

电气设备用铜材在含硫化氢环境下的 腐蚀寿命预测

杨阳¹, 陈川¹, 向利¹, 易亚文², 王涛², 陈自然², 张其俊²

(1.中国电器科学研究院股份有限公司 工业产品环境适应性国家重点实验室, 广州 510663;

2.向家坝水力发电厂, 四川 宜宾 644612)

摘要: **目的** 电气设备铜材因遭受含硫化氢环境腐蚀的影响, 致使其性能下降, 并给电气设备的安全运行埋下安全隐患。为保证电气设备在现场服役环境中的安全可靠, 需对铜材在该环境中的寿命进行预测。**方法** 利用失重法研究电气设备用铜材在现场环境和室内外硫化氢加速环境下的腐蚀动力学规律, 通过灰色关联度分析方法探讨两种环境条件下的关联性, 并建立铜材在现场服役环境中的寿命预测模型。**结果** 在现场和室内硫化氢环境下, 铜材腐蚀动力规律遵循幂函数定律; 两种环境的灰色关联系数为 0.72, 相关性良好; 铜材的腐蚀寿命模型为 $T_{\text{现场}}=0.74T_{\text{加速}}^{2.16}$ 。**结论** 利用室内硫化氢加速腐蚀试验可以对电气设备用铜材在现场环境中的腐蚀状态和腐蚀寿命进行预测。

关键词: 电气设备; 铜材; 硫化氢; 加速试验; 寿命预测

DOI: 10.7643/issn.1672-9242.2020.08.004

中图分类号: TG172.3

文献标识码: A

文章编号: 1672-9242(2020)08-0023-05

Corrosion Life Prediction of Copper for Electrical Equipment in Hydrogen Sulfide Environment

YANG Yang¹, CHEN Chuan¹, XIANG Li¹, YI Ya-wen², WANG Tao², CHEN Zi-ran², ZHANG Qi-jun²

(1. State Key Laboratory of Environmental Adaptability for Industrial Products, China National Electric Apparatus Research Institute Co., Ltd, Guangzhou 510663, China; 2 XIANGJIABA Hydropower Plant, Yibin 644612, China)

ABSTRACT: The corrosive effects on copper of electrical equipment in the hydrogen sulfide environment may lead to the performance degradation of electrical equipment and cause hidden danger for the safe operation of electrical equipment. The work aims to predict the life of copper in the hydrogen sulfide environment to ensure the safety and reliability of electrical equipment working in field service. The corrosion kinetics of copper for electrical equipment in field environment and outdoor hydrogen sulfide environment was investigated by weight loss measurement. The correlation of two environments was studied with Grey correlation method, and the life prediction model of copper in field service was established. The corrosion kinetics of copper in field and hydrogen sulfide environments followed power function law. The gray correlation of two environments was 0.72, so the correlation was good. The corrosion life model of copper was $T_{\text{field}} = 0.74T_{\text{acceleration}}^{2.16}$. The indoor hydrogen sulfide accel-

收稿日期: 2020-01-10; 修订日期: 2020-03-20

Received: 2020-01-10; Revised: 2020-03-20

作者简介: 杨阳(1989—), 女, 硕士, 工程师, 主要研究方向为腐蚀防护和失效分析。

Biography: YANG Yang(1989—), Female, Master, Engineer, Research focus: corrosion protection and failure analysis.

通讯作者: 陈川(1987—), 男, 硕士, 工程师, 主要研究方向为腐蚀防护技术。

Corresponding author: CHEN Chuan(1987—), Male, Master, Engineer, Research focus: corrosion protection technology.

erated corrosion test can be used to predict the corrosion status and the corrosion life of copper for electrical equipment in the field service environment.

KEY WORDS: electrical equipment; copper; hydrogen sulfide; accelerated test; life prediction

