

换热器 T2 紫铜管在水线部位的腐蚀机理研究

李超, 王长罡, 董俊华*

(中国科学院金属研究所, 沈阳 110016)

摘要: **目的** 基于对换热器中 T2 紫铜管因受残留水作用而出现泄漏降压现象的研究, 分析换热器 T2 紫铜管在水线部位的腐蚀机理。 **方法** 通过 T2 紫铜管的润湿试验, 对腐蚀样品进行宏观和微观形貌观察, 对点蚀坑部位的腐蚀产物进行 EDS 和 XPS 等表征手段分析, 探究腐蚀产物的成分和结构, 从而推导出反应机理。 **结果** 铜管水线上部位和下部位都以均匀腐蚀为主, 但是颜色有所差异。水线部位以点蚀为主, 肉眼即可见排成直线的斑点状腐蚀坑, 腐蚀产物的颜色主要为黑色和绿色。根据表征分析结果可知, 腐蚀体系中含有 HCO_3^- 和 SO_4^{2-} 。腐蚀产物的组成有, 内层 Cu_2O , 外层 CuO , 水线部位和水线以下部位铜管表面还有一层 $\text{CuCO}_3\text{Cu}(\text{OH})_2$ 膜。 **结论** 根据腐蚀产物的元素分析可知, 在 HCO_3^- 和 SO_4^{2-} 共同存在的环境中, 铜具有很高的点蚀敏感性, T2 紫铜管很容易发生局部腐蚀, 加之氧浓差电池的作用, 水线部位铜管发生严重的点蚀以致穿孔失效。

关键词: T2 紫铜管; 水线; 点蚀; HCO_3^- 和 SO_4^{2-} ; 局部腐蚀; 氧浓差电池

中图分类号: TG172

文献标志码: A

文章编号: 1672-9242(2024)05-0103-06

DOI: 10.7643/issn.1672-9242.2024.05.012

Corrosion Mechanism of T2 Copper Tube at Water Line Positions

LI Chao, WANG Changgang, DONG Junhua*

(Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016, China)

ABSTRACT: The work aims to analyze the corrosion mechanism of T2 copper tubes at the waterline positions based on the study of the phenomenon of leakage and pressure reduction in T2 copper tubes within heat exchangers due to residual water effects. Wetting experiments were conducted to T2 copper tubes, followed by macroscopic and microscopic observations of corroded samples and characterization of corrosion products at pitting sites using techniques such as EDS and XPS to explore their composition and structure, thereby deducing the reaction mechanism. Both the above and below sections of the copper waterline were primarily affected by uniform corrosion, with slight color variations. Pitting corrosion was predominantly observed at the waterline position, with visible linear scattered corrosion pits that were predominantly black and green in color. According to the results of characterization analysis, it was known that the corrosion system contains HCO_3^- and SO_4^{2-} . The composition of corrosion products included an inner layer of Cu_2O and an outer layer of CuO . Additionally, a layer of $\text{CuCO}_3\text{Cu}(\text{OH})_2$ film was present on the surface of the copper tubes both at the waterline position and below it. Elemental analysis of the corrosion products indicates that copper exhibit high sensitivity to pitting in environments containing HCO_3^- and SO_4^{2-} . T2 copper tubes are

收稿日期: 2024-04-11; 修订日期: 2024-05-07

Received: 2024-04-11; Revised: 2024-05-07

基金项目: 国家自然科学基金 (52373322)

Fund: National Natural Science Foundation of China (52373322)

引文格式: 李超, 王长罡, 董俊华. 换热器 T2 紫铜管在水线部位的腐蚀机理研究[J]. 装备环境工程, 2024, 21(5): 103-108.

LI Chao, WANG Changgang, DONG Junhua. Corrosion Mechanism of T2 Copper Tube at Water Line Positions[J]. Equipment Environmental Engineering, 2024, 21(5): 103-108.

*通信作者 (Corresponding author)

prone to localized corrosion, exacerbated by the action of oxygen concentration cells, leading to severe pitting corrosion and eventual perforation failure at the waterline positions.

