

溴化锂中央空调换热管泄漏原因分析

张金利¹, 马宗理¹, 刘代星¹, 徐建强¹, 朱自勇², 艾素华², 柯伟², 韩恩厚²

1. 中国科学院精密铜管工程研究中心, 新乡 453000; 2. 中国科学院金属研究所 材料环境腐蚀中心, 沈阳 110016

摘要:用金相显微镜, 扫描电镜及能谱分析详细研究了中央空调机组吸收器使用 TP2 磷脱氧紫铜换热管开裂泄漏的原因。结果表明, 紫铜管上的裂纹是应力腐蚀裂纹。裂纹是在紫铜管表面的残余应力和含氧溴化锂溶液的综合作用下发生的。含氧条件下, 溴离子会引起点蚀而促进应力腐蚀开裂。验证试验再现了裂纹的产生。

关键词:溴化锂; 换热器; 应力腐蚀

中图分类号: TG172.9 **文献标识码:** A **文章编号:** 1002-6495(2006)06-0454-03

ANALYSIS FOR LEAKAGE OF HEAT EXCHANGERS USING IN CENTRAL AIR-CONDITIONING UNITS WITH LITHIUM BROMIDE

ZHANG Jin-li¹, MA Zong-li¹, LIU Dai-xing¹, XU Jian-qiang¹,
ZHU Zhi-yong², AI Shu-hua², KE Wei², HAN En-hou²

1. ERC for Precise Copper Tubes, Chinese Academy of Sciences, Xinxiang 453000;

2. Environmental Corrosion Center, Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016

ABSTRACT: Absorbers of central air-conditioning units used by clients in factory A and factory B are made of pure copper tubes. After running for more than one year or even before formal usage, many cracks were found on the surfaces of these exchanger tubes. The reason for cracking was investigated by using optical microscope, scanning microscope and Energy - Dispersive X-ray spectroscopy (EDX). Results revealed that the cracks on the tubes was caused by stress corrosion cracking, which was the result of joint action of residual stress and lithium bromide solution containing oxygen. Under the condition of existence of oxygen, bromine ion can induce pitting and promote stress corrosion cracking. Validating tests reproduced the appearance of cracks.

KEY WORDS: Lithium bromide; heat exchanger; stress corrosion cracking

溴化锂中央空调技术是以水为制冷剂, 以无毒无害的盐-溴化锂溶液作为吸收剂进行制冷的环保型技术。溴化吸收式制冷机主要由发生器、冷凝器、蒸发器和吸收器组成。其中吸收器的作用是从发生器来的溴化锂浓溶液吸收来自蒸发器的制冷剂蒸汽, 产生稀溶液后再返回发生器。

华东 A 厂用的中央空调机组有二个吸收器, 每个吸收器有 42X22 根 TP2 磷脱氧紫铜换热管。换热器管程内走水, 进口 32℃, 出口 37.5℃。壳程是制冷剂 (50% 溴化锂水溶液)。溴化锂水溶液在真空腔体中 (真空度约 4mmHg, 每年抽一次) 自上而下滴。2003 年年底装机, 用了一年多后停机。2005 年 3 月打开机组, 发现有一根紫铜管泄漏。二端堵死后, 过了两个月检修又发现漏了 91 根, 共计漏了 92 根。主要在致制冷剂滴的地方开裂。其中左吸收器的漏管在下面第 1 排~3

排, 右吸收器在第 11 排~13 排。12 台机组中发生泄漏的有 1 台机组, 全部是 Φ16 mm×0.6 mm 的长直铜管。

西北 B 厂用的中央空调吸收器的长直铜管据称在还没有正式启用前就发现有 40 余根相继发生开裂。

1 检验分析

1.1 宏观检查

肉眼检查的华东 A 厂泄漏管材 (2 号和 5 号), 可清晰看到管壁上有多条纵向裂纹。裂纹周围无明显塑性变形。用放大镜检查, 可看到裂纹还有宏观分叉现象 (图 1)。在 70 倍体视显微镜下观察还看到不少点蚀坑。将管材剖开后可以看到管内壁有较多的水垢。将剖开的管材去除水垢后可看到, 对应管材外表面裂纹分叉的部位, 管内壁的裂纹却无明显分叉, 这说明裂纹是起源于管材外表面而由外向内发展的。此外, 管外壁还有拉拔加工的划痕。

