

第八屆國際金屬腐蝕會議論文選集



中國科學院

圖書館藏

化工部化工機械研究院
化工部防腐蝕技術咨詢服務中心 編

第八届国际金属腐蚀会议论文选集

下 卷

化工部化工机械研究院编
化工部防腐蚀技术咨询服务中心

目 录

下卷

含有可见的悬浮固体的冷却水中冷凝器管材的使用性能	(1)
冷充气海水和湿砂中受热钢的阴极保护	(5)
Eilat 城海水淡化装置的腐蚀控制	(9)
海水中高强钢在阴极保护 / 过保护影响下的应力腐蚀行为	(13)
海水中在钢保护期间形成的镁钙沉积物的研究	(18)
海水中阴极保护的钢, 极化曲线和阴极反应	(23)
被污染的港湾海水中材料的保护: 印度的技术状态、局限性和将来	(27)
湿法磷酸生产中的磨蚀—腐蚀	(31)
印度的化学、石油化工和器皿工业新近发生的腐蚀事例	(36)
不锈钢和镍合金在饱和硫化氢水溶液中的应力腐蚀破裂	(39)
工业设备的一些特殊腐蚀疲劳破坏, 几个典型例证	(45)
关于不锈钢孔蚀的极限条件	(49)
奥氏体不锈钢在焊接过程中的锌脆	(55)
冲刷破坏和汽蚀现象引起的腐蚀——化肥和石油化学工业中的一些典型实例	(59)
含硅量约 5.3% 的奥氏体不锈钢	(63)
焊接结构钢的氢诱发应力腐蚀破裂	(67)
关于铁素体 18Cr—2 Mo 钢的腐蚀行为	(71)
换热器管子腐蚀研究用的一种试验装置——初步结果	(75)
海水冷却系统的腐蚀及铝黄铜在含有硫化物和铁的水中的腐蚀试验	(78)
电厂冷凝器铝黄铜管损坏分析——水合铝镁碱式碳酸盐的生成和腐蚀问题	(82)
关于换热器管子冷却水侧形成的表面膜质量的评价	(87)
蒸汽动力装置循环冷却水系统中软钢的缓蚀剂——铝离子	(91)
用缓蚀剂控制酸性气体环境中的腐蚀及与此有关的氢对于钢制品的渗透	(95)
沙特阿拉伯油井井筒阴极保护	(100)
含硫化氢介质输送管线的安全运行现场经验讨论	(107)
关于深、热、酸性油气井材料选择的研究	(110)
酸性气体生产、现场输送及加工过程中内部腐蚀的监测和控制	(117)
原油分馏塔顶系统腐蚀的实验室研究	(120)
发电厂的低压蒸汽透平机叶轮的破裂——是纯应力腐蚀破裂, 还是腐蚀疲劳, 还是两者兼而有之呢	(125)
软钢在含氨水中的磨蚀	(129)
发电厂中的磨蚀	(135)
高温高压给水预热器钢管的结垢和腐蚀	(139)

集聚在缺陷中的溶解物对蒸汽发生器管水侧的加速腐蚀·····	(143)
高合金钢在高温高压磷酸盐溶液中电化学行为和应力腐蚀敏感性的研究·····	(147)
蒸汽发生器化学清洗的电化学研究·····	(151)
对开发的核子系统去污染溶液的腐蚀研究·····	(156)
环境因素和应力对高温水中的 304 型不锈钢应力腐蚀裂纹发展的影响·····	(160)
饮用水系统中的腐蚀试验方法·····	(165)
建筑物构件腐蚀的起因和防护·····	(168)
镀锌钢和锌在不同温度软水中的腐蚀研究·····	(173)
地下管线阴极保护所需电流的判定分析·····	(177)
保护与未保护的地下结构物之间的阴极保护干扰·····	(181)
在人造海水饱和的混凝土中碳钢腐蚀的电化学研究·····	(187)
电位波动对铝腐蚀行为的影响·····	(191)
对埋置的金属构件作快速腐蚀评定的极化阻力测量·····	(195)
鉴于土壤电阻率的不均一性以及阴极保护的干扰, 计算电位在地下构筑物上的分布 ·····	(199)
地下钢管道的宏电池腐蚀·····	(205)
对地下管道阴极保护标准的一点建议·····	(210)
管道腐蚀的极性控制·····	(215)
可更换的深井式阳极地床的设计与构造·····	(219)
巴西酒精生产和利用中的某些腐蚀情况·····	(224)
热水系统中 Cl^- 、 HCO_3^- 和 SO_4^{2-} 对 Fe—Cr—Ni 合金腐蚀的影响·····	(229)
保守的意见可能花费金钱·····	(233)
十二个欧洲经济与合作发展组织 (OECD) 国家中由于 SO_2 污染造成大气腐蚀的 经济损失估算·····	(237)
巴西一家电力公司的腐蚀损失·····	(243)
腐蚀经济学·····	(246)
腐蚀工程学: 短期电视自学课程·····	(247)
腐蚀教育视听教程·····	(248)
欧洲腐蚀联盟内腐蚀教育活动·····	(251)
腐蚀教育中的简单示范实验·····	(255)
腐蚀教育与培训: 英国政府的一项贡献·····	(258)
工业工程师和化学家的培训·····	(263)
如何把防腐信息传递给非专业防腐人员·····	(266)
腐蚀情报的检索·····	(267)
用计算机程序预测腐蚀行为是情报工作的基础·····	(272)
西德化工设备学会 (DECHEMA) 腐蚀数据表和材料数据库 ·····	(275)
西德工业标准 (DIN): 腐 蚀 术 语 部 分·····	(279)
腐蚀与防护——西德工业、科学和政府之间的联合活动·····	(282)
索引·····	(285)

