

冷凝式燃气热水器中金属材料的腐蚀原因分析

郑杰昌¹, 钟振前², 刘迎春^{*1}, 谢志利¹, 王慧萍¹, 李环宇¹

(1. 中国标准化研究院, 北京 100191; 2. 钢研纳克检测技术股份有限公司, 北京 100081)

摘要:某品牌家用冷凝式燃气热水器, 使用期间多次出现错误报警, 维修时发现冷凝水箱漏水导致主板损坏, 原因是内部壳体和管路发生腐蚀。燃气热水器一旦发生腐蚀和泄漏, 则存在危害人身安全的风险。因此研究其腐蚀失效过程、防止类似事件再发生意义重大。实验采用扫描电镜、能谱成分分析、金相显微镜等对某冷凝式燃气热水器的腐蚀微观形态、腐蚀产物成分和微观组织进行了分析。宏观形貌和微观分析表明, 热水器在上部烟气排放口和下部进出水孔公螺纹接头两个区域发生了严重腐蚀, 腐蚀位置均属于异种金属装配处, 且均是电位较低的金属发生腐蚀。能谱成分分析表明, 腐蚀产物中含有较高含量的硫和氧, 这表明金属在含硫酸根的潮湿腐蚀性介质下发生了电偶腐蚀。金相分析表明, 进出水孔公螺纹的材料组织中存在着晶界析出相, 降低了材料耐蚀性能, 使材料发生沿晶腐蚀开裂, 断裂的金属呈现掉块状剥落。因此, 异种金属连接、燃气燃烧产生的硫化物以及水蒸气凝露是燃气热水器发生上述腐蚀和泄漏的主要原因。建议改进热水器组件所采用的材料, 采用单一铝材制造, 可以有效消除组件材料的电位差和电偶腐蚀的发生。

关键词: 冷凝式燃气热水器; 异种金属; 电偶腐蚀; 应力腐蚀

中图分类号: TG141.2

文献标志码: A

文章编号: 1000-7571(2018)10-0034-07

与普通型燃气热水器相比, 冷凝式热水器多增加了一级冷凝换热器, 进而通过利用高温烟气中的余热来预热冷水, 最终排出的烟气温度只有 60~80℃^[1], 而普通热水器排出的烟气温度高达 180℃。显然冷凝式热水器提高了热效率, 达到了节能目的。

但由于烟气中含有酸性物质, 当烟气温度降到露点时, 酸性物质会被冷凝水吸收, 形成具有高腐蚀性的酸性冷凝水, 侵蚀热水器的换热设备以及烟气管道, 从而降低热水器的使用寿命, 影响使用的安全性^[2]。燃气热水器漏水会影响产品的电气绝缘, 可能导致触电或着火。近日, 某品牌家用冷凝式燃气热水器, 使用 3 年, 期间多次出现错误报警, 维修时发现冷凝水箱漏水导致主板损坏, 并且内部壳体和管路都存在腐蚀现象。本文根据宏微观腐蚀形貌、腐蚀产物成分分析、金相组织等实验分析了热水器的腐蚀原因。以期为热水器的制造选材改进和消除广大用户身边的安全隐患提供重要的参考依据。

1 实验部分

1.1 试验材料

试样来源为某品牌家用冷凝式燃气热水器, 使用两年后在多个位置发生腐蚀。

1.2 试验方法

腐蚀形态微观形貌观察按照 JB/T 6842—1993《扫描电子显微镜试验方法》要求进行, 腐蚀产物成分分析按照 GB/T 17359—2012《微束分析 能谱法定量分析》要求进行, 金相组织分析按照 GB/T 13298—1991《金属金相组织检验方法》要求进行。