铜材具有良好的导电性能,是电力系统中一次、二次设备中最常用的金属材料之一。在不同的工业环境中,电气设备因运行工况环境不同,铜材部件受到的腐蚀程度也不同。铜材腐蚀会导致电气设备电气性能发生较大变化,这会对电气设备的安全运行埋下安全隐患^[1-5]。某些环境中如存在一定含量硫化氢,铜材部件很容易受到硫化氢气体的腐蚀^[6-8]。这使得在铜材接触面上生成导电性较差的腐蚀产物膜层,导致铜部件出现接触失效、接地效果欠佳等不良现象,需运维人员不定期地对电气设备采取更换措施。因此,如何准确预测铜材在现场环境下的腐蚀程度和服役寿命,是一项基础性和实用性较强的研究,对电力系统的运维工作十分重要。梁永纯等^[9]通过灰色关联法,对纯铜的室内加速腐蚀与室外暴晒的相关性进行研究,发现室内外环境下纯铜具有相同的腐蚀动力学特征。由于电气设备现场环境的复杂性,需要对特定环境建立相应的腐蚀寿命预测模型^[10]。现场环境的实地挂片可对铜材的服役寿命做出预测,但要准确反映出铜材在现场实地环境下的腐蚀程度,需要很长的试验周期,过长的试验周期难以满足电力系统运维的实际需求,而室内加速模拟试验则是模拟真实现场环境的某一个或多个影响因素,通过加速试验达到预测铜材服役寿命的目的,在一定程度上,极大地缩短了试验周期,从而满足电力系统运维的实际需求。

某电厂因所处环境特殊,部分区域中的电气设备如铜排、断路器触头、接线端子、接地铜辫子等出现腐蚀失效现象,经调查发现主要原因是该区域中出现硫化氢气体,导致电气设备铜材部件遭受严重的腐蚀影响,继而影响电气设备的正常运行。因此有必要对铜材在该环境下的服役寿命进行准确预测,以便及时有效地对电气设备进行维护与保养,或提前采取相应的防护措施。硫化氢气体腐蚀加速试验通过模拟主要环境影响因素硫化氢,从而达到加速腐蚀的目的,具有加速性好、短周期内可以获得铜材腐蚀数据的优点。因此,本文通过研究硫化氢气体腐蚀加速试验和现场腐蚀试验的相关性,找出铜材在含硫化氢环境中的腐蚀动力学规律,建立了铜材在以硫化氢为主要影响环境因素下的寿命预测模型。

1 试验样品和方法

试样选用电气设备常用的铜材,铜材纯度为99.9%以上,经机加工切割成尺寸为90 mm×12 mm×0.5 mm的试片(见图1),依次用400#至1000#砂纸

打磨,并用去离子水、丙酮和异丙醇进行擦洗,冷风吹干后,用真空密封袋密封备用,试验前用分析天平称取质量。



图1 硫化氢气体腐蚀未试验测试片

Fig.1 Untested sample of hydrogen sulfide gas corrosion

硫化氢气体腐蚀加速试验参考 GB/T 2423.20—2014^[11]《环境试验 第2部分:试验方法 试验 Kd:接触点和连接件的硫化氢试验》进行,试验温度为25℃,相对湿度为75%,硫化氢的体积分数为 15×10^{-6} ,试验周期依次为2、4、7、10、14、21 d。试验结束后,利用EV018扫描电子显微镜(SEM)和X-max能谱仪(EDS)对铜材表面形貌进行分析,并采用库伦还原法^[12],对腐蚀产物进行彻底还原。库伦还原法过程:采用CS350电化学工作站,选用Ag/AgCl电极作为参比电极,铂电极作为辅助电极,电解溶液为去氧处理0.1 mol/L氯化钾溶液,通过的电流密度为0.05 mA/cm²。再利用失重法计算测试片的腐蚀质量和腐蚀速率,采用灰色关联度法分析现场环境试验与实验室加速试验关联度,并以此为基础建立铜材在含硫化氢环境下的腐蚀寿命预测模型。

2 结果与分析

2.1 铜材腐蚀形貌

图2为铜材在不同硫化氢加速腐蚀试验周期后的宏观形貌。由图2可知,在硫化氢环境下,铜材均失去试验前表面的亮黄色,在加速腐蚀试验初期(从图2a和2b中可看出)生成均匀黑色腐蚀锈层,随着试验周期的延长,铜材表面开始陆续出现深灰色麻点(如图2d),表层的黑色产物锈层逐渐减少,直至21 d时,铜材表面生成均匀致密的深灰色腐蚀产物层。

图3为铜材腐蚀后的微观形貌。在腐蚀初期,铜材表面覆盖均匀的腐蚀产物锈层(见图3a),在高倍下腐蚀产物呈现晶体块状,通过EDS对所有铜材的腐蚀产物进行元素分析(见图3b),结果均显示为铜和硫两种元素,可推测腐蚀产物均为Cu₂S。到腐蚀中期,腐蚀产物锈层出现起壳分层现象(见图3c—e),说明腐蚀产物层致密性较差,出现松动迹象。到腐蚀后期,腐蚀产物层出现破裂现象(见图