含有可见的悬浮固体的冷却水中 冷凝器管材的使用性能

J.G. Parker和J.A. Roscow, 英国

引 言

决定电厂位置的主要考虑之一,是充足的水源。一个现代2000兆瓦电厂大约需要60米³/秒水。这必然会接触到各种各样的冷却水。

电厂热交换器材质的选择,在建厂的早期阶段就应完成。待用冷却水的特点是材料选择的主要因素。

通常要对预选位置进行勘测。并取水样进行化学分析,在实验室对候选材料试样做水冲击试验。该试验结果用于筛选材料。

实验室试验有一些缺点。种种原因,迫使循环系统所取水样的体积较小,改变了试验溶液的特性。除此之外,悬浮固体的存在明显地影响到金属的损失速度,也可能在试验装置中产生问题,因此,常常要把它们滤掉。

近来,为了更进一步模拟使用条件,已安装了现场试验台。

当然,由于冷却水的特点不同,金属损失的速度在这个地方和另一个地方也就不一样。冷却水的性质受到多种因素的影响,决不只是存在的悬浮固体。已知道有影响,但至今仍不能将这种影响的程度量化。

必须强调指出:有关冷却水分析判断中最大问题,集中在悬浮固体量上。这引证一个例子:在河口处,悬浮固体浓度是2500ppm。而在这个工厂设计取样时,仅为这个值的几分之一。

英国电力公司西南地区的冷却水中,悬浮固体量变化很宽。而在布里斯托海峡口和公海上则非常低。鉴于缺少实际应用的数据,而这些数据对工厂设计者又很重要。为此,对西南区使用的冷凝管合金性能做了全面研究。其结果便是本报告的主题。

冷却水的条件

英国电力公司西南区沿海部分示于图1。这里还标出了主要电厂的位置。这一区域潮水变化宽度为13~14米。

这是世界第二大潮汐。也是河中某些区段悬浮固体量高的主要原因之一。

冷却水已进行了两年定期分析。悬浮固体和氯离子这两者含量,随着一年四季及潮汐情

况变化很大。这是试验室试验的又一大缺点所在。实际上试验室试验的水，只是从一个地方取来少量的水，根本不能代表使用条件。

各地悬浮固体平均值也列于图1。悬浮固体大约是50~5000ppm； Cl^- 约为7500~16000ppm。给出这种浓度范围，对评价管材性能是有用的。

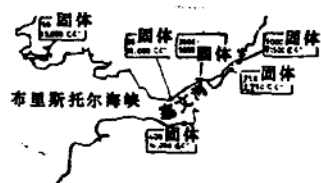


图1 西南地区海岸，示出主要电厂位置及悬浮固体和氯离子含量平均值 (ppm)

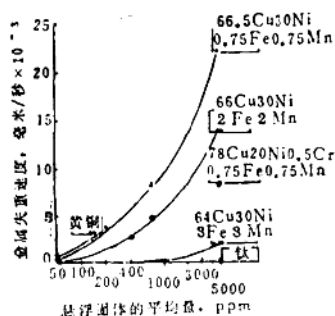


图2 各种冷凝合金管最大失重测量

管 材

本区海边和河口电厂用管材有铝—黄铜 (76Cu22Zn2Al)，各种铜—镍合金 (90Cu10Ni—66Cu30Ni2Fe2Mn—64Cu30Ni3Fe3Mn)，除此之外还有钛材。

金属失重的测量

在每个工厂冷凝管入口处都用缩口塑料塞或者涂层把管子的一小段封死，以防止管端的腐蚀。在管连接处，轻微的不平滑连接，造成流速的稍许起伏，使直接向下液流区金属损失较大。为了对比，要定期进行检查。

