

变电站常用金属的大气腐蚀行为及其防护

杨大宁¹, 汪川², 王振尧², 符传福¹, 潘辰²

(1. 海南电力技术研究院, 海口 570203; 2. 中国科学院金属研究所, 沈阳 110116)

摘要: 综述了变电站常用金属的腐蚀类型及研究现状。对于不锈钢、铝及铝合金, 海洋大气中的 Cl^- 引起钝化膜破裂, 当其浓度超过临界浓度 $[\text{Cl}^-]_{\text{pit}}$, 发生点蚀。对于铜及铜合金, 工业大气中的 SO_2 腐蚀作用极为明显。对于锌及锌合金, Cl^- 增强表面薄液膜的导电性从而加剧其腐蚀。因此, 高润湿时间和高 Cl^- 是滨海变电站大气腐蚀的主要原因。

关键词: 变电站; 金属; 大气腐蚀; Cl^- ; 防腐蚀

DOI: 10.7643/issn.1672-9242.2016.01.024

中图分类号: TJ04; TG174 **文献标识码:** A

文章编号: 1672-9242(2016)01-0126-04

Atmospheric Corrosion of Common Metals Used in Transformer Substation and Protection Measures

YANG Da-ning¹, WANG Chuan², WANG Zhen-yao², FU Chuan-fu¹, PAN Chen²

(1. Hainan Electric Power Technology Institute, Haikou 570203, China;

2. Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016, China)

ABSTRACT: This paper reviewed the types of atmospheric corrosion of common metals used in transformer substations and current status of researches on these corrosions. As to stainless steel, aluminum and aluminum alloy, Cl^- in marine atmosphere would lead to crack of passivation coating and pitting would occur when Cl^- concentration passes the critical concentration $[\text{Cl}^-]_{\text{pit}}$. As to copper and copper alloy, the corrosion effect of SO_2 is obvious. As to zinc and zinc alloy, Cl^- enhances the electrical conductivity of surface liquid film, thus aggravating the corrosion. In conclusion, high wetting time and high Cl^- concentration are main causes for atmospheric corrosion of coastal transformer substation.

KEY WORDS: transformer substations; metal; atmospheric corrosion; Cl^- ; corrosion resistance

变电站作为电网节点,起着变换电压和分配电能的作用,是联结发电厂和电力用户的关键枢纽。变电站特别是滨海变电站存在着不同程度的大气腐蚀问题,腐蚀范围几乎涵盖了主变、隔离开关、CT、紧固件、电力金具、输电线路导线、户外端子箱、线路杆塔等所

有设施。材质涉及钢、铝、铜、锌及其合金,并针对变电站周围环境特征,结合上述材料服役中可能出现的腐蚀形态,提出了相应的防护措施,其中包括传统的镀锌层防护和电化学方法。此外还包括复合材料、纳米涂料等防腐新材料和新技术。文中基于大量文献

收稿日期: 2015-11-02; 修订日期: 2015-11-30

Received: 2015-11-02; Revised: 2015-11-30

作者简介: 杨大宁(1969—),男,海南人,高级工程师,主要研究方向为电力工程。

Biography: YANG Da-ning(1969—), Male, from Hainan, Senior engineer, Research focus: electric power engineering.

综述了变电站常用金属的腐蚀类型及研究现状,以期对变电站常用材料的腐蚀机理进行总结,并结合其腐蚀机制提出相应的防护措施,为电网的健康、安全运行提供技术支持。

1 钢和不锈钢的大气腐蚀

钢是电力设施中最常用的金属,由于Fe的电极电位较低,钢也是腐蚀损失中最严重的金属^[1-6]。钢的大气腐蚀分为三个阶段^[7]:水蒸气与钢表面快速羟基化;大气组分与表面氧化物或羟基氧化物反应,使其转变成绿锈 I $[\text{Fe}_2^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}\text{O}_x(\text{OH})_y]^{(7-2x-y)+}$ 和绿锈 II $[\text{Fe}_2^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}\text{O}_x(\text{OH})_y]^{(5-2x-y)+}$;在氧的作用下,逐渐形成 γ -FeOOH 和非晶 $[\text{FeO}_x(\text{OH})_{3-2x}]$,最终生成 α -FeOOH。变电站大部分钢构件采用热镀锌等工艺进行防护。热镀锌工艺会形成 Zn-Fe 合金层,Zn 先于 Fe 腐蚀,当镀锌层腐蚀时,先生成锌盐白锈,而后形成致密碱式碳酸锌膜保护基材^[8-9]。通常镀锌层防腐寿命与其厚度相关。即便镀锌层有裂纹,Zn 仍作为牺牲阳极继续防止基体生锈。镀锌层在乡村大气中能维持多年,但在工业或海洋大气中,其使用年限与大气腐蚀等级密切相关。

