

# 铜管、304 不锈钢管在 氨溶液中的腐蚀性能对比研究

孙虎元<sup>1</sup>, 王顺<sup>1,2</sup>, 孙立娟<sup>1</sup>

1. 中国科学院海洋研究所, 青岛 266071; 2. 中国科学院研究生院, 北京 100049

**摘要:**采用电化学极化和失重法研究了纯铜管、304 不锈钢管于开口、低氧密闭两种状态下在不同浓度氨溶液中的腐蚀性能。结果表明:304 不锈钢管的耐氨蚀性能明显优于纯铜管;溶解氧是影响氨蚀的关键因素,但对铜、304 不锈钢的影响不同,促进铜管的腐蚀却能抑制 304 不锈钢的腐蚀,氨浓度也是影响氨蚀的重要因素,但在氧充足条件下对 304 不锈钢的腐蚀影响甚微。

**关键词:**铜管;304 不锈钢管;氨蚀;电化学极化;失重法

**中图分类号:**TG172.9 **文献标识码:**A **文章编号:**1002-6495(2009)03-0320-03

## CORROSION PERFORMANCE OF TUBES OF COPPER AND 304 STAINLESS STEEL IN AMMONIA SOLUTION

SUN Hu-yuan<sup>1</sup>, WANG Shun<sup>1,2</sup>, SUN Li-juan<sup>1</sup>

1. Institute of Oceanology, Chinese Academy of Sciences, Qingdao 266071;

2. Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049

**Abstract:** The corrosion performance of tubes of copper and 304 stainless steel in ammonia solutions with different ammonia concentration are studied by electrochemical polarization and weight-loss method. The test conditions include: in open atmosphere and in airtight solution being short of O<sub>2</sub>. It shows that 304 stainless steel tubes possesses much better corrosion resistance rather than copper tubes in ammonia solution. Dissolved oxygen is the key factor which affects ammonia corrosion, which has different impacts on copper and 304 stainless steel, i. e. accelerating the corrosion of copper but restraining the corrosion of 304 stainless steel. The concentration of ammonia is also an important factor, but it has little impact on ammonia corrosion of 304 stainless steel when there is enough dissolved oxygen in the solution.

**Keywords:** copper tubes; 304 stainless steel tubes; ammonia corrosion; electrochemical polarization; weight-loss method

发电厂凝汽器汽侧铜管的氨蚀是造成腐蚀泄露事故的重要因素。欧美等国已广泛采用耐氨蚀的不锈钢管代替铜管,我国还处于初级阶段<sup>[1]</sup>。对于铜管的氨蚀研究已有许多报道,但大多限于用失重法分析评价腐蚀速度和各种影响因素<sup>[2,3]</sup>,铜管在氨溶液中的电化学性能研究报道<sup>[4]</sup>较少;对于不锈钢管,国内报道只提及其耐氨蚀性能良好<sup>[5]</sup>,而对于其在氨溶液中的性能和抗氨蚀程度并未有定性或定量的研究。为了避免脱成分腐蚀带来的不确定因素,从均匀减薄方面了解铜与不锈钢的耐氨蚀性能,同时更有利于铜管电化学性能的稳定,本文选取了纯铜管试样。通过电化学极化测试,结合失重法对比研究了其与 304 不锈钢管在开口、低氧密闭

两种状态下不同浓度氨溶液中的腐蚀性能。

### 1 实验方法

实验器材用纯铜管和 304 不锈钢管,截取约 2 cm 长,砂纸逐级打磨至 1000#,乙醇除油,蒸馏水清洗,干燥,称重。

以浓氨水和蒸馏水配制浓度分别为 (mg/L) 100、500、1000、2000、5000、10000 的氨溶液。氨蚀试验在 1000 ml 烧杯中进行,分别在开口、低氧密闭两种状态下将称重后的试样浸入不同浓度氨溶液中,观察记录试样的腐蚀过程和溶液变化。试验时间 336 小时,温度 20℃ 左右。浸泡结束取出试样,去除腐蚀产物,称量失重量。

溶解氧测量采用雷磁 RSS-5100 型测氧仪,开口状态下溶解氧含量为 8.62 mg/L,低氧状态小于 3.67 mg/L。

极化曲线测试采用 TD73000PCI 型电化学测试系统,TD3691 型恒电位仪,三电极体系,铂片做辅助电极,饱和甘汞电极为参比电极,工作电极面积 1 cm<sup>2</sup>。线性极化法扫描范围 -10 ~ +10 mV(vs ocp),扫描速度 20 mV/min, Tafel 极化

收稿日期:2007-06-21 初稿;2007-11-03 修改稿

作者简介:孙虎元(1970 - ),男,博士,研究员,从事海洋腐蚀与防护研究。

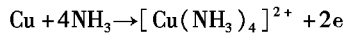
Tel:0532-82898732 E-mail:sun@ms.qdio.ac.cn

曲线扫描范围  $\pm 250$  mV(vs ocp),扫描速度 1 mV/s.