通常采用涡流检测法。偶尔，作为辅助手段，也拆除管子进行破坏性检查。

结 果

表1列举了铜—镍合金管 (66Cu30Ni2Fe2Mn) 在各电厂如表所示之大概悬浮固体量下，测得金属损失的平均值和最大值。每种情况下都装有相似的缩口塑料塞。

在电厂装置中所用各种管材，在冷却水含3000~5000ppm的悬浮固体中金属损失列于表2。

图2概括了所有合金在不同悬浮固体量水中的失重结果，其均为最大值。

讨 论

冷凝管的破损原因很多已评述过。在大多数情况下，检修几次就行了。然而当问题主要与悬浮固体有关时，则改变材质是唯一解决实际问题的方法。

表1 冷却水中悬浮固体对铜—镍

合金66Cu30Ni2Fe2Mn

金属损失的影响

悬浮固体 范围 ppm	悬浮固体 平均量 ppm	金属损失 毫米/秒 $\times 10^{-3}$	
		平均	最大
8~280	50	0	0
78~1900	400	0.6	8
66~4700	750	0.8	4.5
525~22470	5000	8	14

表2 在冷却水中含高悬浮固体量

(3000~5000ppm)时材料的性能

材 料	金属最大损失 毫米/秒 $\times 10^{-3}$
70Cu30Ni	22.5
66Cu30Ni2Fe2Mn	14
69Cu30Ni0.5Cr0.75Mn	14
78Cu20Ni0.5Cr0.75Fe0.75Mn	8.5
64Cu30Ni3Fe3Mn	2
Ti	0

公称尺寸(如1.22毫米壁厚)电厂冷凝管,金属失重速度不应超过 1.75×10^{-3} 毫米/秒,方能达到设计寿命。

由于管内障碍物的存在,使金属的失重速度高达 70×10^{-3} 毫米/秒。应采取逐段清理,以避免较大破碎物进入管内。表1列举了金属失重的平均值和最大值,也说明了即使小的流动起伏也将造成影响。

专门为解决磨蚀而研制的加铁和锰的铜镍合金已获得成功应用,如图2所示。

66Cu30Ni2Fe2Mn合金,就其耐冲刷腐蚀来说,在含平均为750ppm悬浮固体的冷却水中,在设计流速的条件下,已能获得令人满意的性能。

然而,该合金当存在那怕是微小的流动起伏,即使在400ppm悬浮固体下,也使金属的腐蚀速度增加5倍。

图2合金研究的结果已清楚表明:只有64Cu30Ni3Fe3Mn的铜—镍合金或钛能耐严重冲刷性的冷却水。由于以前经验的局限性,在好的性能确认前,需要更接近现场的数据。然而,只有钛在实验室和现场使用条件下,得到的结果才是一致的。

这对在冷却水中含悬浮固体新电厂来说,有重要意义。显然,做冷凝管最好选用钛材。

加工滚焊管,我们已有很好经验。目前这类产品应用上,只是钛管的成本与含铁和锰的铜—镍合金差不多。

然而,在很多实际情况下,为了预测设备的寿命,必须换新管。再从整个设备经济性考虑时,则认为用钛是不妥当的。

从冲刷腐蚀观点看,英国电力公司已发现铝—黄铜和90Cu10Ni合金具有良好的使用性能。在悬浮固体平均高达750ppm的充满泥砂水中,66Cu30Ni2Fe2Mn合金已获得广泛的应用。然而,在悬浮固体为5000ppm的极端条件下,只有钛具有良好的使用性能。而用64Cu30Ni3Fe3Mn仅表现有希望。

从这些结果看是很清楚的。在冷却水中,悬浮固体存在,对冷凝管材料的金属损失速度影响较大。水中Cl⁻含量的变化影响,被悬浮固体的作用掩盖了。

与大多数金属和合金一样,冷凝管材料的耐蚀性,主要依靠其表面上生成的膜。铜基合金在海水中的腐蚀,是铜氧化为铜离子而引起的。作为阳极过程,则形成保护性氧化物膜。该过程与海水中氧还原相平衡。

好的表面膜存在,在金属表面与冷却水之间提供了一个屏蔽层,而使腐蚀反应减慢。

为了保持这种膜,则必须有一定量的氧。因此希望有些冷却水是流动的,且存在一个临界流速。再进一步增加流速,因供氧量增大,腐蚀速度也随之增加。更高的水流速使表面膜受到损伤,可能发生“剥蚀”。腐蚀的程度与几个因素有关,包括表面膜的化学性质、冷却水的确切成分等。为了避免膜的破裂,设计冷凝管中冷却水流速,要低于这个临界值。

假定设计流速保持一定值,逐步增加冷却水中悬浮固体量,预料将得到如下结果:

(a)开始时,表面膜厚度有些减薄,其结果引起腐蚀增加。

(b)进而,膜被除去而暴露出金属表面。则如前所述,这时腐蚀速度将与若干因素(如电化学等)有关。

(c)在悬浮固体量很高时,最大的电化学腐蚀速度可能超过因固体粒子磨损而带走的金属量。金属因电化学作用而造成的损失,与充满泥砂的冷却水中,固体磨蚀而引起的损失相比较,其比例关系还是有个有争论的问题。资料已提到砂子磨损,可完全用阴极保护来阻止。而作者在试验室里检查一些管试验,则发现有局部磨蚀的存在。

在冷却水中,一定量悬浮固体存在,能限制很厚表面膜生成,不致于影响传热。还有,已知道加铁和锰的铜—镍合金,耐一定形式的点蚀是较低的。这可能与在海水中形成氧化膜的特点有关。这样,为了使这种合金获得良好的使用性能,存在一些悬浮固体,就可以基本上防止这种不理想的表面膜生成。

结 论

在冷却水中,悬浮固体存在,对冷凝管金属损失速度影响较大。

所研究的金属材料中,唯有钛可完全耐所遇到的多数腐蚀环境。

铜—镍合金66Cu30Ni3Fe3Mn,在苛刻的腐蚀环境下,也呈现很好的耐蚀性。

即使很小的流动起伏,也可能引起金属失重速度明显增加。

参 考 文 献

- [1]Schleithoff, K., VGB Kraftwerkstechnik, Vol. 59, No. 5, pp 368~376 (1979).
- [2]Parker, J.G., CEGB Report SSD/SW/78/N86—1978.
- [3]Parker, J.G., CEGB Report SSD.SW/74/N123—1974.
- [4]Sato, S., Boshoku Gijutsu, Vol.24, No. 6, pp313~331 (1975).

(张 铭译, 薛峻峰校)

冷充气海水和湿砂中 受热钢的阴极保护

C. J. Kroese 和 J. Meijers, 荷兰

引 言

大多数近海装置和所有的海下管道都采用了牺牲阳极法的阴极保护措施。对于钢设备和输油输气管道最高温度都不超过 50°C ，根据我们的经验^[1]，阴极保护设计所用的主要参数更为合适。电流密度设计值如下：

海底（泥浆、砂）	25毫安
流动的充气海水	90~110毫安
静止的（低氧）海水	55毫安

所有的电流均为一平方米无涂层钢所需电流值。

北海油气田井口温度较高，有的可达 110°C ，同时海下安装和铺设的生产装置和流送管线就要求采用合适的高温阴极保护措施。在文献中^[1~4]，对于这样设备的阴极保护设计参数几乎没有任何数据可以利用。为了求出油气温度为 $50\sim 100^{\circ}\text{C}$ 间管道系统阴极保护的正确设计参数，开始了试验室研究。研究方法主要是评价不同电流密度下的阴极保护效果。

试 验 方 法

求受热表面阴极保护参数采用喷砂碳钢试样，试样外表面温度由内部电加热来控制，温度选择在 65 和 90°C ，试样放在装有 125 升，搅动并充气的代用海水（美国标准 D1141—75）储罐内，或者把试样埋在砂下 10 厘米处，上面再充入 65 升海水（图 1），储罐内的冷却盘管控

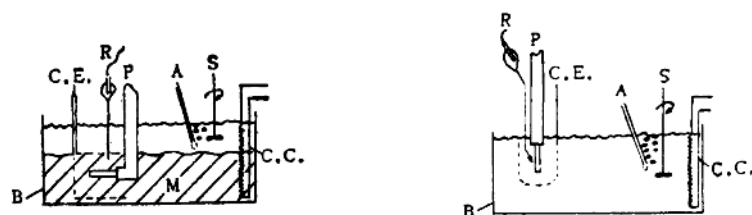


图 1 试验装置示意图

A—空气入口，B—槽的容积 125 升，C.C.—冷却盘管，C.E.—辅助电极（Pt），
M—泥砂层，P—试样，R—带有鲁金毛细管的饱和甘汞电极，S—搅拌器

制代用海水温度恒定在20℃。因为人们都知道,除了界面温度外,海水电阻率、氧含量和流速对阴极保护参数都有强烈的影响,为此,本研究中的这些条件均经“核对”,能代表北海的实际情况。

选择水搅拌要使不受热试样在-800毫伏(SCE)下极化120小时,阴极电流密度能达到-110毫安/米²。对于代表埋下装置的覆砂试样,基准条件为-800毫伏(SCE)极化120小时电流密度为-25毫安/米²。在这个基准条件下要有规则地试验以便检验流速的影响。

