锌腐蚀; 材料选择

中图分类号: TH45; U661.5; TK172.4 **文献标志码:** A

文章编号: 1001-4551(2014)06-0753-04

Failure analysis of heat exchanging tube of marine condenser

XIONG Cong-gui, LIN Tong, WANG Xing-guang, WANG Jian-dong

(Wenling Qianjiang Chemical Engineering Machinery Co. Ltd., Wenling 317500, China)

Abstract: Aiming at the problem of marine condenser copper alloy tube corrosion failure, corrosion failure analysis on the copper alloy tube was carried out. Appearance of the failure position on the tube were analyzed. The chemical composition of the material on the failure tube and the intact tube were analyzed, and were compared with the standard value of the chemical composition of material. The corrosion products of the failure location were analyzed by the energy dispersive X-ray analysis using the scanning electron microscopy on the tube. The corrosion pit of the failure location were analyzed by scanning electron microscope analysis on the tube. The results show that, the corrosion is begin from inside of the tube, and detected at the corrosion position of the tube did not arsenic element. Combined with the corrosion mechanism of copper alloy in seawater, the experimental results show that, the seawater condenser tube failure is the segregation of arsenic in materials of the tube caused by dezincification corrosion.

Key words: marine condenser; copper alloy tube; dezincification corrosion; selection of materials

0 引 言

船用制冷系统是设置在船舶上的用于制取低温工质且工质在系统中循环使用的装置,它一般由压缩机、冷凝器、节流机构和蒸发器组成,冷凝器是制冷系统中的核心设备。随着海洋经济和渔业经济的快速发展,冷藏船、冷冻船和渔船的数量越来越多,制冷系统的规模也越来越大。一般小型的船用制冷系统多

采用氟里昂为制冷工质,部分大型船用制冷系统考虑到安全因素,也采用氟里昂作为制冷工质。

冷凝器将制冷压缩机排出的高温过热态工质冷凝成饱和液体,在管壳是冷凝器中,气态工质在管外冷凝,冷却剂在换热管内流动。船用制冷系统的冷凝器使用海水作为冷却剂,且不需要循环使用。海水含盐量一般在3%左右,是天然的强电解质,海水含氧量丰富,且有种类繁多的微生物,这些条件都对冷凝器的腐蚀起到促进作用。对海水环境下冷凝器的腐

收稿日期: 2013-12-17

基金项目: 温岭市科技计划资助项目(2013C11AA0004)

作者简介: 熊从贵(1982-),男,重庆云阳人,主要从事压力管道设计、压力容器设计、制造和高效换热器研究及技术质量管理工作。E-mail: 1034589719@qq.com

蚀研究,特别是对换热管的腐蚀研究一直以来倍受人们的关注。

本研究通过对一台海水冷凝器的铜合金冷凝管腐蚀部位外观形貌分析、换热管材料化学成分分析、腐蚀产物能谱分析、腐蚀坑扫描电镜分析,结合铜合金在海水中的腐蚀机理,分析失效原因,供海水冷凝器换热管的选材参考。

1 设备基本情况

某公司为一家渔船制造企业加工了十余套同规格的制冷机冷凝器,该冷凝器每两台为一套,全部在东海海域作业。壳程介质为氟里昂制冷剂,设计压力 1.9 MPa,设计温度 110 ℃,壳体和管板采用 Q345R 材料制造;管程介质为海水,设计温度 35 ℃,换热管为高效冷凝管,材质 HSn70-1,换热管管坯标准 GB/T 5231-2001,高效冷凝管标准 GB/T 8890-2007,换热管与管板采用强度胀接连接。于 2010 年 4 月陆续出厂投入使用,出厂时经过 2.2 MPa 气压试验,保压 24 h 无泄漏合格,至 2011 年 5 月用户反映冷凝器的换热管出现泄漏。在停机状态下,将冷凝器两端管箱拆卸后,在壳程充入氮气试压,发现一根换热管有大量氮气泄漏出来,在经过计算确定不影响冷凝器的换热效果后,采取了堵管措施。在此之后,陆续有业主反映冷凝器出现泄漏的情况。