KEY WORDS: T2 copper tubes; waterline; pitting; HCO_3^- and SO_4^{2-} ; localized corrosion; oxygen concentration cells

铜具有良好的导电性、导热性和机械加工性能,因此铜及铜合金被广泛应用于建筑、造船、电力、石油、化工等工业领域。然而在金属构件服役的某些特殊腐蚀环境中,铜经常因为腐蚀而失效,从而造成严重的环境污染和巨大的经济损失^[1-11]。在换热器内部环境中,由于应力环境、化学介质环境以及金属构件间电位关系的复杂多变,铜换热管的腐蚀失效形式呈现多样化,包括点蚀、氨腐蚀、缝隙腐蚀、电偶腐蚀、应力腐蚀和疲劳腐蚀^[5,12]等。本文聚焦于换热器内部环境的腐蚀情况,对 T2 紫铜管在特定环境下的腐蚀行为及机理进行深入探讨。其中,点蚀是导致 T2 紫铜管失效最常见的形式^[13-23]。点蚀往往从局部缺陷开始,可能是表面夹杂物或保护膜破损处,腐蚀过程中的阴极反应发生在铜的外表面^[24]。在换热器环境中,影响铜管点蚀的因素众多,如阳极反应产生的腐蚀产物覆盖缺陷表面、异种金属接触引起的电偶腐蚀、氧浓差极化加速局部腐蚀、水中的有害离子等。由于实际环境复杂,多重腐蚀因素同时存在,相互作用,使得铜管的腐蚀行为变得复杂而难以预测。过去关于铜管腐蚀的研究通常集中在单一腐蚀因素上,即介质环境相同时,探究材料间差异与腐蚀程度之间的关系,而对于同一种材料的不同部位,在腐蚀介质界面处的腐蚀现象却极少有相关报道。

最近,在某换热器中发现 T2 紫铜管出现了点蚀穿孔失效现象。该换热器结构如图 1 所示,壳体为 304 不锈钢筒体结构,内部由直径 $\phi 16\text{ mm}$ 、壁厚 1.1 mm 的 T2 紫铜冷凝管和厚度为 4 mm 的 304 不锈钢折流板构成。304 不锈钢折流板上开有 $\phi 16.3\text{ mm}$ 的折流孔,这些折流孔的作用是在换热器筒体内固定 T2 紫铜管。换热器工作时,水循环在筒体内,氟利昂在 T2 紫铜管内循环。由于设备调试用水未排尽,残留在筒体底部的水与 T2 紫铜管接触,导致腐蚀穿孔的发生。这一现象表明,水线部位的腐蚀环境对 T2 紫铜管具有显著的腐蚀作用。本工作研究分析了 T2 紫铜管在该环境中保存 2 a 后的腐蚀特征及机理,可以更好地理解铜管腐蚀的本质,为预防和控制铜管腐蚀提供了理论依据和实践指导。未来的研究可以进一步探索不同环境因素对铜管腐蚀的影响,以及开发新型的防腐措施和技术,以提高铜管的服役寿命。

1 试验

1.1 材料

研究材料为符合 GB/T 5231—2001 的 T2 紫铜管

(外径为 $\phi 16\text{ mm}$),主要化学成分见表 1。

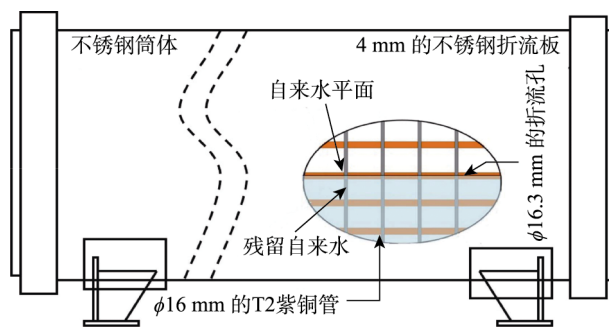


图1 T2 紫铜管与不锈钢折流板结构
Fig.1 Schematic structure of T2 copper tube and stainless steel baffle

表 1 T2 紫铜管的化学成分 (质量分数, %)