该试样同时可作为重量损失试样和电化学试验的电极。受热试样的腐蚀电位和保护电位从电化学极化曲线来求出,并分别要在自然腐蚀试验和恒定保护电位试验中验证,为此要把室温甘汞电极鲁金毛细管靠近试样表面。

用恒电流试验求保护电流密度,要把铂网辅助电极放在试样周围,间距约为5厘米,对每一个保护电流密度要在120小时内把试样极化到它的合适保护电位。

结果和讨论

正如文献[3]所述,碳钢在海水中的腐蚀随着试样表面温度的升高而迅速增加(表1)。同时观察到,自然腐蚀电位向正向转移。这意味着在通常条件下,钢的腐蚀速度不再仅由氧的质量转移所控制[8, 4],还必须考虑到氢析出。由极化曲线求出的保护电位,当腐蚀电流密度控制在2毫安/米²时(~0.002毫米/年),也会看出由于试样表面温度增高使保护电位向正向移动(表2),这和Townsend[5]计算的电位—pH图是一致的。为了验证预示的保护电位值,要把表面温度比海水温度高的试样控制在恒定的保护电位下进行试验,表面温度为

表1 碳钢在常温通气海水中的
腐 蚀 速 度

表面温度 ℃	试验时间 小时	腐蚀电位 毫伏(SCE)	腐蚀速度 毫米/年
常温	162	-720	0.3
65	115	-705	0.8
90	139	-675	1.6

表2 阴 极 保 护 电 位
和保护电流密度

表 面 温 度 ℃	保 护 电 位 毫伏(SCE)	电 流 密 度 毫 安 / 米 ²
常温	-800*	110*
65	-770	200~250
90	-760	300~350

* 基准条件

90℃的试样,于-760毫伏(SCE)下试验186小时其腐蚀速度为0.02毫米/年,-730毫伏(SCE)167小时腐蚀速度为0.07毫米/年。前一种情况,电流消耗从最初-1360毫安/米²降落到一个稳定值为-200毫安/米²;后一种情况,从-530降到-80毫安/米²。在这两种情况下,在试样的大部分表面上均生成了薄而致密的表面附着层,在-760毫伏时为黑色,在-730毫伏时为灰到黑色。显然,是这种表面层对试样提供了有效的保护。这和Wolfson、Hartt[6]在室温试验中所观察到的是一样的。这种表面层在阴极保护中的重要作用在求保护电流密度试验中也已清楚地得到证明。极化总是伴随着不同保护性质的石灰质表面层生成。这种表面层主要由碳酸钙和铁的氧化物混合组成。在加阴极保护时,通常在靠近试样—海水界面上pH值较高引起表面沉积。假定极限扩散层厚度为 δ ,在恒电流密度*i*保护时,电极表面上OH⁻初始浓度可由下式[9]求出,

$$\text{COH}^- = C_{\text{主体OH}^-} + \frac{i}{F} \frac{\delta}{D_{\text{OH}^-}}$$

代用海水 (pH=8.2), 20℃, $D_{\text{OH}^-} = 5.2 \times 10^{-5}$ 厘米²/秒^[6], $i = 100$ 毫安/米², 这就可求出扩散层厚度为 $10^{-2} \sim 10^{-3}$ 厘米, 界面处初始 pH 值为 9.6~8.6。用油田盐水的 Stiff—Davis 指数来评价海水结垢倾向^[10], 可发现主体溶液 pH=8.2 为平衡状态, 在更高的 pH 值时才有可能产生碳酸钙沉淀。在这些条件下 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 不沉淀^[7], 这与我们的观察是一致的。

当界面温度较高, 阴极电流密度也较高时, 考虑到 δ 和 D 之间的温度关系^[9, 11], 试样—海水界面的 pH 不会显著增加 (即使有也很小), 然而, 温度升高时, 碳酸钙溶解度下降^[10, 11], 因此碳酸钙沉淀速度就提高, 结垢倾向就增加。

再者, 与海水组成、流速和氧浓度有关, 存在一个极限电流密度, 它能使界面上产生具有足够保护性的石灰质层, 随后再进行钢的阴极极化^[6]。电流密度比极限电流密度越高极化得越快。一旦极化建立起来就可以用较低的电流来维持, 石灰质层破坏以后也还有能力重新建立极化 (图 2)。而决定石灰质层的形成和极化所需时间的条件因素间的微妙平衡从理想试验条件下受热 (90℃) 试样的极化行为的差别来判断 (图 2)。

