

小浪底水电站机组技术供水管路渗漏原因分析

何瑞龙, 陈萌, 陈扬, 罗子皓, 李亚洲, 孟腾

(黄河水利水电开发总公司, 河南 郑州 450000)

摘要: 小浪底工程水轮发电机组(简称机组)技术供水系统是保障机组运行的重要辅助系统,系统状况直接影响主机安全运行。机组技术供水经过多年运行后进行设备改造,将原来碳钢管路更换为304L材质(奥氏体)不锈钢管路后多次发生管路刺水问题。本文就此现象研究了奥氏体不锈钢管由于腐蚀环境中的氯元素打破了本身的自我平衡,从而形成了腐蚀现象。结果表明:不锈钢耐腐蚀是由于材料表面的超薄的氧化铬薄膜,这层氧化膜成为钢和环境间的壁垒,能有效地钝化处于腐蚀介质中的金属表面。如果不锈钢保护膜不稳定或钝化作用消失,膜遭到破坏时不锈钢会发生腐蚀。

关键词: 奥氏体不锈钢; 腐蚀失效; 钝化膜; 氯离子腐蚀

中图分类号:

文献标识码: A

1 研究背景

小浪底水电站6台机组的技术供水管路在20世纪90年代末设计安装的,主要供水管路为碳钢管路。由于原设计选用的设备耐久性和可靠性不高,随着时间推移设备缺陷逐年增加,系统安全稳定可靠性逐年下降。为彻底系统治理设备问题,开始启动小浪底工程机组技术供水系统改造工作,利用机组A级检修,先后更换相关阀门,将原碳钢系统管路更换成304L不锈钢管路。改造后,机组推力环管部位出现刺水现象。通过多方查阅相关文献得出,不锈钢腐蚀锈蚀现象造成管路漏水的主要原因。

2 不锈钢材质腐蚀机理

普通碳钢在水中的腐蚀是电化学腐蚀,因为氧是阴极去极化剂,因此称此类反应为溶解氧电化学腐蚀。不锈钢是通过改变钢铁化学组成,使其在材料表面成钝化膜,并抑制这类阴、阳极反应的进行。不锈钢耐腐蚀是由于材料表面的超薄的氧化铬薄膜,当含铬的质量分数大于11%的钢碰到水时,这层膜瞬间就形成了。这层氧化膜成为钢和环境间的壁垒,能有效地钝化处于腐蚀介质中的金属表面。当环境有助于保持钝化时,不锈钢合金的腐蚀速率极低。除了特殊环境外,奥氏不锈钢不会发生均匀腐蚀。

如果不锈钢保护膜不稳定或钝化作用消失,膜遭到破坏时不锈钢会发生腐蚀。由于大阴极对小阳极的缘故,这类腐蚀是局部腐蚀,包括应力腐蚀开裂(scc)、氯离子腐蚀、孔蚀等。

2.1 应力腐蚀开裂

对300系列不锈钢而言,不论是施加的应力、热循环产生的应力还是焊接形成的残余应力。除非进行退火,否则在存有残余应力的焊接区特别容易发生氯离子应力腐蚀开裂。钢中的碳与铬结合,在热处理过程中或在焊接过程中在晶界析出,形成的碳化物使晶界出现贫铬,致使不锈钢表面局部无法形成钝化膜,从而被腐蚀。这种现象被称为应力腐蚀开裂。表征是在内表面会出现很小的密集小孔。氯离子常引起两种方式的不锈钢scc,即穿晶scc和晶间scc。穿晶scc几乎总在温度高于55~60℃时发生。发生晶间scc的主要原因是临近焊接处的敏化作用,它通常会在低于环境温度下发生。

奥氏体不锈钢在450~850℃保温或缓慢冷却时,会出现晶间腐蚀。含碳量越高,晶间腐蚀倾向性越大。此外,在焊接件的热影响区也会出现晶间腐蚀。这是由于在晶界上析出富Cr的Cr₂₃C₆。使其周围基体产生贫铬区,从而形成腐蚀原电池而造成的。这种晶间腐蚀现象在前面提到的铁素体不锈钢中也是存在的。