2 试验过程与结果

2.1 宏观分析

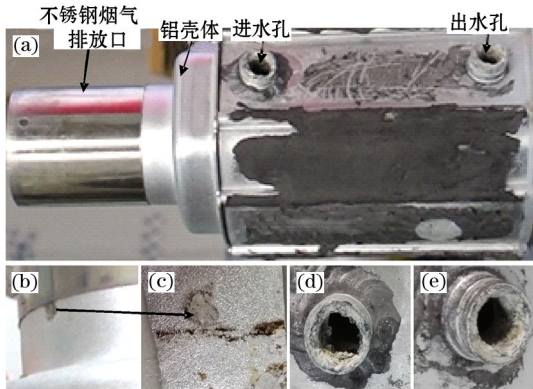
燃气热水器宏观形貌及结构如图 1(a)所示, 它由不锈钢烟气排放口、铝壳体、换热器主体、进水孔和出水孔等组件构成。图 1(a)中左侧为不锈钢材质的烟气排放口, 它与右侧的铝壳体为卡压式连接,

收稿日期: 2018-08-01

作者简介: 郑杰昌(1982—), 男, 工程师, 本科, 主要从事消费品缺陷分析与安全评估工作; E-mail: zhengjc@dpac.gov.cn

* 通讯联系人: 刘迎春(1978—), 女, 高级工程师, 博士, 主要从事消费品缺陷分析与安全评估工作; E-mail: liuyc@dpac.gov.cn

卡压处存在缝隙, 用线切割方法将缝隙区打开, 如图 1(b)、(c)所示, 缝隙处的铝壳体表面有异常斑点区,



(a) 热水器结构; (b), (c) 烟气排放口卡压处发生点腐蚀; (d), (e) 进出水孔发生腐蚀。

图 1 燃气热水器宏观腐蚀形貌分析

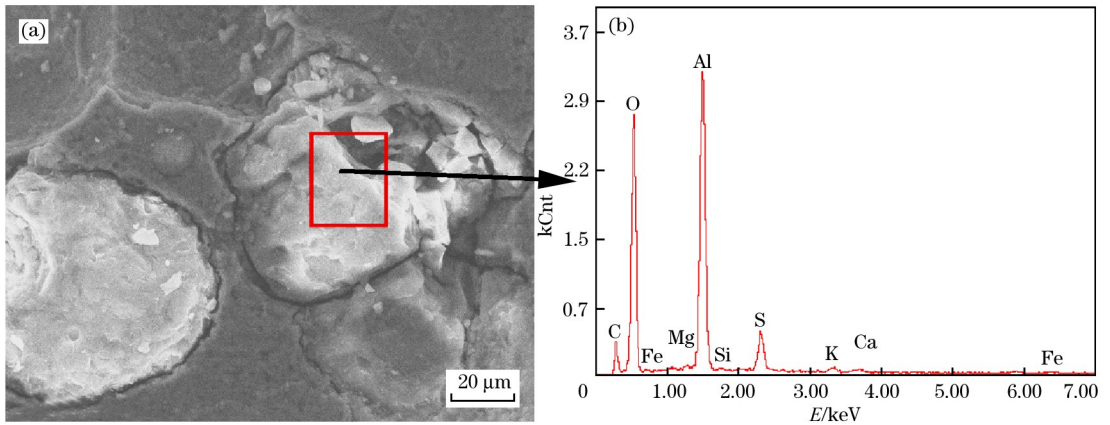
Fig. 1 Analysis of macroscopic corrosion morphology for gas water heater

可见异常灰色腐蚀产物, 用手触摸可感觉到斑点处存在凹坑, 说明铝壳体局部表面具有在点腐蚀的作用下发生腐蚀减薄的特征。与铝壳体卡压缝隙接触的不锈钢没有发生腐蚀。此外, 铝壳体的进水孔和出水孔表面附着大量蓬松的泥状腐蚀产物, 如图 1(b)、(c)所示, 腐蚀点位于铝壳体上, 与之卡压接触的不锈钢没有发生腐蚀。此外, 铝壳体的进水孔和出水孔也发生腐蚀, 腐蚀产物呈泥状, 如图 1(d)、(e)所示, 腐蚀严重处局部已穿透孔壁, 甚至形成金属掉块, 与进水孔和出水孔公螺纹连接的母螺纹接头材料为铜, 没有发生腐蚀。

宏观分析表明, 冷凝热水器主要在 3 处发生腐蚀, 腐蚀处均位于与异种金属装配区。

2.2 表面腐蚀形貌观察

从不同腐蚀位置取样, 超声波清洗后, 在扫描电镜下观察腐蚀形貌, 并用能谱仪半定量分析腐蚀产物的成分, 结果见图 2~图 4。



(a) 腐蚀坑及坑内腐蚀产物; (b) 腐蚀产物成分。

图 2 筒体卡压下面铝合金表面腐蚀区形貌及成分

Fig. 2 Morphology and composition of corrosion zone on the surface of aluminum alloy at cylinder pressure