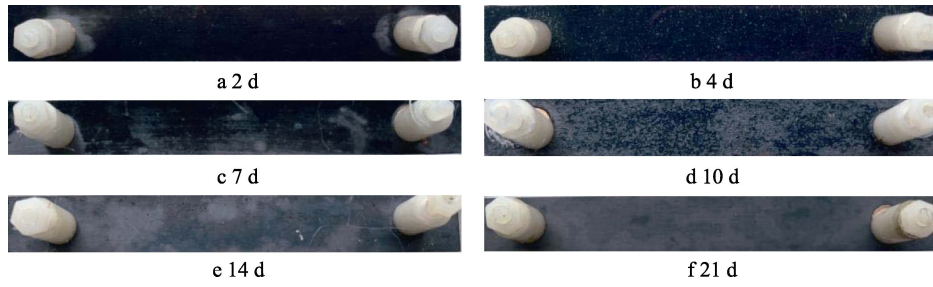


图 2 铜材硫化氢加速腐蚀后的宏观形貌
Fig.2 Macro morphology of copper after hydrogen sulfide accelerated test

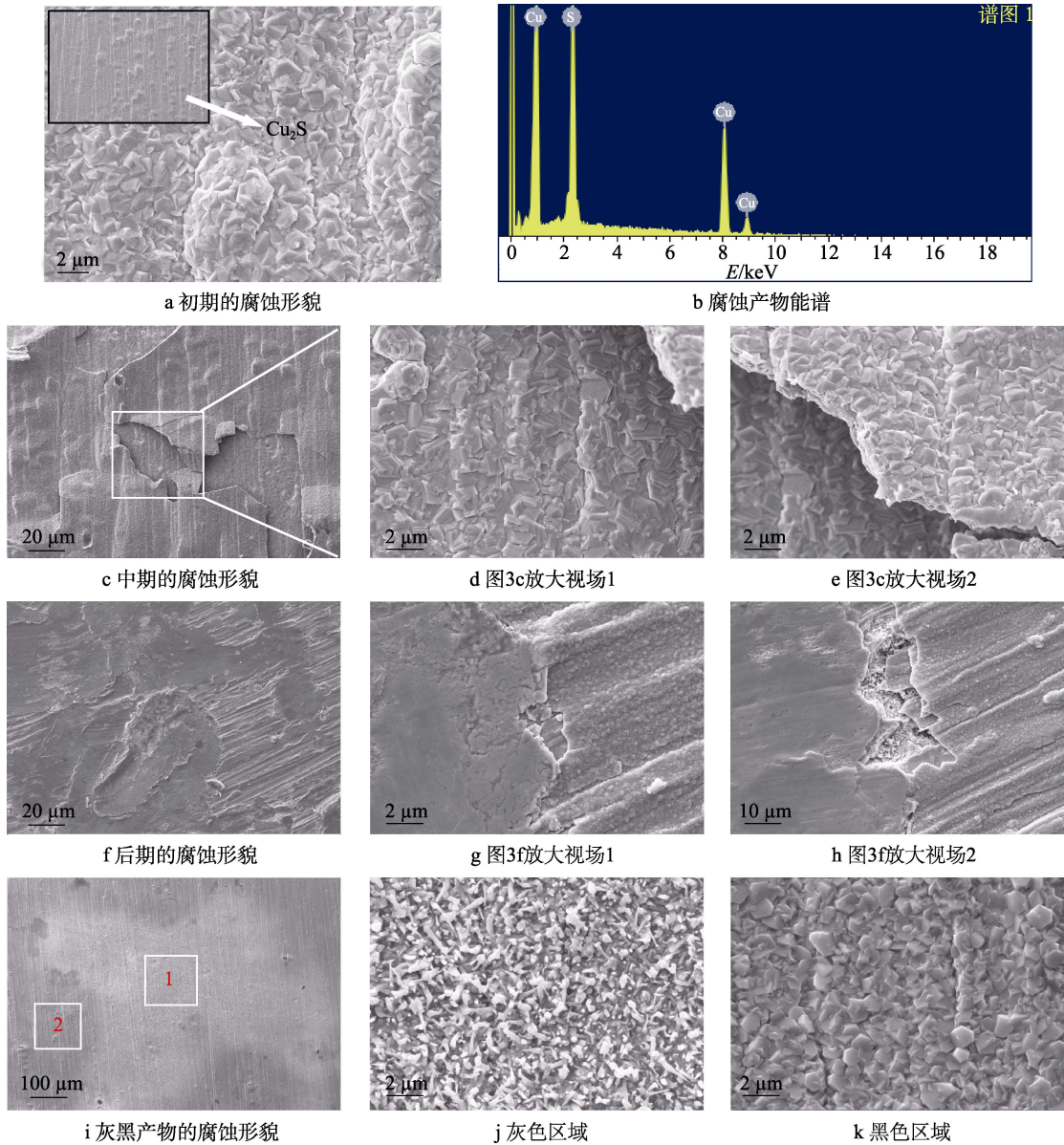


图 3 铜材硫化氢加速腐蚀后的微观形貌

Fig.3 Microstructures of copper after accelerated test: a) surface morphology on initial stage; b) EDS of the products; c) surface morphology on middle stage; d) the 1st view field of 3c; e) the 2st view field of 3c; f) surface morphology on later stage; g) the 1st view field of 3f; h) the 1st view field of 3f; i) corrosion morphology of gray-black products; j) morphology of gray area; k) morphology of black area

3f—h)，与基体形成一道沟槽，这也是宏观上铜材表面开始出现深灰色斑点的原因，沟槽使得硫化氢和氧气穿过腐蚀层进入基体，从而生成新的腐蚀产物。

图 3i 显示的是深灰色和黑色两处腐蚀产物的微观形态，图 3j 中腐蚀产物表层呈现为零碎的针尖状，图 3k 中则还是块状，这是由于腐蚀产物层较疏松，附

着性下降，表面腐蚀产物开始出现脱落迹象。

2.2 实验室加速环境下的腐蚀动力学规律

大多数金属材料在大气环境中的腐蚀动力学一般遵循幂函数规律^[13]：

$$\Delta W = kT^n \quad (1)$$