2.2 氯离子腐蚀

处于钝态的金属仍有一定的反应能力，即钝化膜的溶解和修复（再钝化）处于动平衡状态。当介质中含有活性阴离子（常见的如氯离子）时，平衡便受到破坏，溶解占优势。其原因是氯离子能优先地有选择地吸附在钝化膜上，把氧原子排挤掉，然后和钝化膜中的阳离子结合成可溶性氯化物，结果在新露出的基底金属的特定点上生成小蚀坑（孔径多在20~30 μm）这些小蚀坑称为孔蚀核，亦可理解为蚀孔生成的活性中心。氯离子的存在对不锈钢的钝态起到直接的破坏作用。对含不同浓度氯离子溶液中的不锈钢试样采取恒电位法测量的电位与电流关系曲线中可以看出阳极电位达到一定值，电流密度突然变小，表示开始形成稳定的钝化膜，其电阻比较高，并在一定的电位区域（钝化区）内保持。随着氯离子浓度的升高，其临界电流密度增加，初级钝化电位也升高，并缩小了钝化区范围。对这种特性的解释是在钝化电位区域内，氯离子与氧化性物质竞争，并且进入薄膜之中，因此产生晶格缺陷，降低了氧化物的电阻率。因此在有氯离子存在的环境下，既不容易产生钝化，也不容易维持钝化。

在局部的钝化膜破坏的同时其余的保护膜保持完好，这使得点蚀的条件得以实现和加强。根据电化学产生机理，处于活化态的不锈钢较钝化态的不锈钢其电极电位要高许多，活化态不锈钢成为阳极，钝化态不锈钢作为阴极。腐蚀点只涉及到一小部分金属，其余的表面是一个大的阴极面积，在电化学反应中，阴极反应和阳极反应是以相同速度进行的，因此集中到阳极腐蚀点上的腐蚀速度非常显著，有明显的穿透作用，这就进而形成了点蚀。

2.3 孔蚀（点蚀）孔蚀失效机理

孔蚀产生的最常见原因是不锈钢与含氯离子水的接触。氯离子孔蚀的危害在于会在不锈钢表面下产生大的凹穴。低流速或“死水”通常会引起孔蚀。而很高的流速则能阻止腐蚀性物质沿表面的浓缩，并减缓孔蚀的趋势。一旦凹穴被引发达到稳定的阶段，它将在不锈钢内连续扩展；由于穴内溶液的酸性比周围环境强得多，其中的金属就更易被腐蚀。在引发阶段，腐蚀产物会形成一个硬壳覆盖在凹穴上面，这个封闭区的大小是孔蚀持续的关键。凹穴里的正电荷密度很大，能通过电迁移吸引氯离子以保持穴内的电中性。由于金属氯化物的水解和 HCl 的生成，即使水体近乎中性，不锈钢凹穴内的 pH 也能接近 1。一般来说，304 / 316 不锈钢的孔蚀倾向将随温度和氯离子浓度的升高而增加。大多数不锈钢 304 / 316 凹穴引发于硫化锰 (MnS) 包裹体。MnS 是炼钢过程中不可避免的产物。即使采用氧氨脱碳工艺，硫质量分数降至 0.010%~0.020% 也是如此。孔蚀起始于 MnS 包裹体附近几百纳米狭窄的贫铬区，后者的铬质量分数可从 17%~18% 降至 12%~14%。

不锈钢孔蚀机理：

- (1) 金属在熔融到同化期间 MnS 包裹体及其周围不锈钢组分发生了变化；
- (2) 紧靠 MnS 包裹体的贫铬区发生腐蚀形成了一圈窄的沟槽(200~400nm 宽)，氯离子迁移进沟槽以维持电荷平衡；
- (3) 由于金属氯化物的水解使沟槽内的局部环境被酸化；
- (4) MnS 包裹体溶解在酸性环境里，含硫产物形成一个硬壳覆盖在先前的包裹体上，这就提供了一个封闭的环境，对处于其中的钢基质是稳定的；
- (5) 持续的孔蚀，就意味着在含氯离子的冷却水中，304 / 316 不锈钢的孔蚀是不可避免的。而氯离子对碳素钢的腐蚀比对奥氏体不锈钢的腐蚀轻得多。