## 2 结果与讨论

### 2.1 失重试验

铜管浸入氨溶液后,随时间延长,溶液按浓度由高到低的顺序依次变为蓝色,颜色深度随浓度降低逐渐变淡,这是因为铜在氨环境中发生阳极反应:



产物铜氨络离子为蓝色, $\text{NH}_3$  浓度的增加促进该反应发生.浸泡结束后,低浓度(100、500、1000 mg/L)氨溶液中铜试样表面呈黑色,是由于低氨浓度时腐蚀产物为不溶解的  $\text{CuO}$  或  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  覆盖于试样表面.高浓度氨溶液中铜试样表面呈红棕色,与原铜管颜色相近,是由于氨浓度高时生成了可溶的铜氨络离子  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ .不锈钢管试样浸入氨溶液后,在试验时间内并未出现可见的溶液和试样表面的变化,说明 304 不锈钢在氨溶液中没有明显的腐蚀.

图 1 给出了开口、低氧密闭两种状态下铜管、304 不锈钢管在不同浓度氨溶液中的腐蚀实验结果.可以看出 304 不锈钢的腐蚀速度远远低于铜的腐蚀速度.在开口状态下铜管腐蚀特别严重,有报道称甚至能达到 2 mm/a,而且腐蚀速度随氨浓度的增加而加快,特别在 1000 mg/L 以上,腐蚀速度急剧加快;304 不锈钢管腐蚀非常轻微,而且氨浓度对腐蚀速度并没有明显影响.低氧密闭状态下,铜管腐蚀受到显著抑制,腐蚀速度大大降低,而且腐蚀速度随氨浓度的增加变化不大,是因为溶解氧是影响铜管氨腐蚀的关键因素,其对铜管氨腐蚀的影响要比氨含量的影响大的多;304 不锈钢管表现出来的性能与铜管相反,与开口状态下相比,其腐蚀速度有所增加,而且在高氨浓度下增加的更加明显一些,这可能是因为缺氧环境不利于不锈钢表面钝化膜的形成,不锈钢基体的其他金属成分可能与氨发生作用造成失重.尽管低氧密闭状态下铜管腐蚀速度大幅度降低,不锈钢管腐蚀速度有所增加,然而与铜相比,不锈钢成分与氨发生作用的程度要低的多,因此,不论氧充足还是缺氧条件下,304 不锈钢的腐蚀速度都远远低于铜的腐蚀速度.

### 2.2 电化学试验

图 2、图 3 分别为铜管、304 不锈钢管在不同浓度氨溶液

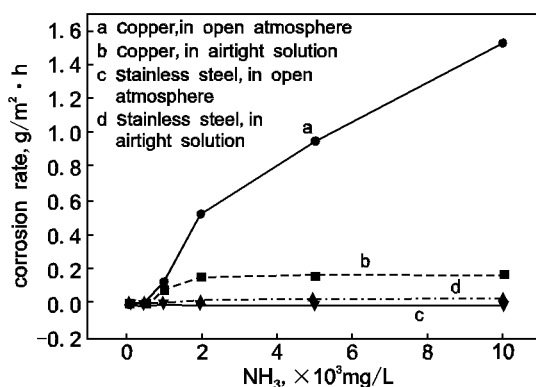


Fig. 1 Corrosion rates of copper and 304 stainless steel in open atmosphere and in airtight solution

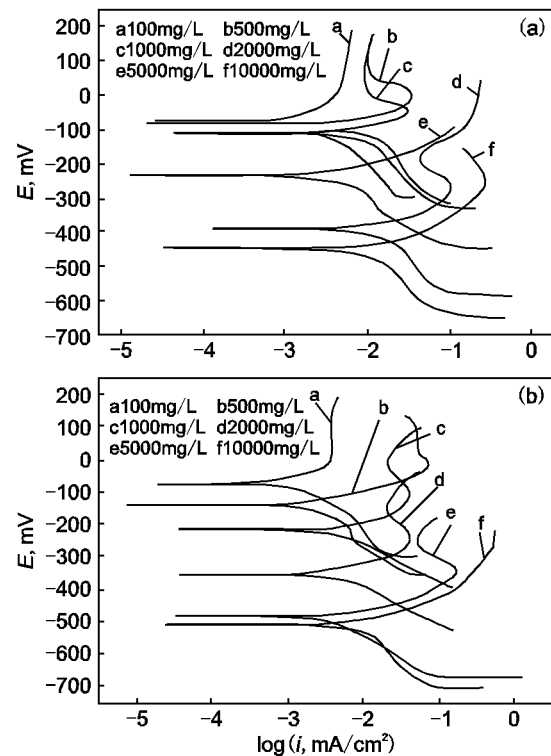


Fig. 2 Polarization curves of copper tubes in solutions with different ammonia concentration in open atmosphere (a) and in airtight solution (b)