烟气排放筒体卡压下侧的铝合金表面腐蚀区呈斑点状, 长边约 3.5 mm。高倍下观察, 如图 2(a)所示, 腐蚀斑点由许多小腐蚀坑组成, 坑内堆积的腐蚀产物向上隆起, 呈颗粒球状。对这些腐蚀产物进行能谱成分分析, 结果如图 2(b)所示, 可见腐蚀产物成分以 Al_2O_3 为主, 并有较高含量的腐蚀性介质 S。

筒体缝隙内的铝合金表面也发生类似形态的腐蚀, 如图 3(a)所示, 大部分腐蚀区的腐蚀产物发生剥落, 留下许多规则的圆形腐蚀坑, 高倍下观察, 坑内可见腐蚀形成的晶粒组织形态, 如图 3(b)所示。图 3(c)中可见残留的腐蚀产物呈絮状, 能谱分析表明, 腐蚀产物成分也以 Al_2O_3 为主, 并有较高含量的

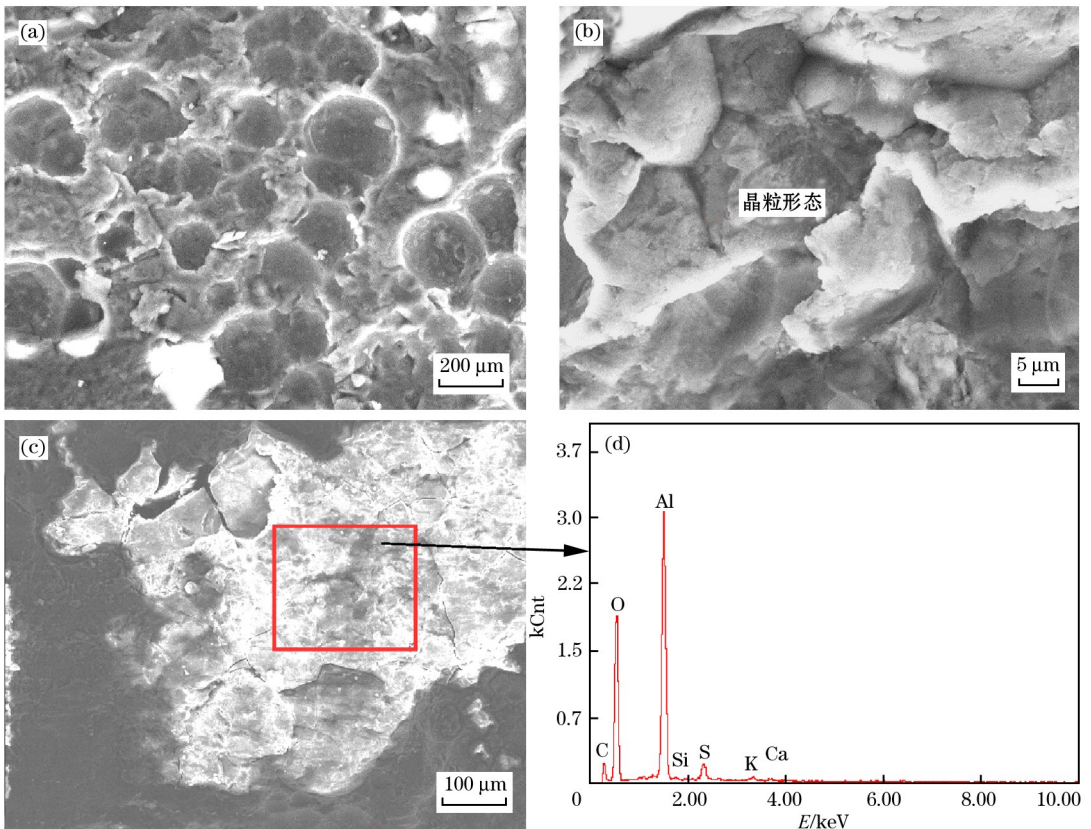
腐蚀性介质 S, 如图 3(d)所示。

侧面进水公螺纹孔腐蚀形貌和成分分析结果如图 4(a)、(b)所示, 以内表面腐蚀最为严重, 附着很厚的片絮状腐蚀产物, 产物成分与上述腐蚀区成分基本一致。

2.3 剖面金相分析

烟气排放筒体(钢)与壳体(铝合金)缝隙连接区的剖面金相形貌如图 5 所示, 可观察到大尺寸的弧形腐蚀坑, 最大深度达 $250 \mu m$, 为典型的缝隙点蚀形态。