西北 B 厂漏管的裂纹也有类似特点, 此外, 该漏管的裂纹处还明显可见点蚀坑。

收稿日期: 2005-09-28 初稿; 2005-12-14 修改稿

作者简介: 张金利 (1964-), 男, 学士, 教授级高工, 主要从事金属材料及其加工技术与质量控制。

Tel: 0373-2682658 E-mail: zhangjl529@tom.com

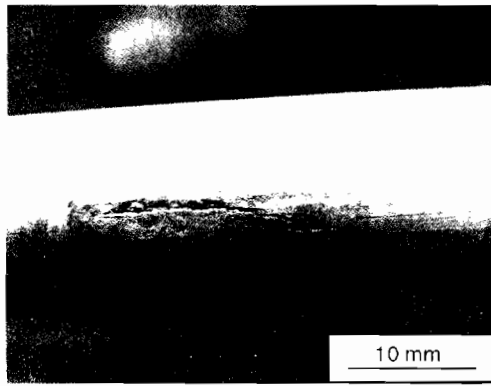


Fig. 1 Macroscopic morphology of cracks on outside wall

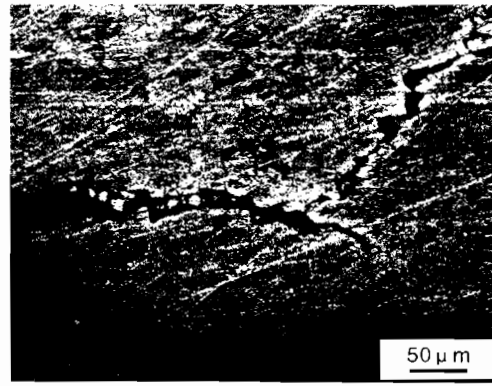


Fig. 2 Microscopic morphology of cracks

1.2 成分分析

化学成分分析结果表明华东 A 厂机组用的紫铜管含铜 99.90%, 含磷 0.040%, 符合订货协议书上要求及国标 GB/T 17791-1999 标准。

1.3 金相检验

在华东 A 厂管材的裂纹附近和新管上分别在纵截面和横截面取样, 磨制金相试样, 浸蚀后在金相显微镜下观察, 可发现漏管与新管材在组织上皆为单相 α 固溶体, 并无本质上的不同, 也没有发现夹杂或分层等缺陷。在漏管裂纹附近取样, 观察管外壁表面裂纹的正面, 可进一步看到试样上有很多条长短不一的沿晶裂纹。有的裂纹是肉眼无法看到的。裂纹有微观分叉现象, 裂纹尖端较尖锐(图 2), 呈现出应力腐蚀裂纹的特征。在西北 B 厂的裂纹附近取样也观察到类似现象。

1.4 扫描电镜观察和能谱分析

取华东 A 厂漏管上二段裂纹, 掰开后, 其一侧断口用盐酸水溶液超声清洗, 另一侧保留原状。在环境扫描电镜中观察断口, 可看到未清洗的断口上有腐蚀产物覆盖, 但仍有沿晶断裂的痕迹; 经清洗的断口则可清晰看到冰糖块状沿晶断裂的图案及二次裂纹(图 3), 表现出沿晶应力腐蚀破裂的特征。还可看到由点蚀坑萌生的裂纹源。西北 B 厂漏管的断口也有类似特点。断口上均没有发现夹杂或分层和表面机械损伤。

在未清洗的 A 厂和 B 厂漏管的断口上进行能谱分析, 结果表明断口上有 O、Al、Si、Fe 等元素。值得注意的是这些断口上都富含 Br 元素(图 4, 5), 这说明裂纹断口是处于富含 Br 的环境下形成的, Br 的来源应当是溴化锂。