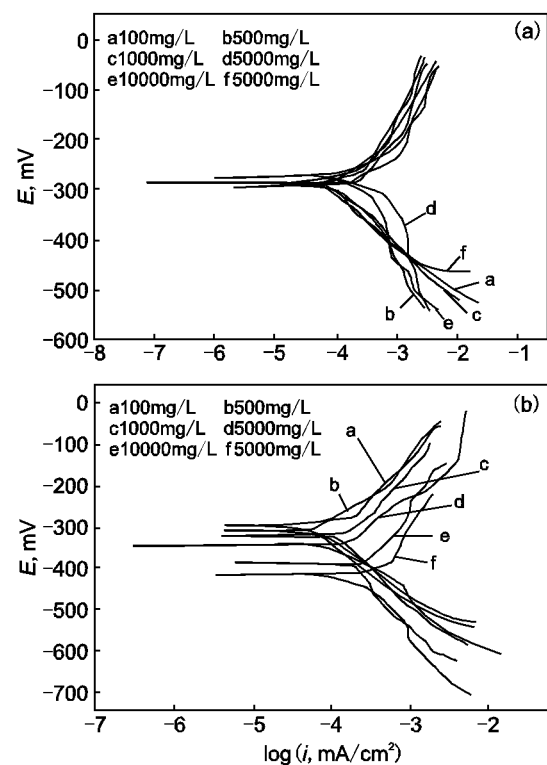


Fig. 3 Polarization curves of 304 stainless steel tubes in solutions with different ammonia concentration in open atmosphere (a) and in airtight solution (b)

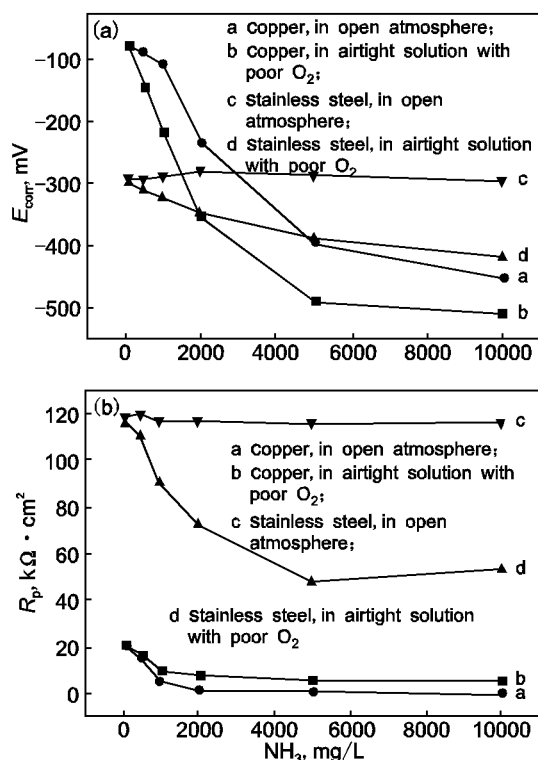


Fig. 4  $E_{\text{corr}}$  (a) and  $R_p$  (b) of copper and 304 SS in solutions with ammonia different concentration

中的极化曲线。由图可以看到,无论在开口还是低氧密闭状态下,铜管腐蚀电位都随氨浓度的升高而降低,而304不锈钢管在氧充足条件下由于钝化膜的形成,其腐蚀电位受氨浓度的影响不大,极化电流也是如此,在不利于钝化膜形成的缺氧条件下,其腐蚀电位随氨浓度的升高有所降低,极化电流有所增大。