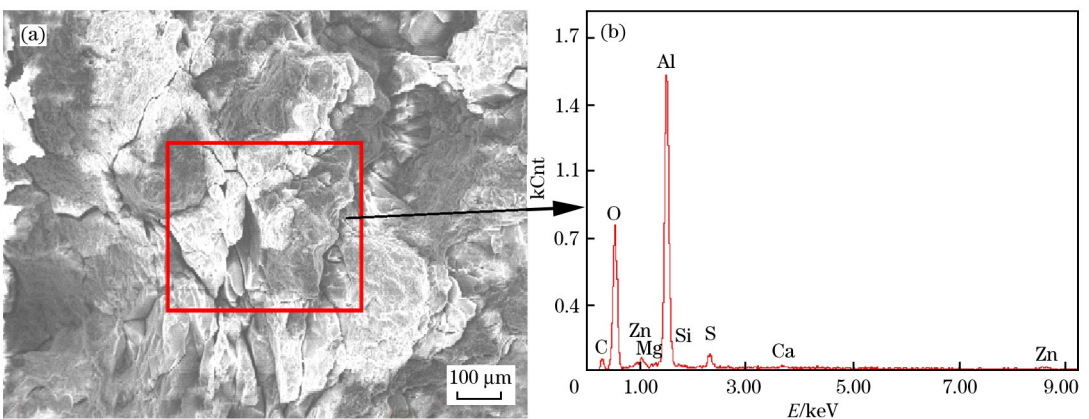
侧面进出水公螺纹孔主要发生应力腐蚀和沿晶腐蚀, 如图 6 所示, 图 6(a)中裂纹以单向弯曲扩展为



(a) 腐蚀坑形态; (b) 腐蚀出来的晶粒形态; (c) 腐蚀产物; (d) 腐蚀产物成分。

图 3 筒体卡压缝隙内的铝合金表面腐蚀形貌

Fig. 3 Corrosion morphology of aluminum alloy surface in compression joint



(a) 公螺纹孔内表面腐蚀形态; (b) 腐蚀产物成分。

图 4 进水公螺纹孔腐蚀形貌和能谱分析结果

Fig. 4 Corrosion morphology and energy spectrum analysis results of inlet threaded holes

主,几乎穿透螺牙上部,形成金属掉块,裂纹的扩展形态具有应力腐蚀开裂特征。图 6(b)中裂纹以网状为主,裂纹的扩展没有方向性,具有沿晶腐蚀的开裂形态。腐蚀比较严重区域的晶粒已与基体剥离,以孤岛分布的方式远离基体,许多晶粒内部同时可见许多平行、细孔形态的腐蚀隧道。图 6(c)、(d)是