2 换热管腐蚀部位分析

为了解换热管泄漏的具体部位和造成泄露的原因,在停机状态下,笔者采用拔管器将一台冷凝器泄漏的冷凝管拔出来进行具体分析。

换热管泄露部位宏观形貌如图 1 所示。表面有铁锈状附着物,有一个 3 mm×7 mm 的长圆形腐蚀坑且已沿换热管壁厚穿透。换热管剖开后的内部宏观形貌如图 2 所示。在腐蚀坑对应的内表面有约 $\Phi 10$ mm 的腐蚀孔,在中心区域已穿孔,腐蚀孔周围覆盖有绿色颗粒状腐蚀产物。腐蚀孔内大外小,呈喇叭状,说明腐蚀是从内部开始的,沿壁厚方向延伸至外壁,随着腐蚀的继续,然后逐步扩大腐蚀孔。

2.1 材料的化学成分分析

取一段被腐蚀的铜管,制备化学成分分析试样,



图1 换热管腐蚀部位外观



图2 换热管腐蚀部位横剖面

试样编号为 1#;另外取一段相同炉批号的库存铜管,制备化学成分分析试样,试样编号为 2#。分别检测得到各段铜管的化学成分,与 GB/T 5231-2001《加工铜及铜合金化学成分和产品形状》规定的 HSn70-1 合金元素含量进行对比,具体数据如表 1 所示。

表 1 中化学成分检测结果说明,1#和 2#试样化学成分中的 Cu、Sn 和 Zn 主要元素含量都在标准规定范围内,符合 HSn70-1 规定的合金元素含量,但是 1#试样没有检出化学元素 As。

2.2 腐蚀产物能谱分析

本研究采用扫描电镜对腐蚀坑上腐蚀产物的化学成分进行能谱分析,分析结果如表 2 所示。

从腐蚀产物能谱分析结果可以看出,腐蚀产物的主要成分为 Cu、O、Zn、Cl 元素,另外还含有少量 Mg、Ca、Te 和 Si 元素。这说明腐蚀产物有氧化铜和氧化锌,其中 Mg、Ca、Te、Si 和 Cl 元素来自海水附着在腐蚀坑周围产生的沉积物,以上分析结果表明 Cu 和 Zn 已被氧化。

表1 化学成分(质量百分比)

元素	铜 Cu	铅 Pb	锡 Sn	铁 Fe	砷 As	锌 Zn	镍 Ni
1#试样	69.91	< 0.05	0.93	< 0.10	—	28.28	—
2#试样	69.93	< 0.05	0.92	< 0.10	0.037	28.27	—
HSn70-1(标准值)	69.0~71.0	0.05	0.8~1.3	0.10	0.03~0.06	余量	0.5

表2 腐蚀产物能谱分析结果

	AN	系列	Net	Unn.C [质量%]	nor.C [质量%]	原子数 [at. %]	错误 [质量%]
Oxygen	8	K 系列	5 298	15.89	17.63	42.80	2.49
Sodium	11	K 系列	1 176	4.54	5.04	8.51	0.39
Magnesium	12	K 系列	605	1.71	1.89	3.03	0.16
Aluminium	13	K 系列	787	1.59	1.76	2.54	0.13
Silicon	14	K 系列	1 972	2.63	2.92	4.03	0.16
Sulfur	16	K 系列	393	0.62	0.69	0.84	0.07
Chlorine	17	K 系列	2 787	4.15	4.61	5.05	0.20
Copper	29	K 系列	6 526	27.24	30.21	18.47	0.85
Zinc	30	K 系列	2 381	11.94	13.24	7.87	0.45
Antimony	51	K 系列	5 857	9.73	10.79	3.44	0.34
Tellurium	52	K 系列	5 367	10.12	11.22	3.42	0.36
总计				90.17	100.00	100.00	

2.3 断口分析

本研究采用扫描电镜对腐蚀坑进行腐蚀形貌分析,腐蚀坑不同部位的腐蚀形貌如图3~6所示。可以看出,腐蚀坑附近基体材料原子附近杂质被氧化脱落,腐蚀坑表面含有大量的白色沉积物,沉积物下有腐蚀孔。