式中： ΔW 是腐蚀失重 (g/m^2)； T 是暴露时间 (d)； k 和 n 为常数。 k 值的大小体现了金属材料的腐蚀敏感性程度，与实际环境参数密切相关。 n 值的大小则反映腐蚀动力学特征，当 $n < 1$ 时，随着试验时间的延长，腐蚀速率逐渐下降，腐蚀过程是一个逐渐减弱过程； n 值越小，削弱效果越强。当 $n > 1$ 时，随着时间的延长，腐蚀速率逐渐上升，腐蚀过程是一个加速过程， n 值越大则加速的效果越大。对铜材在硫化氢加速腐蚀试验的失重曲线进行幂函数拟合，如图 4 所示，结果表明，铜材在硫化氢环境下的腐蚀动力学是遵循幂函数规律，与在大气环境中的腐蚀规律一致。经拟合后可知 $n < 1$ ，说明在该环境下铜材的腐蚀是一个逐渐减弱的过程。

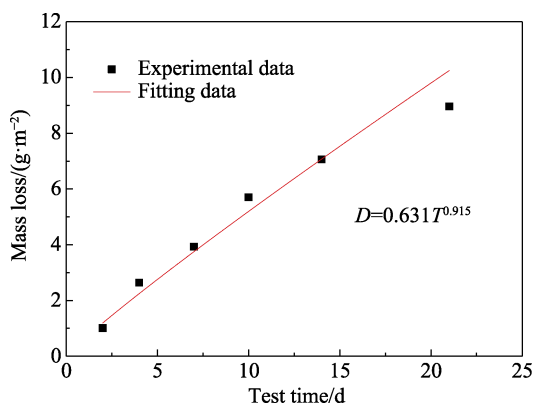


图 4 铜材在硫化氢气体加速试验后的腐蚀失重曲线
Fig.4 Mass loss curve of copper in hydrogen sulfide accelerated test

2.3 实验室加速环境与现场环境相关性分析

实验室模拟加速试验和现场实际服役环境的相关性反映两种环境的密切程度，只有两种环境相关性一致，才能建立准确的腐蚀寿命预测模型。常用的评价方法有幂函数模型、秩相关系数法和灰色关联度法^[14]。本文选用灰色关联度法分析实验室模拟加速试验与现场试验的相关性。先确定反映铜材腐蚀行为的特征数据序列，将现场腐蚀试验结果数据序列作为参考序列 $X_0(k)$ ，室内加速腐蚀试验结果数据序列作为比较序列 $X_i(k)$ ，按照灰色关联度计算公式（式(2)）和关联系数公式（式(3)）作相应的计算：

$$r(x_0(k), x_i(k)) = \frac{\min_i \min_k |x_0(k) - x_i(k)| + \rho \max_i \max_k |x_0(k) - x_i(k)|}{|x_0(k) - x_i(k)| + \rho \max_i \max_k |x_0(k) - x_i(k)|} \quad (2)$$