Tab.1 Chemical composition of T2 copper tube (mass fraction, %)

Cu + Ag	Bi	Sb	As	Fe	Pb	S
≥99.90	0.001	0.002	0.002	0.005	0.005	0.005

1.2 设备与方法

本试验首先对铜管表面的腐蚀产物进行预处理,使用 5000#水磨砂纸打磨掉铜管表面的腐蚀产物,然后用 Zeiss 光学显微镜 (Axio Cam MRc 5, OM) 观察 T2 紫铜管的宏观腐蚀形貌。再将铜管沿横截面或纵截面剖开,除保留观察截面外,用环氧树脂密封试样的其余部位。最后用 800#~5000#水磨砂纸逐级打磨,采用 FEI 公司生产的扫描电子显微镜 (SEM, Inspect™MF) 观察 T2 紫铜管表面和截面的腐蚀形貌,以获取更全面的腐蚀信息。

采用 X 射线衍射 (XRD) 技术对空气中铜管以及水线部位铜管表面的腐蚀产物进行物相分析,所用的设备为岛津 XD-5A 衍射仪, 2θ 范围是 $5^\circ\sim 80^\circ$,扫描速率为 $10^\circ/\text{min}$ 。具体步骤为,将现场取回的空气中铜管裸露部分和水线位置铜管按水线上部、水线位置和水线下部分别进行 XRD 粉末样品取样,即用硬质固体将腐蚀产物刮下,并用研钵研磨,以分析腐蚀产物的物相组成。采用 X 射线光电子能谱技术 (XPS) 表征原子价态信息,设备名称为 Thermo VG ESCALAB 250 光谱仪。

2 结果

2.1 宏观腐蚀形貌

位于水线部位的 T2 紫铜管腐蚀后的外观形貌如

图 2 所示。由图 2 可知, 铜管水线以上部位主要呈均匀腐蚀的特征 (见图 2a), 整个铜管被腐蚀产物所覆盖, 腐蚀产物的颜色为内层砖红色和外层黑色。在铜管水线部位, 则以点蚀为主 (见图 2b), 用肉眼即可观察到排成直线的斑点状腐蚀坑, 腐蚀产物的颜色主要为黑色和绿色。铜管水线以下部位的腐蚀情况与水线以上部位相似, 同样以均匀腐蚀为主, 整个铜管被腐蚀产物所覆盖, 但腐蚀产物的颜色为黑色和绿色 (见图 2c)。

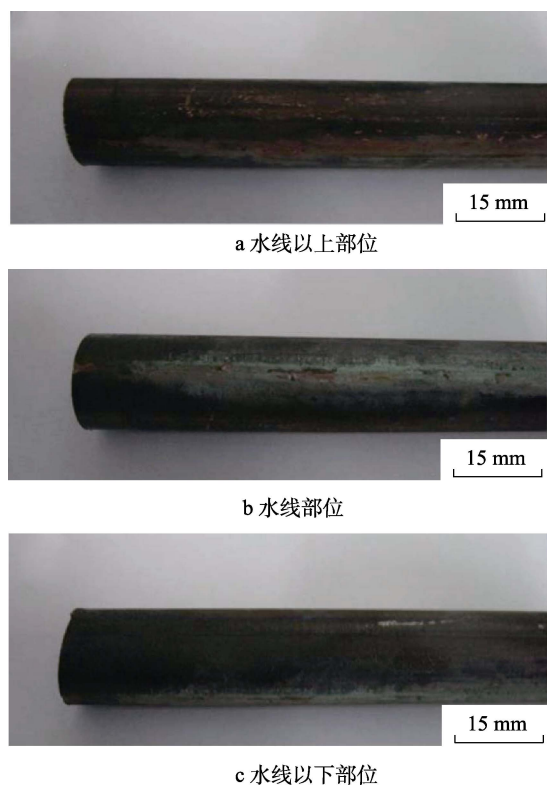


图 2 铜管的宏观形貌

Fig.2 Macroscopic morphology of copper tube:

- a) above the waterline position; b) at the waterline position;
c) below the waterline position