1.5 验证试验

按国标 GB/T 15970.5-1998 的标准(金属和合金的腐蚀

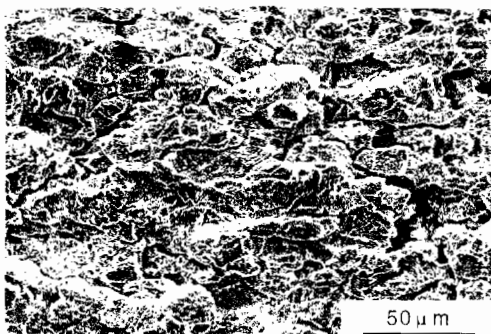


Fig. 3 Appearance of fracture surface after cleaning of tube in factory A

应力腐蚀试验: C 型环试样的制备和应用), 加工了六个恒应变 C 环试样。试样加载用碳钢螺栓, 加载后螺栓部分用环氧树脂封好以防进水, 避免碳钢腐蚀及碳钢和紫铜之间的电偶腐蚀。实际测得 1, 2, 5 号管的抗拉强度分别为 292 MPa, 300 MPa 和 285 MPa。根据铜管厂和中央空调生产厂的订货技术协议书要求, 1/2H(半硬态)管材的抗拉强度为 245 N/mm² ~ 325 N/mm², 即平均抗拉强度为 285 N/mm²。设屈服强度 σ_s 为平均抗拉强度的 0.91, 即 259.35 N/mm²。取施加应力为 σ_s , $0.9\sigma_s$ 和 $0.6\sigma_s$, 即 259 N/mm², 233 N/mm² 和 156 N/mm²。试样相应的直径变化量 ΔD 可通过公式计算:

$$\Delta D = \sigma \pi d^2 / 4EtZ$$

式中 d 为平均直径($D-t$), t 为壁厚, E 为弹性模量, Z 为校正系数(可查图而得)^[1]。试样装进容器后, 一个容器充氮气去氧 20 min, 另一个不充氮气, 很快地倒入溴化锂溶液后, 一个容器继续充氮气去氧, 另一个仍不充氮气。在室温浸泡 6 d 后又在 55℃ 浸泡 12 d。试验结果示于表 1。

Table 1 验证试验结果

施加应力, MPa	通氮气	不通氮气
259	X	レ, 最长裂纹 0.6 mm
233	X	レ, 最长裂纹 0.2 mm
156	X	レ, 最长裂纹 0.1 mm

注: X 表示不开裂, レ 表示开裂

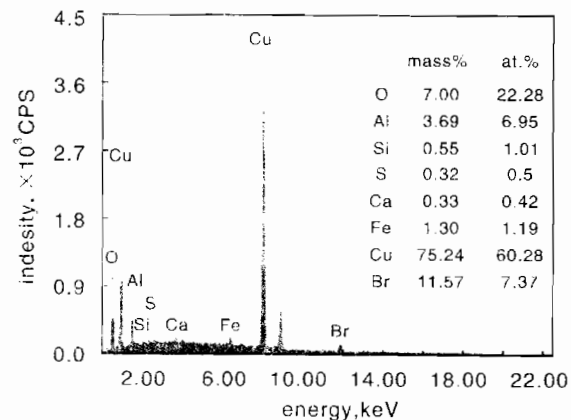


Fig. 4 EDS analysis of fracture surface without cleaning of tube in factory A

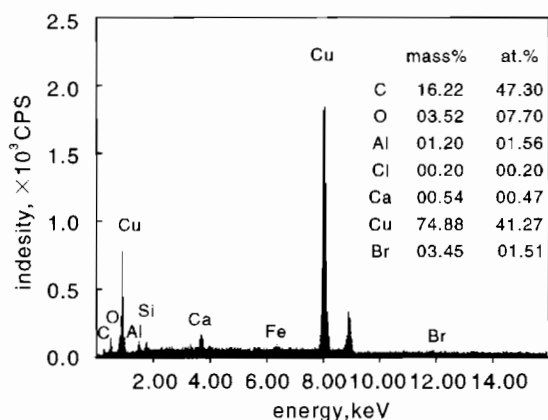


Fig.5 EDS analysis of fracture surface without cleaning of tube in factory B

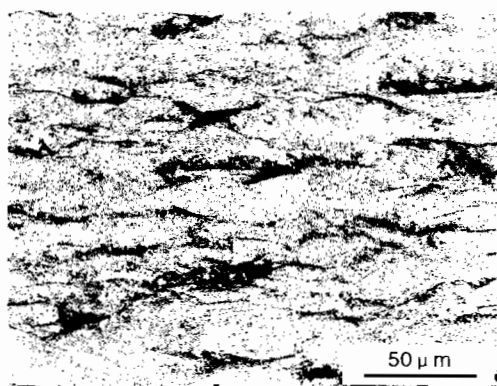


Fig.6 Microscopic morphology of specimen (loading of 259 N/mm²) without passage of nitrogen

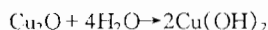
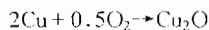
验证试验结果表明,通氮气时,由于没有氧的存在,就不出现应力腐蚀裂纹;不通氮气时则出现沿晶应力腐蚀裂纹,裂纹走向为纵向,即与施加应力方向垂直,再现了失效管的裂纹.而且施加的力越大,则裂纹越长.验证试验结果还表明不通氮气时,各试样表面都有很多点蚀坑,有的裂纹就在点蚀处萌生(图6).通氮气的试样则无裂纹,仅有少量点蚀坑.