公螺纹孔的晶粒组织,晶粒较为粗大,大部分晶粒直径在 $200\mu\text{m}$ 以上,晶界存在析出相,降低了材料的耐晶间腐蚀性能。

2.4 基体成分分析

将热水器壳体和进出水孔的公螺纹接头制备成剖面金相试样,在抛光检测面上进行能谱成分分析,

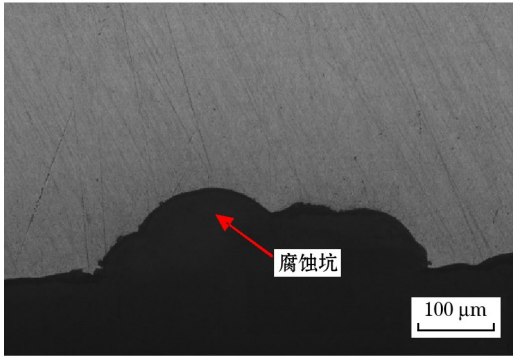


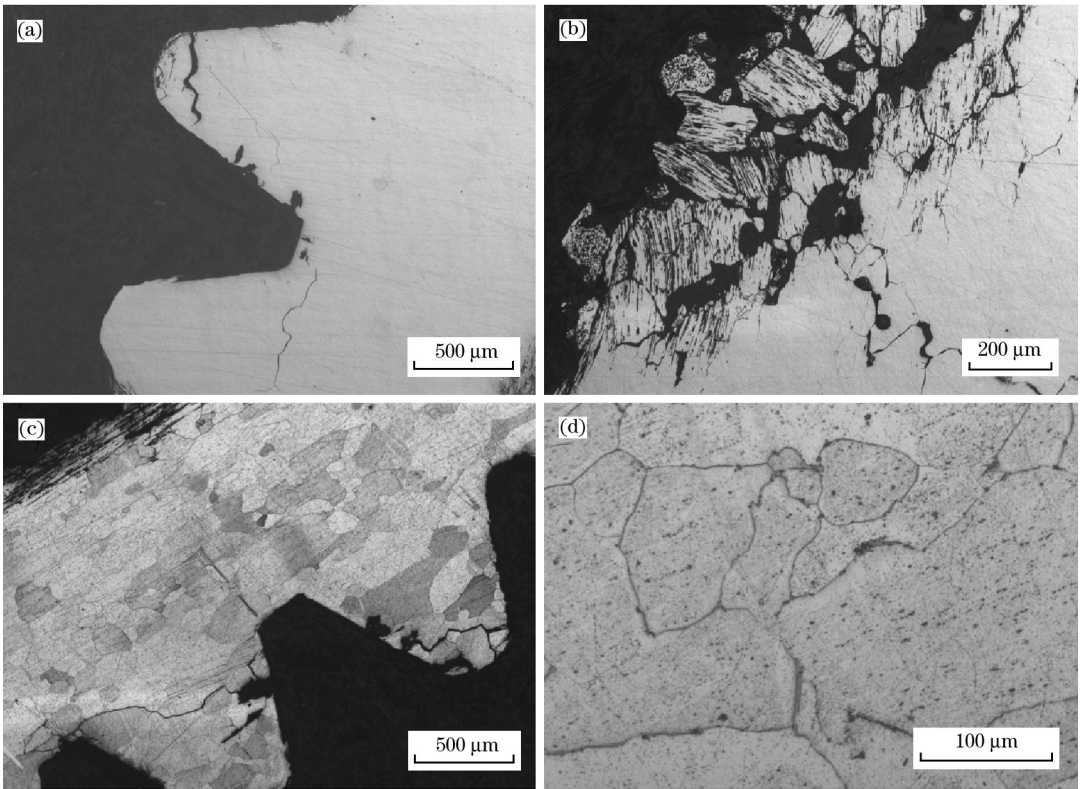
图 5 上侧烟气排放筒体与壳体缝隙连接处的腐蚀剖面形貌
Fig. 5 Corrosion profile of the upper side flue gas cylinder and shell joint

结果如图 7 所示, 根据图 7 结果初步判定壳体材料为 Al, 公接头材料为 Al-Zn 合金。

对烟气排放口的不锈钢材料进行化学成分分析, 结果如表 1 所示, 确定所用材料为标准 GB/T 1220—1992 中材料牌号为 0Cr8Ni9 的奥氏体不锈钢。

3 失效机理分析

上述分析表明, 在腐蚀性介质的作用下, 燃气热水器发生大范围的腐蚀, 其中以壳体侧面的公螺纹孔内、外表面腐蚀最为严重, 除发生点腐蚀外, 这些区域还形成沿晶腐蚀裂纹, 导致材料力学性能下降^[3], 部分裂纹贯穿公螺纹孔基体, 形成金属掉块; 筒体缝隙连接处腐蚀相对严重, 点蚀坑深度达