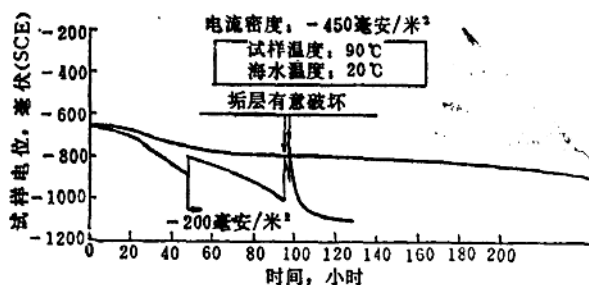


图 2 冷充气海水中受热钢的极化行为

当我们把代用海水下的泥砂中碳钢试样表面温度提高时, 其腐蚀电位和腐蚀速度均无显著变化 (表 3)。基准阴极电流密度为 -25 毫安/米² 也足以使表面温度稍比大气温度高的试样达到极化。因为在这种情况下, 氧通过砂层

表 3 受热钢在湿砂中的腐蚀速度

表面温度 ℃	试验时间 小时	腐蚀电位 毫伏 (SCE)	腐蚀速度 毫米/年
常温	90	-715	0.04
65	140.5	-710	0.08
90	138	-720	0.06

传递速度缓慢, 使受热钢表面的腐蚀速度有些下降而更容易保护。埋在湿砂中的试样试验完之后, 都附有一层稍厚的含有砂子的米色石灰质垢, 然而, 在相同的试验条件下垢层的保护性能有明显的差别。就是说从本研究中求出的受热钢表面阴极保护的设计方案必须当心采用, 并且必须就有关水速、组成、温度、氧浓度等变化对实际保护参数产生的可能影响进行正确地估价。

从上述的结果可推断: 如果能快速使构筑物极化的话, 那么就可以减轻阳极重量。例如, 采用大阴极电流密度时维持极化所需的电流密度相对较低, 也就可以用较少的牺牲阳极提供电流了。然而值得注意的是, 当阳极必须在高温下使用时, 牺牲阳极材料的电流容量比常

温低得多。

结 论

- (1) 在代用海水中受热钢的保护电位比在大气温度下的稍正。
- (2) 在代用海水中受热钢表面极化到保护电位所需的阴极电流密度随着钢表面温度的提高而显著增加(表面温度在65℃时增加1倍,表面温度为90℃时增加2倍)。
- (3) 在湿砂中受热钢跟大气中相同条件下非受热钢阴极保护所需电流密度一样。

参 考 文 献

- [1] S. Eliassen, O. Steensland, J. Metals **29** (1977) 12.
- [2] R. A. King, D. Gearey, International Petroleum Times, April 15, (1978) 41.
- [3] V. Ashworth, Paper Presented at Seminar "Hot Risers, managing the corrosion problems", London, February 1979.
- [4] R. M. Vennett, Materials Performance **18** (1979) 26.
- [5] H. E. Townsend Jr, Corrosion Science **10** (1970) 343.
- [6] S. L. Wolfson and W. H. Hartt, Corrosion **37** (1981) 70.
- [7] H. —J. Engell and P. Forchhammer, Corrosion Science **5** (1965) 479.
- [8] P. J. Gellings, Corrosion Science **18** (1978) 1075.
- [9] K. J. Vetter, Electrochemical Kinetics, Academic Press, New York, 1967.
- [10] F. N. Kemmer, ed, The Nalco Water Handbook, McGraw—Hill, New York, 1979.
- [11] M. A. Guillen, S. Feliu, Revista de Metalurgia **2** (1966) 519.

(苗继忠译, 薛峻峰校)

Eilat 城海水淡化装置的腐蚀控制

Alfred C. Friedland, Haifa, 以色列

海水淡化装置按双重目的建立,发电能力为6700千瓦小时的热电厂(以色列Eilat城)每天可向城市居民提供7000米³(2百万加仑/日)的新鲜水。淡化装置包括两个单效多级闪蒸发器。装置1的生产能力为4000米³/日,1965年投入使用,它由30级组成,安装在一楼里,其地面结构是由焊接的软钢制成的,每一级都装有一个由蒙乃尔高强度耐蚀镍铜合金网制成的蒸汽除雾器和一个管式蒸汽冷凝器,其中列管安装与海水流动方向垂直。冷凝器列管除第1、2和30级是由铜镍合金(铜:镍=90:10)制成之外,其余全是由含砷的耐蚀铝青铜制成的。装置2的生产能力为3000米³/日,1971年投入生产,它是由34级组成的,安装在二楼中。水箱、闪蒸室和管路全由软钢制成,而冷凝器列管是由铝青铜制成的,海水加热器是由一个筒式碳钢壳体、铜镍合金管道(铜:镍=90:10)以及铜镍(铜:镍=70:30)合金管板组成。所有与海水接触的碳钢部件,在装置1中是用蒙乃尔合金包覆,在装置2中涂刷环氧树脂。