2.2 XRD 结果

T2 紫铜管受腐蚀后, 不同部位腐蚀产物的 XRD 分析结果如图 3 所示。结果表明, 水线以上部位的主要腐蚀产物为 Cu_2O 和 CuO , 这 2 种氧化物在铜的腐蚀过程中扮演了关键角色。水线处的主要腐蚀产物除了有 Cu_2O 和 CuO 以外, 还检测到了 $\text{CuCO}_3\text{Cu}(\text{OH})_2$ 。同样地, 水线以下部位的主要腐蚀产物也包含了 Cu_2O 、 CuO 和 $\text{CuCO}_3\text{Cu}(\text{OH})_2$ 。从腐蚀机理的角度分析, 无论是水线上部、水线部位还是水线下部, 腐蚀过程都遵循一定的规律。在腐蚀初期, 铜管表面首先形成 Cu_2O , 而后部分 Cu_2O 在湿条件下被进一步氧化为 CuO 。此外, 空气中的 CO_2 溶解于水中, 形成 $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$, HCO_3^- 与水线部位和水线以下的 T2 紫铜管内层腐蚀产物 Cu_2O 继续反应, 使之转变成附着

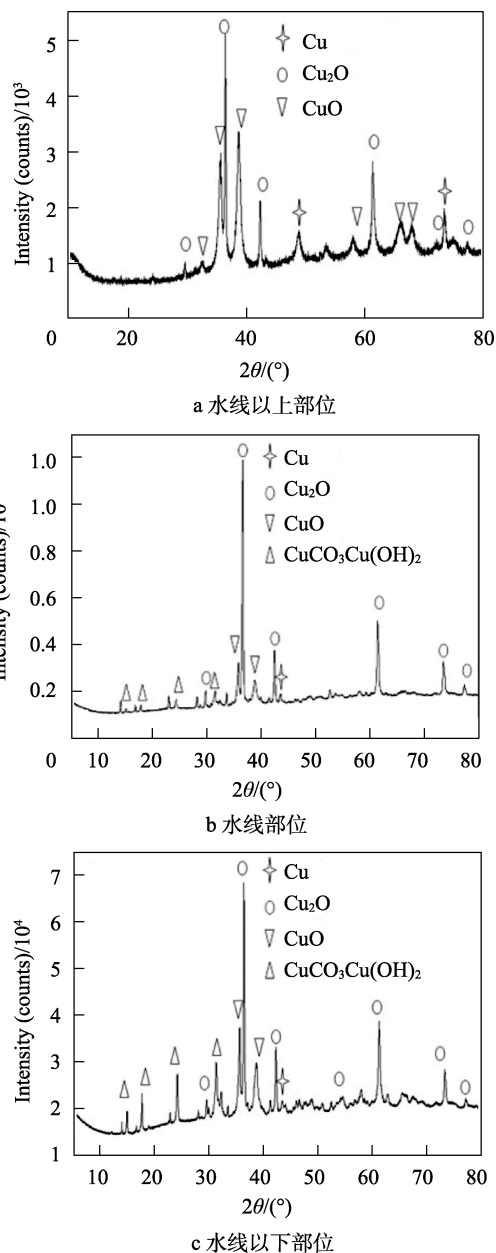


图 3 铜管腐蚀产物的 XRD 分析结果

Fig.3 Results of XRD analysis of corrosion products:

- a) above the waterline position; b) at the waterline position;
c) below the waterline position

于铜管外表面的 $\text{CuCO}_3\text{Cu}(\text{OH})_2$, 进一步改变了腐蚀产物的成分和分布。

2.3 微观形貌与元素分析

为了更深入地了解腐蚀过程, 对水线部位 T2 紫铜管腐蚀坑的微观表面形貌进行了观察和分析, 如图 4a 所示。可以看出, T2 紫铜管水线部位的腐蚀坑沿着水线规则地平行分布, 腐蚀坑呈圆形, 直径为 $100\sim 400\ \mu\text{m}$ 。这些腐蚀坑裸露于外, 表面没有腐蚀产物覆盖。试样上半部腐蚀产物部分脱落, 这可能与取样操作有关。T2 紫铜管水线部位某点蚀坑的截面显微形貌如图 4b 所示。该腐蚀坑直径为 $1\ \text{mm}$