(a) 沿晶腐蚀; (b) 腐蚀严重处形成掉块; (c), (d) 晶界存在析出相导致材料发生晶间腐蚀。

图 6 进、出水口公螺纹口腐蚀剖面

Fig. 6 Corrosion section of the inlet and outlet water thread

到 250 μm。

两处严重腐蚀位置均发生在钢和铝两种异种金属的连接处, 与钢质和铜质材料相比, 铝合金较为活泼, 腐蚀电位最低, 在含硫化物的电解质中, Al 作为阳极易发生电偶腐蚀。此外, 上侧烟气排放口(钢)与壳体(铝合金)缝隙连接区存在微小缝隙, 含腐蚀性离子的烟气从这里经过时会在这些缝隙区沉积含

腐蚀性介质的物质, 部分水蒸气也在此冷凝成水滴, 腐蚀性离子溶于水形成电解质, 积存在两种不同的异种金属形成的缝隙内, 三者构成电化学腐蚀电池, 最终电位低的铝质表面发生缝隙腐蚀。在上述腐蚀中, 被腐蚀的区域均位于电位较低的金属, 腐蚀产物中均检测出 S, 金属具有在含硫化物^[4]或离子的介质下发生电偶腐蚀的特征。

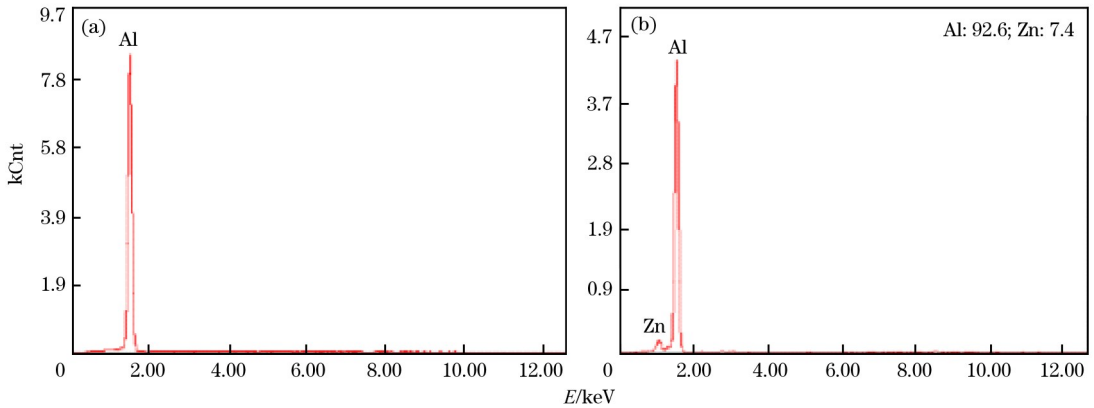


图7 热水器壳体和公螺纹接头基体的能谱成分分析

Fig. 7 Energy spectrum analysis of water heater shell and male thread joint base

表1 化学成分分析结果

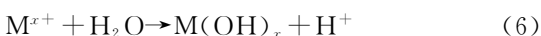
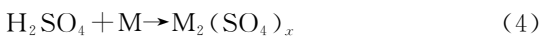
Table 1 Results of chemical composition analysis

w/%

| 项目 Item | C | Si | Mn | P | S | Cr | Ni |
|----------|-------|-------|-------|--------|--------|-------------|------------|
| 烟气口 | 0.047 | 0.33 | 1.45 | 0.034 | 0.0010 | 17.14 | 8.24 |
| 0Cr18Ni9 | ≤0.07 | ≤1.00 | ≤2.00 | ≤0.035 | ≤0.030 | 17.00~19.00 | 8.00~11.00 |

公螺纹孔所用材料采用 Al-Zn 合金,与铜质接头连接,在含腐蚀性离子的电解质作用下,除发生电化学腐蚀外,还发生破坏性更大的沿晶应力腐蚀开裂。应力腐蚀是应力、腐蚀性介质、材料三者交互作用的结果,其中应力来源于安装预紧力;材料因素则与晶粒组织较为粗大、晶界存在析出相^[5]、耐蚀性能差^[6]有关。