$$\gamma(X_0, X_i) = \frac{1}{n} \sum_{k=1}^n r(x_0(k), x_i(k)) \quad (3)$$

其中： ρ 为分辨系数，常取 0.5，根据经验，当 $\rho = 0.5$ 时，一般认为关联度大于 0.6，则为满意，相关性较好。取现场环境暴露试验 20、60、100、180、360 d 的腐蚀失重数据作为参考序列 $X_{\text{现场}}$ ，取实验室硫化氢加速试验数据为对比序列 $X_{\text{室内}}$ ，得到原始数据（见表 1）。考虑各试验数据的单位或量纲上存在差异，可能不便于比较，故结合室内加速试验和现场试验的数据进行无量纲化处理，本文采用初值化处理方法，预处理结果见表 2，计算结果见表 3。可以看出，二者灰色关联系数为 0.72，大于 0.6，具有良好的相关性，说明室内硫化氢加速试验可以模拟实际现场服役环境下铜材的腐蚀状况。

表 1 铜材腐蚀失重的统计量

现场腐蚀试验周期/d	$X_{\text{现场}}/(\text{g} \cdot \text{m}^{-2})$	室内加速试验周期/d	$X_{\text{室内}}/(\text{g} \cdot \text{m}^{-2})$
20	2.55	4	2.64
60	3.78	7	3.93
100	5.41	10	5.70
180	6.73	14	7.06
360	8.26	21	8.96

表 2 铜材腐蚀失重的预处理结果

现场腐蚀试验周期/d	$Y_{\text{现场}}$	室内加速试验周期/d	$Y_{\text{室内}}$
20	1.00	4	1.00
60	1.48	7	1.49
100	2.12	10	2.16
180	2.63	14	2.67
360	3.24	21	3.39

表 3 现场试验与实验室加速试验的灰色关联度

相关系数	硫化氢加速腐蚀
$\min\min(Y_0 - Y_1)$	0.00
$\max\max(Y_0 - Y_1)$	0.15
γ	0.72

2.4 寿命预测模型

结合现场试验与实验室硫化氢加速试验具有良好的关联度，利用硫化氢加速腐蚀试验建立铜材在含硫化氢环境中的腐蚀寿命预测模型。铜材在硫化氢加速试验下的腐蚀动力学方程为 $D_{\text{加速}} = 0.6317T_{\text{加速}}^{0.915}$ ，在现场环境下的腐蚀动力学方程为 $D_{\text{现场}} = 0.733T_{\text{现场}}^{0.411}$ ，如二者达到相同程度，则：

$$D_{\text{加速}}=D_{\text{现场}}$$

$$0.631T_{\text{加速}}^{0.915}=0.718T_{\text{现场}}^{0.423}$$

$$\text{整理后得: } T_{\text{现场}}=0.74T_{\text{加速}}^{2.16}$$

该预测模型可体现出铜材在现场环境达到与加速试验相同腐蚀程度所需要的时间与加速试验所需时间之间的关系,可计算出铜材实验室硫化氢加速试验的时间对应现场试验的时间。同时,该模型是基于铜材腐蚀动力学规律建立的,是铜材在含硫化氢环境中的腐蚀机理的外在反映,现场与实验室具有相同的腐蚀动力学规律,说明二者也具有相似的腐蚀机理。因此,可以通过实验室硫化氢加速试验得到铜材导电性、接触电阻等性能的变化规律,当达到某些性能的限值后所需用来预测铜材的现场服役寿命,可为电气设备的正常运行提供有效的指导和参考。

3 结论

1) 电气设备用铜材在硫化氢环境腐蚀期间,表面生产疏松的黑色腐蚀产物 Cu_2S 并伴随着起壳、分层和脱落的迹象。

2) 铜材现场硫化氢环境和室内硫化氢加速环境中的腐蚀动力学规律均遵循幂函数定律。

3) 结合灰色关联度分析方法对两种环境的关联度进行分析,二者灰色关联系数为 0.72,具有良好的相关性并建立铜材在现场环境下的腐蚀寿命预测模型,实现利用室内加速试验对现场环境铜材寿命进行预测。

参考文献:

- [1] 杨敏,王振尧.铜的大气污染研究[J].装备环境工程,2006,3(4):38-44.
YANG Min, WANG Zhen-yao. Review of Atmospheric Corrosion of Copper[J]. Equipment Environmental Eng, 2006, 3(4): 38-44.
- [2] 石鑫跃.大气环境污染对变电站金属设备的腐蚀影响研究[D].保定:华北电力大学,2012.
SHI Xin-yue. Research on Atmospheric Pollution Affect the Corrosion of the Transformer Substation Metal Equipment[D]. Baoding: North China Electric Power University, 2012.
- [3] 徐锐,唐因,伍发元.220 kV 变电站电缆屏蔽线腐蚀断裂的原因[J].材料防护,2013,46(1):62-64.
XU Rui, TANG Nan, WU Fa-yuan. Causes Leading to Corrosion-fracture of Cable Shielding Wires at a 220 kV Electric Substation[J]. Mater Protec, 2013, 46(1): 62-64.
- [4] 李兴,郭军科.35 kV 室内变电站铜材腐蚀的原因分析与对策[J].腐蚀与防护,2004,25(3):133-134.
LI Xing, GUO Jun-ke. Cause and Protection of Corrosion of Copper Materials in a 35 kV Indoor Transformer Substation[J]. Corrosion and Protection, 2004, 25(3): 133-134.
- [5] 孙心利,高剑峰,董暖.220 kV 变电站金属材料腐蚀原因分析[J].河北电力技术,2009,28(4):1-3.
SUN Xin-li, GAO Jian-feng, DONG Nuan. Cause Analysis on 220kV Substation Metal Material Corrosion[J]. Hebei electric power, 2009, 28(4): 1-3.
- [6] WATANABE M, TAKAYA M, HANDA T, et al. Characterisation of Corrosion Products Formed on Copper Exposed at Indoor and Outdoor Sites with High H_2S Concentrations[J]. Corrosion Engineering, Science and Technology, 2013, 48(6): 418.
- [7] 郭军科,卢立秋,宋卓,等.含微量 H_2S 大气对紫铜的腐蚀研究[J].河北电力技术,2012,31(3):35-37.
GUO Jun-ke, LU Li-qiu, SONG Zhuo, et al. Corrosion Research on Red Copper in Atmosphere with Atom H_2S [J]. Hebei Electric Power, 2012, 31(3): 35-37.
- [8] 任汉涛,银朝晖,王平,等.电网铜材在含 H_2S 大气中的腐蚀研究现状[J].腐蚀与防护,2014,35(11):1074-1112.
REN Han-tao, YIN Zhao-hui, WANG Ping, et al. Study Status of H_2S Influence on Copper Corrosion in Grids[J]. Corrosion and Protection, 2014, 35(11): 1074-1112.
- [9] 梁永纯,聂铭,钟万里,等.纯铜的室内加速腐蚀与室外暴晒的相关性研究[J].腐蚀科学与防护技术,2016,28(4):337-340.
LIANG Yong-chun, NIE Ming, ZHONG Wan-li, et al. Correlation between Indoor-accelerated Corrosion Test and Outdoor-exposure for Pure Copper[J]. Corrosion Science and Protection Technology, 2016, 28(4): 337-340.
- [10] 陈军君,李明,胡加瑞,等.酸雨地区电力金具腐蚀速度模型和寿命评估[J].华东电力,2013,41(5):1037-1040.
CHEN Jun-jun, LI Ming, HU Jia-rui, et al. Corrosion Rate Model and Life Assessment of Electric Power Fittings in Acid Rain Area[J]. East China Electric Power, 2013, 41(5): 1037-1040.
- [11] GB/T 2423.20—2014,环境试验 第 2 部分:试验方法 试验 Kd: 接触点和连接件的硫化氢试验[S].
GB/T 2423.20—2014, Environmental Testing-Part 2: Test methods-Test Kd: Hydrogen Sulphide Test for Contacts and Connections[S].
- [12] ASTM B825-13, Standard Test Method of Coulometric Reduction of Surface film on metallic Test Samples[S].
- [13] 曹楚南.中国材料的自然环境腐蚀[M].北京:化学工业出版社,2005.
CAO Chu-nan. Environmental Corrosion of Materials in China[M]. Beijing: Chemistry Industry Press, 2005.
- [14] 陈云翔,倪清钊,林德源,等.大气环境下电网设备金属材料的腐蚀及服役寿命预测研究进展[J].材料导报,2016,30(11):39.
CHEN Yun-xiang, NI Qing-zhao, LIN De-yuan, et al. Research Progress in Corrosion and Service Life Prediction of Metal Materials in Grid Equipment under Atmospheric Environment[J]. Materials Reports, 2016, 30(11): 39.