左右,且腐蚀坑的深度可达 300 μm 左右。由腐蚀坑截面形貌可以看出,腐蚀坑内部的腐蚀产物有数十微米厚。表面某腐蚀坑 400 $\times$ 的放大形貌如图 4c 所示,该腐蚀坑呈圆形,直径约为 400 μm 。通过该腐蚀坑内部的 EDS 分析结果(见表 2)可知,腐蚀坑内主要的腐蚀产物为铜的氧化物。同时,腐蚀产物中 C 元素的比例较高,说明腐蚀产物中含有一定量

的 HCO_3^- 。腐蚀产物中的 S 元素应来源于水环境,为了确定 S 元素是以 SO_4^{2-} 还是 S^{2-} 形式存在,对样品进行 XPS 分析。XPS 结果(如图 5 所示)表明,腐蚀产物中 S 元素 2p 轨道的结合能位于 168~170 eV,该结合能为 SO_4^{2-} 的特征结合能,说明腐蚀产物中的 S 元素以 SO_4^{2-} 形式存在,表明进入冷凝器的水中含有 SO_4^{2-} 。

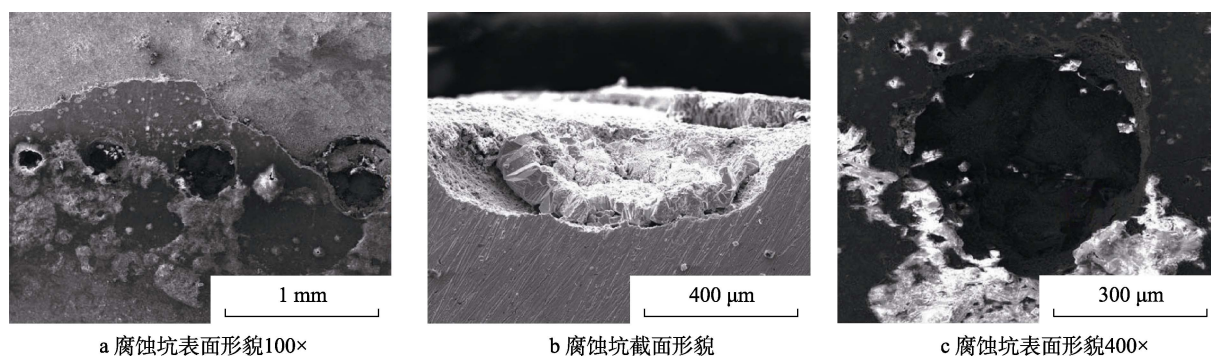


图 4 扫描电子显微镜下观察到的水线部位点蚀坑形貌

Fig.4 Microstructures of copper tube pitting corrosion at the waterline position: a) surface morphology of pitting 100 $\times$; b) cross-sectional morphology of pitting; c) surface morphology of pitting 400 $\times$

表 2 图 4c 点蚀坑腐蚀产物的 EDS 结果

Tab.2 EDS results of pitting corrosion products in Fig.4c

元素	质量分数/%	原子数分数/%
C	12.25	23.39
O	39.93	57.22
S	6.05	4.32
Cu	41.76	15.07

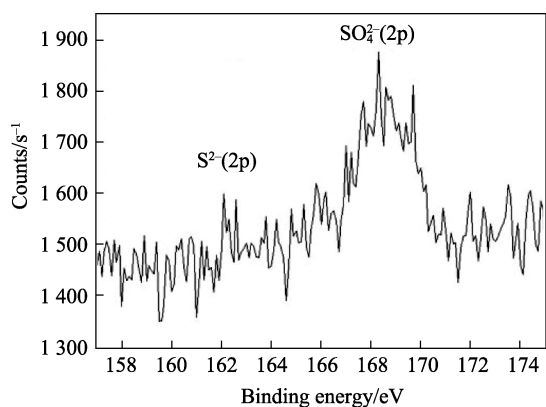


图 5 T2 紫铜管水线部位腐蚀产物中硫元素价态的 XPS 分析

Fig.5 XPS result of sulfide valence of corrosion products at the waterline position of copper tube