在热水器燃烧室中含 S 的天然气(H₂S)与空气中的 O₂ 反应后会产生 SO₂,有过剩的 O₂ 时能进一步氧化为 SO₃,遇到水蒸气后再发生反应生成 H₂SO₄ 液雾,这些 H₂SO₄ 液雾会使换热器的金属表面发生腐蚀^[7]生成硫酸盐类的腐蚀产物,该产物会发生水解,水解产物在热水器加热时脱水,最终生成金属氧化物。具体反应过程见化学反应式(1)~(7)。



在上述腐蚀状态下,用 Al 的材质制作换热器无疑是非常好的选择,因为 Al 与 H₂SO₄ 发生反应时会在表面形成一层氧化膜(Al₂O₃),该氧化膜比较致

密,可以隔离酸与金属,阻止进一步腐蚀。然而,该冷凝热水器虽然主要壳体部分采用了 Al,但外接装配区采用了异种金属^[8]材料的零件,导致异种金属装配区发生腐蚀。

4 结语

上述分析表明,热水器至少采用了 3 种材料:不锈钢、Al、Al-Zn 合金。其中烟气排放口处采用了不锈钢材料,其与铝壳体采用了卡压式连接,连接缝隙处发生了电偶腐蚀。进、出水孔的公螺纹接头采用了 Al-Zn 合金,其与铜合金母接头也形成电位差,使处于阳极的 Al-Zn 合金接头发生了电化学腐蚀和应力腐蚀。造成上述腐蚀的介质均来源于烟气中 H₂S 燃烧生产的硫化物。建议改进热水器组件所采用的材料,将多种材料制造变为单一铝材制造,消除组件配合时形成的电位差。

参考文献:

- [1] 熊超,秦朝葵,戴万能,等.冷凝式燃气热水器技术及应用[J].天然气工业加工利用,2010,30(2):1-3.
XIONG Chao, QIN Chao-kui, DAI Wan-neng, et al. Technology and application of condensing gas water heaters [J]. Natural Gas Industry, 2010, 30(2): 1-3.
- [2] 潘新新,魏敦崧.冷凝式燃气热水器的腐蚀防护[J].煤气与热力,2005,25(8):11-15.

- PAN Xin-xin, WEI Dun-song. Anti-corrosion of condensing gas water heater[J]. Gas & Heat, 2005, 25(8): 11-15.
- [3] 王沙沙,杨浪,肖葵,等.工业海洋大气环境下阳极氧化6061铝合金的电偶腐蚀行为[J].工程科学学报,2018,40(8):833-841.
- WANG Sha-sha, YANG Lang, XIAO Kui, et al. Galvanic corrosion of anodized 6061 aluminum alloy in an industrial-marine atmospheric environment[J]. Chinese Journal of Engineering, 2018, 40(8): 833-841.
- [4] 杨波,田松柏,赵杉林.不同形态硫化物腐蚀行为的研究[J].腐蚀科学与防护技术,2004,16(6):385-388.
- YANG Bo, TIAN Song-bai, ZHAO Shan-lin. Study of corrosivity of different sulfur compounds of crude oil[J]. Corrosion Science and Protection Technology, 2004, 16(6): 385-388.
- [5] 李红豆,骆红云,吕金龙,等.变形对亚稳态奥氏体不锈钢低温敏化的影响[J].冶金分析,2014,34(7):18-24.
- LI Hong-dou, LUO Hong-yun, LÜ Jin-long, et al. The effect of deformation on low temperature sensitized metastable austenite stainless steel[J]. Metallurgical Analysis, 2014, 34(7): 18-24.
- [6] 缪乐德,张毅,杨建强,等.不同热处理状态下镍基耐蚀合金析出相的定性定量分析[J].冶金分析,2015,35(1):6-12.
- MIAO Le-de, ZHANG Yi, YANG Jian-qiang, et al. Qualitative and quantitative analysis of precipitate phases in nickel-based corrosion resistant alloys with different isothermal situation[J]. Metallurgical Analysis, 2015, 35(1): 6-12.
- [7] 张迎旭,黄小美,王菲,等.燃气热水器换热器腐蚀产物分析及防腐措施[J].煤气与热力,2016,36(8):33-37.
- ZHANG Ying-xu, HUANG Xiao-mei, WANG Fei, et al. Corrosion product analysis and corrosion protection measures on heat exchanger for gas water heater[J]. Gas & Heat, 2016, 36(8): 33-37.
- [8] 顾玉芬,李杰,石玟,等.铝/钢异种金属电弧熔钎焊接接头的腐蚀性能[J].中国有色金属学报,2016,26(4):758-765.
- GU Yu-fen, LI Jie, SHI Yu, et al. Corrosion property of arc welding brazed joint between aluminum and steel[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2016, 26(4): 758-765.