防止锈垢

装置的经济效能大大取决于热交换器表面的洁净度,因此必须采用某种水处理,在检查装置的工作条件中,将研究改变水处理的三个主要周期。聚合磷酸盐原设计用来防止形成与管壁附着牢固的硬垢,而形成薄的松软易除的软垢。否则,装置的经济效率仅在4~5周内就降低了40%,如用每份新鲜水与加热蒸汽比值来看,即从8:1上升到5:1。因此必须用无机酸清洗装置,几乎每月一次。

加酸(控制pH值)

将化学计量的硫酸(约120ppm)加到海水中,以便分解碳酸氢盐。净化的水不再产生明显的锈垢,但是它的腐蚀性,主要是在较热级中却达到不能令人满意的程度。

有机防垢剂

为降低腐蚀,加酸逐渐用最低剂量的有机防垢剂所代替。大量的试验室研究以及随后的现场试验指出,某些可溶性的聚合物,如聚丙烯酸酯,聚顺丁烯二酸酯,聚羧酸和聚膦酸或它们的衍生物能够防垢,而不影响装置的经济效能,并能在较高pH值下连续操作,腐蚀明

显降低。

腐 蚀 评 价

从装置投产以来,采用几种方法测定腐蚀,某些部分仅能用目测来评定,而对于装置的碳钢结构和热交换器管则是同时采用以下几种定量方法评定的。

挂 片 法

在装置实际操作期间,通过挂片来获得不同材料的耐蚀性能数据。把钢板、铜镍合金管(铜:镍=90:10)和铝黄铜管放到装置的各级中,其位置的选择应考虑能代表不同的腐蚀条件。在闪蒸室和蒸汽冷凝器中试件的位置及试验结果列于表1和2中,

表1 碳钢试件的腐蚀速度,微米/年

相别	级	pH=6.5	pH=7.2	pH=7.5
液相	1	1450	875	550
	2	750	700	650
	8	1375	110	60
	4	450	115	70
	15	350	115	35
	16	225	160	40
	17	275	80	—
	30	775	1750	875
汽相	1	70	65	15
	8	50	25	15
	30	75	25	25

表2 铜镍合金(铜:镍=90:10)和铝黄铜试件的腐蚀速度,微米/年

材质	级	pH=6.5	pH=7.2	pH=7.5
铜镍合金(90:10)	1	140	255	270
	2	150	260	200
	30	210	185	180
铝黄铜	15	140	60	25
	16	160	55	85
	25	80	75	50
	26	20	150	40

超 声 波 法

为了测定给定时间内管壁厚度减薄程度可采用超声波法。测试是采用一台“U.S. Branson”型仪器在频率为2~2.5兆赫下,在装置的各部位上进行的。测试结果指出,管壁和基础结构厚度每年能减薄0.2毫米。

涡 流 法

该法可用于测定厚度及检查热交换器管内损坏。仪器(电测定器)工作原理是,试验中由于非磁性基片感生的涡流而使测试线圈的阻抗发生变化。

Corrater 法①

装置在实际操作期间可采用 Corrater 法来测定腐蚀条件的变化。该法以极化电阻为

①极化电阻法——译者。

基础：把一个小电位加到试件上，测定由此产生的电流，通常认为该电流与腐蚀速度成正比。

测定海水中铁和铜离子浓度

定期分析循环海水中铁和铜离子的含量。分析结果说明，当采用酸处理时，碳钢和铸铁表面的均匀腐蚀为0.1~0.2毫米/年，当加有机防垢剂时其腐蚀仅为0.025毫米/年。在评价结果时，为预测装置的使用寿命，可以看到，用不同测试方法测出的结果，相互间的吻合性不总是令人满意的。采用分析海水中铁铜离子浓度方法测出的腐蚀速度最低，腐蚀挂片法最高，Corrater法或超声波法居中，用这些方法测出的腐蚀速度列在表3中，以示比较。

**表3 不同方法测出的腐蚀速度，
微米/年（平均值）**

材质	方 法	pH=6.5	pH=7.2	pH=7.5
软钢	挂片法	700	500	300
	Corrater法	300	250	200
	超声波法	250	200	125
	铁离子浓度法	250	125	125
铝黄铜	挂片法	100	85	50
	Corrater法	20	10	10
	电测定器法	—	10	8
	铜离子浓度法	15	5	8
铜镍合金 (90:10)	挂片法	120	230	210
	Corrater法	20	10	10