3 讨论与分析

T2 紫铜管在水线部位出现排成直线的小蚀坑,而在水线以上和以下部位都没有观察到肉眼可见的蚀坑。由水线部位独特的腐蚀现象所建立的 T2 紫铜

管腐蚀机理模型如图 6 所示。当换热器处于有残留水存在的静止保养状态时,换热器内环境的相对湿度较高。受环境温度周期性升高或降低的影响,湿度较高的水蒸气可在水线上部的 T2 紫铜管表面结露形成薄液膜。在水线处,水与 T2 紫铜管表面接触,因表面张力发生润湿,形成有一定厚度的润湿薄液膜。该润湿薄液膜与水线以上铜管薄液膜相互连接,形成连续的电解液环境,为 T2 紫铜管发生电化学腐蚀提供了必要条件。水线以上铜管表面的薄液膜与空气充分接触,在该薄液膜内的氧扩散十分充足,该部位 T2 紫铜管表面氧含量较高。在水线以下部位,水以连续介质状态与 T2 紫铜管接触,虽然溶解氧也能接触到管壁,但对比水线以上部位的供氧情况,其水平相对较低。因此,水线以上与水线以下的 T2 紫铜管之间形成了氧浓差电池,水线以上铜管为阴极,水线以下铜管为阳极,阴阳两极在水线部位交汇。通常在电偶腐蚀中,阴阳极交汇位置的腐蚀最为严重^[25],因此该水

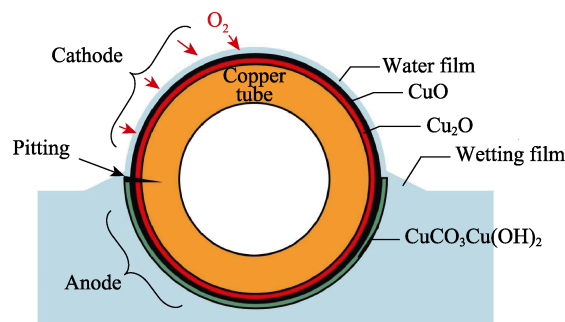


图 6 水线部位铜管腐蚀失效机理模型

Fig.6 Schematic corrosion failure mechanism model for copper tube at the waterline position

线位置正好成为铜管腐蚀最严重的部位。

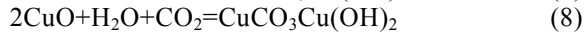
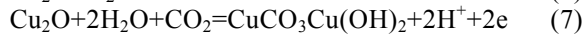
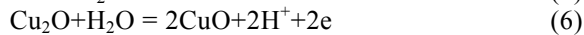
根据腐蚀产物分析可知, 该铜管的腐蚀产物结构为: 内层 Cu_2O , 外层 CuO 。水线部位和水线以下部位铜管表面还有一层 $\text{CuCO}_3\text{Cu}(\text{OH})_2$ 膜。

腐蚀过程的阴极反应为氧还原过程, 如式 (1) 所示。腐蚀过程的阳极过程如反应式 (2) ~ (8) 所示, 阳极部位的反应主要为 Cu 被氧化成 Cu^+ , 生成的 Cu^+ 可以发生歧化反应, 转变为 Cu^{2+} 和 Cu , 也可以与氧结合形成 Cu_2O , Cu_2O 可被进一步氧化为 CuO 或 $\text{CuCO}_3\text{Cu}(\text{OH})_2$ 。 Cu^{2+} 可以与氧结合生成 CuO , CuO 可继续与 CO_2 反应生成 $\text{CuCO}_3\text{Cu}(\text{OH})_2$ 。正是这些化学反应的不断进行, 导致了腐蚀产物的形成和积累。

阴极反应:



阳极反应:



根据腐蚀产物的元素分析结果发现, 蚀坑中腐蚀产物含有 HCO_3^- 和 SO_4^{2-} , 说明残留水中含有 HCO_3^- 和 SO_4^{2-} 。在这些离子共同存在的环境中, 铜具有很高的点蚀敏感性, 因为随着溶液中 SO_4^{2-} 浓度的升高, 点蚀坑内的阳极溶解电流密度增大, 产生的电量增多。为了维持蚀坑内的电中性, 溶液中的 SO_4^{2-} 不断进入蚀坑, 这促使点蚀坑内的阴离子聚集, 从而提高了点蚀敏感性^[26]。T2 紫铜管在这样的水化学环境中很容易发生局部腐蚀, 加之氧浓差电池的作用, 水线部位铜管发生严重的点蚀以致穿孔失效。

4 结论

本工作研究了换热器 T2 紫铜管在水线部位的腐蚀机理。主要结论如下:

1) 根据腐蚀产物的 XRD 分析可知, 该铜管的腐蚀产物结构为内层 Cu_2O 、外层 CuO 。水线部位和水线以下部位铜管表面还有一层 $\text{CuCO}_3\text{Cu}(\text{OH})_2$ 。

2) 由于供氧上的差异, 水线以上部分铜管为阴极, 水线以下部分铜管为阳极, 二者形成氧浓差电池。阴极与阳极交汇处的水线部位铜管腐蚀最为严重。

3) 通过对点蚀坑部位腐蚀产物进行 EDS 和 XPS 分析, 发现腐蚀体系中含有 HCO_3^- 和 SO_4^{2-} 。这 2 种离子的存在提高了 T2 紫铜管的点蚀敏感性, 促使水线部位铜管点蚀穿孔。

参考文献:

[1] MCDUGAL J L, STEVENSON M E. Stress-Corrosion

Cracking in Copper Refrigerant Tubing[J]. Journal of Failure Analysis and Prevention, 2005, 5(1): 13-17.

[2] 郑福民, 于力, 刘政, 等. 火力发电厂冷凝器管断裂失效分析[J]. 腐蚀科学与防护技术, 1999, 11(5): 313-315.

ZHENG F M, YU L, LIU Z, et al. Analysis of Fracture Failure of Steam Condenser Used in Steam\power Plant[J]. Corrosion Science and Technology Protection, 1999, 11(5): 313-315.

[3] DUFFNER D H. Air Conditioner Failure Investigation-Intergranular Cracking in a Pure Copper Condenser Tube[J]. Journal of Failure Analysis and Prevention, 2005, 5(1): 79-85.

[4] PANTAZOPOULOS G, TSINOPOULOS G. Corrosion of a Copper U-Shaped Heating Element: Some Morphological and Microstructural Observations[J]. Journal of Failure Analysis and Prevention, 2006, 6(6): 8-12.

[5] KUŹNICKA B. Erosion-Corrosion of Heat Exchanger Tubes[J]. Engineering Failure Analysis, 2009, 16(7): 2382-2387.

[6] EDWARDS M, FERGUSON J F, REIBER S H. The Pitting Corrosion of Copper[J]. Journal AWWA, 1994, 86(7): 74-90.

[7] TRAN T T M, FIAUD C, SUTTER E M M, et al. The Atmospheric Corrosion of Copper by Hydrogen Sulphide in Underground Conditions[J]. Corrosion Science, 2003, 45(12): 2787-2802.

[8] KLEBER C, WEISSENRIEDER J, SCHREINER M, et al. Comparison of the Early Stages of Corrosion of Copper and Iron Investigated by in Situ TM-AFM[J]. Applied Surface Science, 2002, 193(1/2/3/4): 245-253.

[9] AASTRUP T, WADSAK M, SCHREINER M, et al. Experimental in Situ Studies of Copper Exposed to Humidified Air[J]. Corrosion Science, 2000, 42(6): 957-967.

[10] CHEN Z Y, ZAKIPOUR S, PERSSON D, et al. Effect of Sodium Chloride Particles on the Atmospheric Corrosion of Pure Copper[J]. Corrosion, 2004, 60(5): 479-491.