Corrosion analysis of metal materials in condensing gas water heater

ZHENG Jie-chang¹, ZHONG Zhen-qian², LIU Ying-chun^{*1}, XIE Zhi-li¹

WANG Hui-ping¹, LI Huan-yu¹

(1. China National Institute of Standardization, Beijing 100191, China; 2. NCS Testing Technology Co., Ltd., Beijing 100081, China)

Abstract: During the use period of one brand of household condensing gas water heater, the false alarms occurred for several times. It was found in maintenance that the leakage of condensate water tank caused the damage of main board. The reason was the corrosion of internal shell and pipeline. The corrosion and leakage of gas water heater once occurred, it may cause risk to personal safety. Therefore, it was of great significance to study the corrosion and failure process, which could prevent recurrence of similar events. In experiments, the micromorphology, composition and microstructure of corrosion products of one condensing gas water heater were analyzed by scanning electron microscopy, energy spectrum composition analysis and metallographic microscopy. The macroscopic morphology and microstructure analysis showed that two areas of heater were seriously corroded, i. e., the flue gas outlet on the top, and male connector of water inlet and outlet on the bottom. The corrosion positions were all located in assembly parts of dissimilar metals. Moreover, the corroded metals were those had lower potential. The energy spectrum composition analysis indicated that the corrosion products contained high content sulfur and oxygen, implying the bimetallic corrosion of metals in humid and corrosive medium containing sulfate. The metallographic analysis showed that the grain boundary precipitates phase existed in structure of male thread of water inlet and outlet. It decreased the corrosion resisting property of material, leading to corrosion cracking along the grain boundary. The cracked metals were peeled off in the form of small piece. Therefore, the connection

of dissimilar metals, the sulfide generated in gas combustion and the condensation of water vapor were main reasons for the corrosion and leakage of gas water heater above. It was suggested to improve the materials for heater components. The fabrication using single aluminum could effectively eliminate the potential difference of material and the occurrence of bimetallic corrosion.

Key words: condensing gas water heater; dissimilar metal; galvanic corrosion; stress corrosion

欢迎订阅 欢迎投稿 欢迎刊登广告

《冶金分析》2019 年征订启事

国内统一刊号:CN11-2030/TF

国际标准刊号:ISSN1000-7571

国际 CODEN:YEFEET

邮发代号:82-157

国外代号:1579M

京海工商广字第 8276 号

《冶金分析》由中国钢研科技集团有限公司和中国金属学会主办。作为冶金领域中权威的分析技术专业期刊,《冶金分析》的办刊宗旨是为广大冶金分析测试工作者搭建学术交流平台。自 1981 年创刊以来,《冶金分析》以高度的创新精神和严谨的科学态度,动态反映冶金领域分析测试新技术、新方法、先进经验,报导研究成果,发表综述文章,并介绍国内外冶金分析动态等。适合于冶金、矿山、石油、化工、机械、地质、环保、商检等部门技术人员和大专院校师生参考。

《冶金分析》是中国科技论文统计源期刊、中国科学引文数据库的核心库期刊、全国中文核心期刊、美国"CA"千种表中国化工类核心期刊,并为荷兰 SCOPUS 数据库、美国《剑桥科学文摘》、英国《皇家化学学会系列文摘》、中国知网(CNKI)、万方数据资源系统、中文科技期刊数据库等国内外知名数据库所收录。

《冶金分析》为月刊,大 16 开,单期页码为 80 页,定价 20.00 元,全年 12 期,240.00 元。全国各地邮局发行,如有漏订的单位和读者,请直接与编辑部联系。

欢迎订阅! 欢迎投稿! 欢迎刊登广告!

电话:010-62182398

地址:北京海淀区学院南路 76 号(100081)

网址:<http://www.chinamet.cn>

E-mail:yjfx@analysis.org.cn