装置所采用的不同材质的腐蚀速度与选用的水处理方法有很大关系。如果选用适当的防垢体系，且pH值为7.2或更高时，软钢是一种良好材质。但是，由于有时必须清洗设备而要在较低pH值下进行操作，因此对于设备腐蚀较重部位推荐采用涂漆或复合铜以及通过合理设计来防止过度湍流的出现。在投产后第四年里，在装置1的第一级中发现13根铜镍合金管渗漏，在第二级中有一根管渗漏，而装置2却没有发现管道破损。从腐蚀部位的外观看，可发现管内壁较下部有一些凹槽，这可能是由于酸洗设备后停车期间腐蚀造成的。从装置1的第二级里取下两

根铝黄铜管检查，腐蚀很轻，在12倍放大镜下仅看到表面有些粗糙，对于第十二级上的铜镍管没有发现腐蚀迹象，但是在较热级中采用电测定器测出有严重腐蚀的迹象。因此可作出如下结论：除在较热部位外，铜镍合金管（90:10）能很好适于其操作。铸铁部件，主要是在第二十六~三十级内，因海水完全充气而使其受到深度为10~15毫米的石墨化作用所影响。在软钢水箱和管线内由于内部环氧涂层的破坏可看到局部腐蚀。几种塑料已成功地用来修复破损，但是考虑使用上的困难，似乎应该不要使用铸铁。衬胶碳钢管和塑料管线推荐在充气海水中使用。装置1的耐蚀高镍铸铁泵由于应力腐蚀而出现一些裂纹，这可以通过对铸件进行适当的热处理来防止。为了完善这个概念，需指出：对于监测用的冷凝器管和碳钢部件在腐蚀破损之后进行实际测量，其数值与用超声波法和涡流法测出的结果十分吻合。它们的腐蚀速度是：

软钢：250微米/年（加热级）；

铝黄铜：5~40微米/年；

铜镍合金（90:10）：30~75微米/年。

结 论

通过Eilat城多级闪蒸发装置采用不同水处理方法的开车实践可作出如下结论：

1. 加酸控制pH值虽然有效和便宜，但会造成严重腐蚀。

2. 现代有机防垢剂比聚磷酸盐具有更好的性能，并适于连续操作。

计算装置使用寿命的保守方法是：对热交换器管路，其壁厚减薄不应超过总厚度的一半，对于碳钢部件其设计的腐蚀允许极限是3毫米。如果水处理体系能允许在较高pH值下连续操作，预计装置的使用寿命可达30年或更长时间。

（柳维成译，薛峻峰校）

海水中高强钢在阴极保护/过保护 影响下的应力腐蚀行为

I. Hovland, 挪威

1. 序 言

大家公认为钢的抗应力腐蚀破裂 (SCC) 性随强度增加而下降。尽管对这个课题在不同的介质环境条件下已经做了许多工作, 但仍有大量的问题有待解决。例如, 阴极保护对在海水中的高强钢的影响。因为析氢, 这样的破坏有可能由氢脆引起^[1~3]。在公开的文献中, 关于实际应用时破坏的有关资料是极少的, 这样的事故常常作为机密情况来处理。曾经报道^[4]过与屈服强度在 1100 兆牛顿/米² 以上的高强钢有关的摩擦联结开裂的几个例子。在 A490 的结构螺栓上也观察到破坏情况, 而较软的材料 A325 在同样的机械和介质环境条件下则不发生破坏^[5]。在海洋大气中, 9 级螺栓在使用较短的时间后就发生破坏, 但 8 级的情况却很好。

2. 本文的研究

这项研究试图探讨有两种特殊目的的螺栓材料的情况以确定:

- 对不同高强钢 SCC 行为的相对评定;
- 不同电位的影响。

选五种高强钢 (ISO 8.8, 10.9, 12.9, ASTM A325 和 A490) 作为研究的基础。根据

表 1 机械性能

材 料	屈服强度 兆牛顿/米 ²	拉伸强度 兆牛顿/米 ²	延伸率 % ^{2"}	硬 度 (布氏硬度)
ISO 8.8	687	866	20	289
ISO 10.9	955	1042	15	340
ISO 12.9	1212	1303	15	397
ASTM A325	569	845	21.1	285
ASTM A490	900	1100	14	350

在不同钢之间的化学成分的偏差不是很重要的 (有代表性的标称值: 0.42% C, 0.8% Mn, 0.015% P, 0.03% S, 0.3% Si, 1% Cr)

规范选择和检验所有的材料 (1 1/2 英寸的螺栓)。合金有代表性的机械性能概述于表 1 中。

在四种不同的电位条件下做试验, 即自由腐蚀电位 (-600 毫伏 (SCE)), -780 毫伏 (SCE), -1100 和 -1300 毫伏 (SCE), 并且与空气中的试验 (无 SCC 影响) 进行对比。通过恒电位仪给试样施加电位, 同时连续地控制和测量电位 (和电流)。采用饱和甘汞电极作为参比电极, 通过一个纤维盐桥