3 小浪底电站机组技术供水管路腐蚀刺水分析

3.1 目前管路渗漏点集中出现焊接热影响区域和热弯管部位，虽然 304L 含碳量较低，但经加热热弯后可能存在一定的化学变化，而支管基本就是 304 材质的，满足发生应力腐蚀开裂的条件，且与现场不锈钢管路漏水部位的现象基本吻合，应是应力腐蚀开裂造成。

3.2 据相关检测数据,小浪底地表水的氯离子含量为119mg/L。远大于标准要求的 25mg/L。按照应力腐蚀开裂原理,不锈钢中晶界析出,碳化物使晶界出现贫铬,致使不锈钢表面不能形成有效的封闭保护膜,从而出现氯离子腐蚀。考虑到小浪底地表水氯离子偏高的现实情况,氯离子腐蚀造成不锈钢管路刺水可能性较大。

3.3 发生应力腐蚀后,在不锈钢管内部形成的大大小小的凹穴,由于机组开停机频繁,无法保证不锈钢管内的流速,这就满足了孔蚀发生的条件。在停机死水时,凹穴内部的氯离子被聚集,酸性增大,从而导致穿孔、漏水。

4 结论

综合以上分析,得出以下结论:

4.1 不锈钢管路经过二次热弯加工后造成管材局部发生化学变化,钢中的碳与铬结合,在热处理过程中或在焊接过程中在晶界析出,形成的碳化物使晶界出现贫铬,致使不锈钢表面局部无法形成钝化膜,从而造成应力腐蚀开裂。所以,对于已改造的推力环管和下导环管全部更换为碳钢管路。

4.2 当不锈钢表面比较清洁,而处于流水中时其耐蚀性最强,当流速低于0.9m/s 的工况时大量的氯离子聚集和酸化,加快了不锈钢孔蚀作用。所以,应该避免机组过长时间停机或在机组C修期间应该先排除机组技术供水管路内的积水。

参 考 文 献:

- [1] 张志伟,刘素芬,王凡,等.煤化工厂用不锈钢管腐蚀开裂原因分析.[C].中国兵工学会等.2016年兵器工业理化检测与失效分析学术年会论文集.北京,2016:479-481.
- [2] 黄世新,杜楠,赵晴,等.Fe³⁺水解及其对304不锈钢点蚀行为的影响.[J].腐蚀与防护,2016,(6):453-457.
- [3] 王光明,俞波.奥氏体不锈钢盘管失效分析.[J].化工设备与管道,2009,(8):61-63.
- [4] 李岩,方可伟,刘飞华.CL-对304L不锈钢从点蚀到应力腐蚀转变行为的影响.[J].腐蚀与防护,2012,11(11):955-959.

Leakage analysis of technical water supply pipeline of Xiaolangdi Hydropower Station

He Ruilong, Chen Meng, Chen Yang, Luo Zihao, Li Yazhou, Meng Teng
(Yellow River Water Conservancy and Hydropower Development Corporation, Henan, Zhenzhou, 450000,)

Abstract: the technical water supply system of water turbine generator unit (unit) in Xiaolangdi project is an important auxiliary system to ensure the operation of the unit, and the system status directly affects the safe operation of the main engine. After years of operation, the technical water supply equipment of the unit has been reformed, and the original carbon steel pipeline has been replaced by 304L (austenitic) stainless steel pipeline,

and the pipeline water stabbing problem occurs many times. In this paper, the self balance of austenitic stainless steel pipe is broken due to the chlorine element in the corrosion environment, which leads to the corrosion phenomenon. The results show that the corrosion resistance of stainless steel is due to the ultra-thin chromium oxide film on the surface of the material, which becomes the barrier between the steel and the environment and can effectively passivate the metal surface in the corrosive medium. If the protective film of stainless steel is unstable or passivation disappears, the corrosion of stainless steel will occur when the film is damaged.

Keywords: austenitic stainless steel; corrosion failure; passivation film; chloride corrosion

第一作者简介：何瑞龙，男，宁夏人，在小浪底水电站从事机械设备检修维护工作。

通讯地址：河南省济源市大峪镇小浪底建管局 459017

联系方式：18338830630 E-mail: 1019791982@qq.com