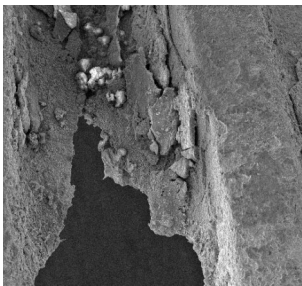


图3 腐蚀坑形貌70×

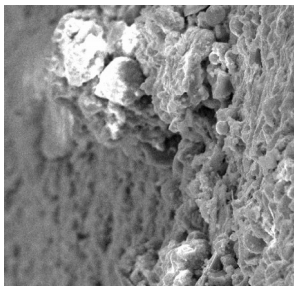


图4 腐蚀坑形貌1 300×

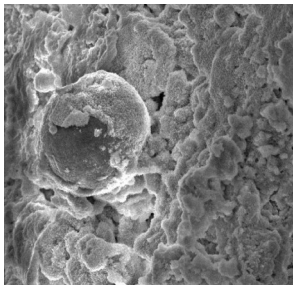


图5 腐蚀坑形貌2 300×

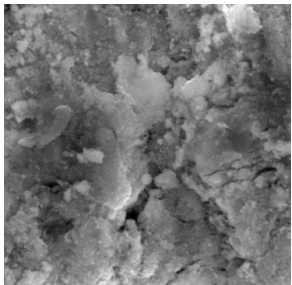


图6 腐蚀坑形貌8 000×

2.4 失效原因分析

从铜管宏观形貌可以得出,铜管的绝大部分表面无腐蚀,只有极个别部位出现腐蚀坑,且铜管是从内壁先开始腐蚀直至穿孔,是典型的局部腐蚀,从腐蚀机理上分析是一种选择性脱锌腐蚀^[1]。

铜管材质为HSn70-1,按GB/T 5231-2001《加工铜及铜合金化学成分和产品形状》规定,其最大铜含

量为71%,锌含量约28%。冷凝器使用时,铜管内流体为海水,海水中富含氧元素,以上组合条件符合选择性腐蚀条件。从腐蚀产物能谱分析结果表明Cu和Zn已被氧化,由于Cu~Zn是单相组织,晶界上的Zn元素被氧化成ZnO,在断口形貌上看到腐蚀区域含有大量的白色沉积物即为ZnO,在铜管内壁形成选择性脱锌腐蚀。选择性脱锌腐蚀是绝大多数含锌量较大的铜管发生腐蚀失效的主要原因之一,局部能谱分析时没有砷元素检出,说明砷元素在材料熔炼过程中存在偏析,而砷元素是防止黄铜发生脱锌腐蚀的关键元素,铜管材料中砷元素的偏析很容易诱发局部脱锌腐蚀^[2]。另外,氯离子对铜管表面的氧化膜具有破坏作用,氯离子的存在增加了铜管发生点蚀的几率,也是造成铜管点蚀的重要原因^[3]。

3 黄铜管的脱锌腐蚀机理

海水的含盐量约3%,是天然的强电解质,大多数金属材料在海水中都会发生严重腐蚀。影响金属材料耐腐蚀性的主要因素有溶液中的含氧量、生物活性、温度、盐度、PH值和流速等^[4-6]。黄铜因为在其表面易形成一层致密氧化膜而具有较强的耐海水腐蚀能力,腐蚀速度较低,在海洋工程材料中得到广泛应用。但黄铜在海水中也面临同样的腐蚀问题,脱锌腐蚀是高锌黄铜的一种主要破坏形式。

当黄铜材料的含锌量大于20%时,在电解质溶液中锌元素易被选择性溶解而留下具有多孔表面的铜。这种选择性腐蚀是海水环境中的黄铜冷凝管的主要破坏形式,其结果会使黄铜材料的强度降低,大大缩短材料的使用寿命^[7-8]。含锌量低于15%的铜锌合金,对脱锌腐蚀不敏感,含锌量大于20%的黄铜(包

括单相和双相黄铜),脱锌腐蚀后合金表面的颜色由黄变为紫红。总的看来,脱锌腐蚀主要呈现以下两种类型^[9-10]:①均匀的层状脱锌腐蚀:锌含量较高的黄铜在酸性介质中易产生均匀的层状脱锌腐蚀,腐蚀后合金材料表层的强度显著下降;②不均匀的带状或栓状脱锌腐蚀:锌含量较低的黄铜在一些微酸性、中性或碱性介质中产生这类腐蚀。其腐蚀产物为疏松多孔的铜,严重时会导致管壁穿孔。