不锈钢具有良好的抗腐蚀性能^[10-15],已广泛应用于电力行业。在变电站中,室外机构箱、操作箱、端子箱、紧固件常采用不锈钢。变电站应用最广泛的是 304 和 316 不锈钢。由于 Cr 元素($\geq 12\%$)使得不锈钢产生高稳定钝化膜,从而保护基体。在海洋大气中,海盐中的 Cl^- 会引起钝化膜破裂,当其浓度超过临界浓度 $[\text{Cl}^-]_{\text{pit}}$,发生点蚀,304 不锈钢在 25℃ 下的 $[\text{Cl}^-]_{\text{pit}}$ 大约是 6 mol/L^[16-17]。如果该局部环境保持不断,微蚀坑底则发生基体溶解,坑内阳离子浓度的增加导致 Cl^- 向坑内迁移,使坑内的 Cl^- 浓度很高(≥ 5 mol/L),并与金属离子结合形成氯化物,金属氯化物进一步会水解成酸使得坑内溶液的 pH 值较低,通常为 0~1。坑内的低 pH 值和高 Cl^- 浓度导致基体发生自催化型溶解,点蚀坑不断生长^[18]。

1.2 铝和铝合金的大气腐蚀

铝及铝合金作为第二大金属用材,具有较好的耐腐蚀性,但在工业或海洋大气中,则容易腐蚀。点蚀是最常见的腐蚀形式,它源于表面钝化膜局部遭到 Cl^- 的破坏。同不锈钢类似,当电位高于临界点蚀电位才发生点蚀,表面钝化膜上的微裂纹有助于 Cl^- 的侵入;促进阳极溶解过程^[19-21]。铝在大气中,表面迅速形成 γ - Al_2O_3 层(2~3 nm),逐步转化为薄层 γ - AlOOH ,最

终形成 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 。在铝-水体系中, $\text{Al}(\text{OH})_3$ 从 pH=4 才开始溶解。在海洋大气中, Cl^- 首先吸附于其表面钝化膜的缺陷处,若此缺陷处不能迅速钝化,则发生阳极溶解,生成 Al^{3+} 。同不锈钢类似,当微蚀坑形成后,随着坑底铝的溶解,蚀坑外的 Cl^- 不断向坑内迁移,形成 AlCl_3 。 AlCl_3 水解后导致 pH 值降低,坑内发生自催化过程。坑内的 Al^{3+} 在坑口处生成 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 沉积层,使坑内溶液一直保持高浓度。 AlCl_3 是由 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 经过逐步氯化形成的^[22-25]。

1.3 铜及铜合金大气腐蚀

铜具有强度高、塑性好、耐腐蚀、耐热、不可渗透性等优点,已经在电气、电子工业中广泛应用。当 Cu 暴露于大气中,其表面通常形成铜绿。在电力行业,尤其是输变电中,铜绿可能导致电子元器件的失效。工业大气中的 SO_2 对 Cu 加速腐蚀作用极为明显。在工业大气中,铜表面会形成两层铜绿,内层是 Cu_2O ,外层是 $\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6 \cdot \text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6$ ^[26]。在海洋大气中, Cl^- 是影响铜腐蚀的重要因素^[27]。 Cl^- 会与铜反应生成 CuCl_2 , CuCl_2 会通过溶解-沉积过程形成 $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$ ^[28]。铜铝过渡设备线夹是将铜板和铝板钎焊在一起的复合结构,由于锡铅钎料比 Al 的电位高,则 Al 作为阳极腐蚀。在海洋大气中,铜铝过渡设备线夹腐蚀产物主要由 Al,Sn,Pb 的氯化物组成。在大气腐蚀中,铜铝过渡设备线夹发生沿 Al/Sn-Pb 钎料界面的电化学腐蚀。腐蚀初期主要以 Cl^- 对铝的点蚀为主;当铝板表面腐蚀层较厚时,Sn-Pb 钎料也开始腐蚀,通常腐蚀断裂位置位于 Al/Sn-Pb 界面处。