[11] WADSAK M, AASTRUP T, ODNEVALL WALLINDER I, et al. Multianalytical in Situ Investigation of the Initial Atmospheric Corrosion of Bronze[J]. Corrosion Science, 2002, 44(4): 791-802.

[12] 朱志平, 杨道武. 凝汽器铜管胀口渗漏与管端腐蚀的防止[J]. 发电设备, 2003, 17(2): 12-16.

ZHU Z P, YANG D W. Prevention Leakage and Corrosion at Roller-Expanded Terminals of Copper Alloy Condenser Tubes[J]. Power Equipment, 2003, 17(2): 12-16.

[13] BABA H, KODAMA T, FUJII T. Measurements of Pitting Potential and Effect of Oxidizing Agents in Water on the Pitting Potential of Copper Tubes in Hot Water[J]. Trans Natl Res Inst Met, 1986, 28(3): 248-257.

[14] CHRISTY A G, LOWE A, OTIENO-ALEGO V, et al. Voltammetric and Raman Microspectroscopic Studies on Artificial Copper Pits Grown in Simulated Potable Water[J]. Journal of Applied Electrochemistry, 2004, 34(2): 225-233.

- [15] SEQUEIRA C A C. Inorganic, Physicochemical, and Microbial Aspects of Copper Corrosion: Literature Survey[J]. *British Corrosion Journal*, 1995, 30(2): 137-153.
- [16] SOSA M, PATEL S, EDWARDS M. Concentration Cells and Pitting Corrosion of Copper[J]. *Corrosion*, 1999, 55(11): 1069-1076.
- [17] EDWARDS M, REHRING J, MEYER T. Inorganic Anions and Copper Pitting[J]. *Corrosion*, 1994, 50(5): 366-372.
- [18] FUJII T, KODAMA T, BABA H R. The Effect of Water Quality on Pitting Corrosion of Copper Tube in Hot Soft Water[J]. *Corrosion Science*, 1984, 24(10): 901-912.
- [19] DROGOWSKA M, BROSSARD L, MÉNARD H, et al. Studies of Copper Impedance in Alkaline Aqueous Solutions in the Presence of Inorganic Anions[J]. *Surface and Coatings Technology*, 1988, 34(4): 401-416.
- [20] DROGOWSKA M, BROSSARD L, MÉNARD H. Copper Dissolution in NaHCO_3 and $\text{NaHCO}_3 + \text{NaCl}$ Aqueous Solutions at pH 8[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 1992, 139(1): 39-47.
- [21] DUTHIL J P, MANKOWSKI G, GIUSTI A. The Synergistic Effect of Chloride and Sulphate on Pitting Corrosion of Copper[J]. *Corrosion Science*, 1996, 38(10): 1839-1849.
- [22] CONG H B, SCULLY J R. Effect of Chlorine Concentration on Natural Pitting of Copper as a Function of Water Chemistry[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2010, 157(5): C200.
- [23] NISHIKATA A, ITAGAKI M, TSURU T, et al. Passivation and Its Stability on Copper in Alkaline Solutions Containing Carbonate and Chloride Ions[J]. *Corrosion Science*, 1990, 31: 287-292.
- [24] CONG H B, MICHELS H, SCULLY J R. Passivity and Pit Stability Behavior of Copper as a Function of Selected Water Chemistry Variables[J]. *ECS Transactions*, 2009, 16(52): 141-164.
- [25] 杨世伟, 常铁军. 材料腐蚀与防护[M]. 哈尔滨: 哈尔滨工程大学出版社, 2003.
- YANG S W, CHANG T J. Corrosion and Protection of Materials[M]. Harbin: Harbin Engineering University Press, 2003.
- [26] 王长罡, 董俊华, 柯伟, 等. HCO_3^- 和 SO_4^{2-} 对Cu点蚀行为的影响[J]. *金属学报*, 2012, 48(1): 85-93.
- WANG C G, DONG J H, KE W, et al. Effects of HCO_3^- and SO_4^{2-} on the Pitting Corrosion Behavior of Cu[J]. *Acta Metallurgica Sinica*, 2012, 48(1): 85-93.