图4给出了开口、低氧密闭两种状态下铜、304不锈钢在不同浓度氨溶液中的腐蚀电位和极化电阻变化。图5给出了铜、304不锈钢在两种状态下的腐蚀电流。铜在缺氧氨溶液中与在开口状态下相比,腐蚀电位降低,极化电阻有所增大,腐蚀电流明显减小。铜为非钝态金属,在氨溶液中主要发生吸氧腐蚀,在缺氧条件下,阴极去极化过程受阻,阳极反应受到抑制<sup>[6]</sup>,这说明溶解氧的去除有利于铜耐氨蚀能力的提高。304不锈钢在缺氧氨溶液中与在开口状态下相比,腐蚀电位负移,特别在高氨浓度时负移更加明显,极化电阻减小,相应的腐蚀电流有所增大。304不锈钢为钝态金属<sup>[7]</sup>,按金属钝化的吸附膜理论,钝态金属钝化是因为在该金属表面形成氧或含氧粒子的吸附层,从而改变了金属/溶液界面的结构,导致金属反应的活化能显著升高,亦即降低了该金属本身的反应能力,能使钝态金属表面吸附,进而钝化的粒子有 $\text{O}$ ,  $\text{O}^{2-}$ 或 $\text{OH}^-$ 。氨溶液中溶解氧的去除不利于不锈钢的钝化,导致其耐蚀能力有所降低。图4(b)表明,无论开口状态还是低氧密闭状态,铜的极化电阻都比不锈钢的小得多,腐蚀电流随极化电阻的增大而减小(图5),铜在氨溶液中的腐蚀电流要比不锈钢的大几十倍甚至上百倍,因此,304不锈钢管的耐氨蚀能力要明显优于铜管。

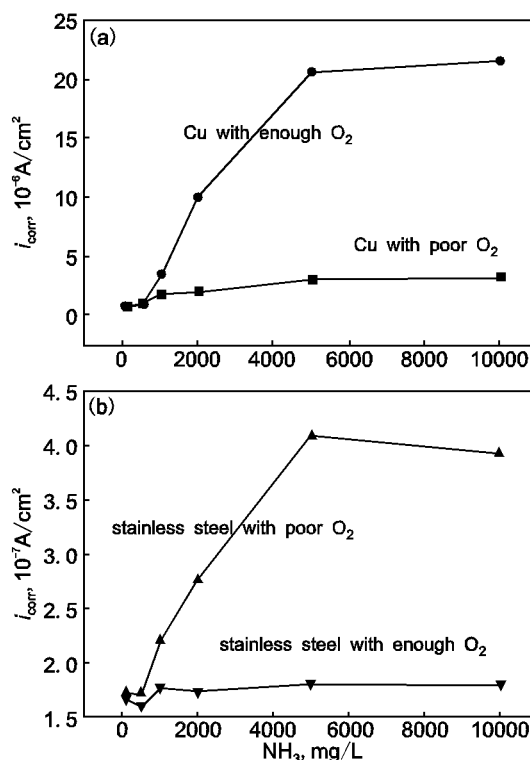


Fig. 5  $i_{\text{corr}}$  of copper (a) and 304 SS (b) in open atmosphere and in airtight solutions

### 3 结论

1. 304不锈钢管的耐氨蚀能力明显优于纯铜管。开口状态下纯铜管在高浓度( $>1000 \text{ mg/L}$ )氨溶液中发生严重的腐蚀,而304不锈钢管腐蚀非常轻微,氧充足条件下基本不发生腐蚀。

2. 溶解氧是影响氨蚀的关键因素,其对纯铜和304不锈钢在氨溶液中耐蚀性能产生的影响不同。氨溶液中溶解氧充足有利于不锈钢的钝化和耐蚀,却大大促进铜管的氨蚀。

3. 氧充足条件下,氨浓度是影响纯铜管氨蚀的重要因素,缺氧条件下影响要小得多;而氨浓度对于304不锈钢管的影响,两种条件下正好相反。

### 参考文献:

- [1]何健康,孙晶辉,李维功. 不锈钢管在我国凝汽器中应用展望[J]. 汽轮机技术,2002,44(5):260.
- [2]朱志平,杨道武,周琼花,等. 凝汽器空冷区铜管汽侧氨腐蚀研究[J]. 腐蚀科学与防护技术,2005,17(2):101.
- [3]朱志平,黄可龙,周琼花,等. 凝汽器铜管氨腐蚀的研究[J]. 材料保护,2005,38(7):46.
- [4]吴一平,周国定. 凝汽器铜管氨腐蚀的研究[J]. 华东电力,1998,26(5):219.
- [5]任一峰. 不锈钢管在凝汽器上的应用研究[J]. 动力工程,1999,19(1):69.
- [6]王自宽,张承钢. 铜管镀锌防氨蚀研究与应用[J]. 内蒙古电力,1990,(4):25.
- [7]胡荣宗,赵雄超,翁玉华,等. 醋酸介质中溶解氧对不锈钢和磷脱氧铜腐蚀行为影响[J]. 电化学,2002,8(4):409.