4 船用换热器标准推荐的换热管材料

通过查阅大量的船用海水换热器标准,多数标准推荐的换热管材料均为 BFe30-1-1 和 HA177-2。JB/T 10085-1999《汽轮机凝汽器技术条件》推荐用于海水冷却的铜管材料有 HA177-2、BFe30-1-1;DL/T 712-2010《发电厂凝汽器及辅机冷却器管选材导则》推荐用于海水冷却的铜管材料有 HA177-2、BFe30-1-1;CB/T 841-1999《管式海水淡化装置》推荐用于海水加热的铜管材料有 HA177-2、BFe30-1-1、BFe10-1-1,用于海水冷却的铜管材料有 HA177-2、HSn70-1、BFe30-1-1、BFe10-1-1;GB/T 18816-2002《船用热交换器通用技术条件》推荐用于海水的铜管材料有 HA177-2、BFe30-1-1、BFe10-1-1;CB/T 3808-1997《船用波纹管换热器》推荐用于海水的铜管材料有 HA177-2、BFe30-1-1、BFe10-1-1;CB 1341-1998《3 MPa 潜艇用润滑油冷却器规范》推荐用于海水的铜管材料有 BFe30-1-1;CB/T 3820-1998《船用翅片管热交换器》推荐用于海水的铜管材料有 HA177-2、HA177-2A、HSn70-1;CB 3300.2-1986《船用润滑油、淡水冷却器 技术条件》推荐用于海水的铜管材料有 HA177-2、HSn70-1。

常用铜合金管的价格从高到低为“BFe30-1-1—BFe10-1-1—HA177-2”,而常用铜合金管在流动海水中的耐腐蚀性从优到劣排列为“HA177-2—BFe10-1-1—BFe30-1-1”。如果使用单位要求的设计寿命较短,

可承受的建造费用较低,可以选用 HA177-2 换热管,反之则可选用 BFe30-1-1 或者更好的材料做换热管。

5 结束语

本研究通过对被腐蚀的黄铜冷凝管材料进行化学分析、腐蚀产物能谱分析和断口分析,确定了该冷凝器的换热管为因砷元素偏析导致的选择性脱锌腐蚀。本研究介绍了船用海水换热器标准推荐的换热管选材。为保障船用海水换热器正常运行,防止黄铜管在海水中发生选择性脱锌腐蚀,设计者应结合使用单位要求的设计寿命和建造费用综合考虑,选择抗脱锌腐蚀能力较强的 HA177-2、BFe30-1-1 铜合金换热管或耐腐蚀性更优良的材料。

参考文献(References):

- [1] 蒋明俊,郭小川,杨俊. 黄铜脱锌腐蚀的特征及防止措施[J]. 后勤工程学院学报,2008,24(4):35-38.
- [2] 汪的华,周津耘,邱万川,等. 黄铜脱锌的抑制[J]. 应用化学,1997,14(5):104-106.
- [3] 刘增才,林乐耕,刘少峰. 实海暴露脱锌腐蚀行为及抑制脱锌机理研究[J]. 腐蚀科学与防护技术,1999,11(2):78-82.
- [4] 李勇,朱应禄. 黄铜脱锌腐蚀的研究进展[J]. 腐蚀与防护,2006,27(5):222-227.
- [5] 王吉会,姜晓霞. 黄铜脱锌腐蚀机理的研究进展[J]. 材料研究学报,1999,13(1):1-7.
- [6] 甘复兴,郭海,姚禄安. 砷抑制黄铜脱锌的机理研究[J]. 中国腐蚀与防护学报,1991,11(1):75-82.
- [7] 日本伸铜协会. 关于耐脱锌腐蚀的黄铜材料[J]. 铜加工,2005,99(3):47-47.
- [8] 杨胜利,吴语. 黄铜脱锌腐蚀的研究进展[J]. 世界有色金属,2011(4):50-53.
- [9] 叶成龙. HA177-2 黄铜管在模拟流动海水中的腐蚀行为[D]. 天津:天津大学材料学院,2007.
- [10] 张娟. 微量元素对铝黄铜的腐蚀性能影响[D]. 长沙:中南大学材料科学工程学院,2008.

[编辑:洪伟娜]

本文引用格式:

熊从贵,林通,王昕光,等. 船用冷凝器换热管的失效分析[J]. 机电工程,2014,31(6):753-756.

XIONG Cong-gui, LIN Tong, WANG Xing-guang, et al. Failure analysis of heat exchanging tube of marine condenser[J]. Journal of Mechanical & Electrical Engineering, 2014, 31(6): 753-756.

《机电工程》杂志: <http://www.meem.com.cn>