2 原因分析

宏观检查和金相检验的结果都表明漏管的裂纹有宏观分叉和微观分叉,裂纹尖端尖锐,呈现出应力腐蚀的特征.断口观察结果又指出断口是冰糖块状的,还有二次裂纹,呈现出沿晶应力腐蚀破裂的特征.裂纹周围无明显塑性变形也表明裂纹是脆性的.因此可以认定裂纹是应力腐蚀破裂的裂纹.由于溴化锂中央空调技术是近年来才发展的技术,尚未发现有关紫铜在溴化锂溶液中发生应力腐蚀破裂的报道.

据介绍,机组在组装前,管材曾经 100% 探伤检查,证明是合格的.对泄漏管试样探伤测试报告则表明缺陷信号满幅

或有很多缺陷信号满幅.这说明缺陷是组装后产生的.一般认为发生应力腐蚀破裂需具备三个基本条件,即:敏感材质、特定环境和拉应力.一般还认为纯金属不会发生应力腐蚀破裂.但是华东 A 厂和西北 B 厂漏管的材质已不完全是纯金属,TP2 紫铜至少已含少量的磷.如前所述,发生应力腐蚀破裂必须有拉应力.这种拉应力可以是工作应力,也可以是生产加工过程中产生的残余应力,也可以是安装引起的结构应力以及温差变化引起的热应力等.由于中央空调装配方面的工艺需要,华东 A 厂和西北 B 厂用管属半硬管,拉拔后为保证平直没有进行去应力处理,显然存在一定的加工残余应力.铜管厂曾测定 1, 2, 5 号管的残余应力分别为 86.24, 67.62 和 86.24 MPa.实验表明溴化锂溶液中的溴离子在溶解氧存在时会促进点蚀.断口观察表明有的裂纹起源于点蚀坑.一旦发生点蚀,点蚀坑底部会有应力集中而促进应力腐蚀破裂.从环境条件看,在受到严重的全面腐蚀的环境中,一般难以发生应力腐蚀破裂.含氧溴化锂溶液应不属这类环境.金属在引起应力腐蚀的环境中往往表面存在钝化膜.溴化锂溶液在有氧的条件下有较强的腐蚀性,存在下列反应:



从而紫铜管表面会形成表面膜,为应力腐蚀破裂提供了环境条件.断口能谱分析结果表明断口上富含 O 和 Br,说明 O 和 Br 在此应力腐蚀破裂过程中起了重要作用.Br 的作用就象奥氏体不锈钢在氯化物溶液中氯的作用那样,可以引起点蚀并促进应力腐蚀破裂;可以破坏钝化膜,诱发裂纹.

对奥氏体不锈钢而言,在中性氯化物水溶液中,为产生应力腐蚀破裂,氧和氧化剂是必要的^[2].对紫铜在溴化锂溶液中,验证试验结果表明通氮气时,由于没有氧的存在,就不出现应力腐蚀裂纹;不通氮气时则出现沿晶应力腐蚀裂纹.这一方面说明应力腐蚀过程中氧的重要性,另一方面则说明紫铜管的应力腐蚀裂纹与氧的存在有关,即与机组吸收器可能的漏气有关.

3 结论与建议

1. 紫铜管上的裂纹是应力腐蚀裂纹,是在紫铜管表面的残余应力和含氧溴化锂溶液的综合作用下发生的.含氧条件下,溴离子会引起点蚀而促进应力腐蚀开裂.
2. 仔细检查吸收器在存放、使用及维修时有无漏气的可能环节.

参考文献:

- [1] GBT15970.5-1998, 金属和合金的腐蚀应力腐蚀试验:C 型试样的制备和应用[S].
- [2] 化学工业部化工机械研究院主编.腐蚀与防护手册(腐蚀理论·试验及监测).化学工业出版社,1989.