1.4 锌及其合金的大气腐蚀

Zn 具有良好的延展性、耐磨性,使锌及其合金镀层在金属防护领域中得到广泛的应用,Zn 的大气腐蚀是薄液膜下 Zn 表面快速形成氢氧化物和氧化物,继而再与大气中的介质反应,形成各种碱式盐^[29]。Zn 的阳极反应发生在表面缺陷处^[30], Zn^{2+} 和 OH^- 在小孔周围生成 $\text{Zn}(\text{OH})_2$,进一步脱水形成 ZnO 。湿度、侵蚀性粒子及其浓度对 Zn 的腐蚀影响很大^[31-32]。在海洋大气中,Zn 的主要腐蚀产物为 $\text{Zn}_5(\text{OH})_8\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, Cl^- 增强了 Zn 表面薄液膜的导电性能,加剧了 Zn 的腐蚀。 Cl^- 和 OH^- 等向阳极区定向移动,一方面导致阳极区 Cl^- 富集及 pH 增加。另一方面, Cl^- 将导致碱式氯化锌的生成^[33],碱式氯化锌在弱酸环境中可溶^[34],诱使 Zn 及其合金产生点蚀^[35],在中性及碱性环境中沉积在基体表面,有较低的保护作用。此外 pH 梯度变化会进一步加剧点蚀

发生,大气中的 CO_2 被吸附并促进碱式碳酸锌的生成,产物在坑口堆积,阻碍离子的对流与扩散,加剧阴极区和阳极区间pH的浓度梯度,从而加速点蚀。

2 变电站常用金属的大气腐蚀防护

变电站特别是滨海变电站的大气腐蚀几乎涉及所有设备,其腐蚀对电网影响最大。并且腐蚀是一种长期的、缓慢的缺陷,逐渐积累恶化,影响电网的经济安全运行。相对于正常情况下的大气腐蚀,受本身结构及服役条件影响的局部腐蚀问题,其腐蚀速度更快,更难于进行腐蚀防护,是亟待研究解决的最主要问题。因此建议变电站特别是滨海变电站采取以下的防腐蚀措施:选用合理的、适用于应用条件的耐蚀材料;控制服役环境的侵蚀性,降低介质的腐蚀性,如使用缓蚀剂,对设备所处环境进行隔离,降低介质中杂质离子含量,降低介质中的氧含量,降低相对湿度,保持设备表面干燥等;将设备表面与腐蚀介质隔离,采用内、外表面涂层及其他防腐处理;

3 结语

随着电力建设的步伐不断加快,变电站暴露出的结构材料和设备腐蚀问题将会愈来愈多,对电力企业的腐蚀管理提出了更高、更新的要求。如何做好防腐蚀工作是一项复杂而又艰巨的长远工程。因此必须从结构设计、材质选型和防腐涂装入手,根据腐蚀形式采取针对性的防腐措施,并加强设计、建造、运行和检修阶段的金属质量监督,避免薄弱部位腐蚀的发生,保障电网安全运行。

参考文献:

- [1] LEYGRAF C, GRAEDEL T. Atmospheric Corrosion[M]. New York: John Wiley & Sons Press, 2000.
- [2] EVANS U R. Mechanism of Rusting[J]. Corrosion Science, 1969, 9(11): 813—821.
- [3] EVANS U R, TAYLOR C A J. Mechanism of Atmospheric Rusting[J]. Corrosion Science, 1972, 12(3): 227—231.
- [4] 张琳, 王振尧, 赵春英, 等. 碳钢和耐候钢在盐雾环境下的腐蚀行为研究[J]. 装备环境工程, 2014, 11(1): 1—6.
ZHANG Lin, WANG Zhen-yao, ZHAO Chun-ying, et al. Study on Corrosion Behavior of Carbon Steel and Weathering Steel in Salt Spray Test[J]. Equipment Environmental Engineering, 2014, 11(1): 1—6.
- [5] 郑利云, 曹发和, 刘文娟. Q235 钢在模拟自然环境下失效行为的电化学研究[J]. 装备环境工程, 2011, 8(4): 8—15.
ZHENG Li-yun, CAO Fa-he, LIU Wen-juan. Corrosion Behavior of Q235 in Simulated Natural Environment by Electrochemical Technology[J]. Equipment Environmental Engineering, 2011, 8(4): 8—15.
- [6] 侯健, 王伟伟, 邓春龙. 海水环境因素与材料腐蚀相关性研究[J]. 装备环境工程, 2010, 7(6): 175—178.
HOU Jian, WANG Wei-wei, DENG Chun-long. Study on Relation between Environmental Factors and Corrosion in Seawater[J]. Equipment Environmental Engineering, 2010, 7(6): 175—178.
- [7] HOERLE S, MAZAUDIER F, DILLMANN P, et al. Advances in Understanding Atmospheric Corrosion of Iron. II. Mechanistic Modelling of Wet-Dry Cycles[J]. Corrosion Science, 2004, 46(6): 1431—1465.
- [8] STRATMANN M. The Investigation of the Corrosion Properties of metals, Covered with Adsorbed Electrolyte Layers—A New Experimental Technique[J]. Corrosion Science, 1987, 27(8): 869—872.
- [9] STRATMANN M, HOFFMANN K. In situ M β bauer Spectroscopic Study of Reactions within Rust Layers[J]. Corrosion Science, 1989, 29(11): 1329—1352.
- [10] SEDRIKS A J. Corrosion of Stainless Steels[M]. New York: John Wiley and Sons, 1979.
- [11] DEGERBECK J, KARLSSON A, BERGLUND G. Atmospheric Corrosion of Stainless Steel of Type 18Cr-2Mo-Ti Br[J]. Corros J, 1979, 14(4): 220—222.
- [12] 吴恒. 316L 不锈钢在工业应用海水中的电化学和应力腐蚀研究[D]. 青岛: 中国海洋大学, 2012.
WU Heng. The Study of Electrochemical Behavior and Stress Corrosion Behavior of 316L Stainless Steel in Seawater under Industrial Applications[D]. Qingdao: Ocean University of China, 2012.
- [13] MALIK A U, MAYAN KUTTY P C, SIDDIQI N A, et al. The Influence of pH and Chloride Concentration on the Corrosion Behaviour of AISI 316L Steel in Aqueous Solutions[J]. Corros Sci, 1992, 33(11): 1809—1827.
- [14] TOCHIHARA M. Atmospheric Corrosion of Stainless Steels Used for the Eaves of Buildings[J]. Mater Performance, 1996, 35(12): 58—62.
- [15] SCHWENK W. Theory of Stainless Steel Pitting[J]. Corrosion, 1964, 20(4): 129—137.
- [16] TSUTSUMI Y, NISHIKATA A, TSURU T. Initial Stage of Pitting Corrosion of Type 304 Stainless Steel under Thin Electrolyte Layers Containing Chloride[J]. J Electrochem Soc, 2005,

- 152(9):B358—B363.
- [17] TSUTSUMI Y, NISHIKATA A, TSURU T. Pitting Corrosion Mechanism of Type 304 Stainless Steel under a Droplet of Chloride Solutions[J]. *Corros Sci*, 2007, 49(3):1394—1407.
- [18] WANG J H, SU C C, SZKLARSKA-SMIALOWSKA Z. Effects of Cl^- Concentration and Temperature on Pitting of AISI 304 Stainless Steel[J]. *Corrosion*, 1988, 44(10):732—737.
- [19] VERA R, DELGADO D, ROSALES B M. Effect of Atmospheric Pollutants on the Corrosion of High Power Electrical Conductors; Part 1. Aluminium and AA6201 Alloy[J]. *Corrosion Science*, 2006 48 (10):2882—2900.
- [20] DAN Z, TAKIGAWA S, MUTO I, et al. Applicability of Constant Dew Point Corrosion Tests for Evaluating Atmospheric Corrosion of Aluminium Alloys[J]. *Corrosion Science*, 2011, 53(5):2006—2014.
- [21] ZAID B, SAIDI D, BENZAID A, et al. Effects of pH and Chloride Concentration on Pitting Corrosion of AA6061 Aluminum Alloy[J]. *Corros Sci*, 2008, 50:1841—1847.
- [22] LAVELLE C, MANKOWSKI G. The Role of Precipitates Enriched with Copper on the Susceptibility to Pitting Corrosion of the 2024 Aluminium Alloy[J]. *Corros Sci*, 1997, 39:495—510.
- [23] BLANC C, MANKOWSKI G. Susceptibility to Pitting Corrosion of 6056 Aluminium Alloy[J]. *Corros Sci*, 1997, 39:949—959.
- [24] BUCHHEIT R G, GRANT R P, HLAVA P F, et al. Local Dissolution Phenomena Associated with S Phase (Al_2CuMg) Particles in Aluminum Alloy 2024-T3[J]. *J Electrochem Soc*, 1997, 144:2621—2628.
- [25] GUILLAUMIN V, MANKOWSKI G. Localized Corrosion of 2024 T351 Aluminium Alloy in Chloride Media[J]. *Corros Sci*, 1999, 41:421—438.
- [26] SANDBERG J, ODNEVALL WALLINDER I, LEYGRAF C. Corrosion-induced Copper Runoff from Naturally and Pre-patinated Copper in a Marine Environment[J]. *Corrosion Science*, 2006, 48(12):4316—4338.
- [27] 安百刚, 张学元, 韩恩厚. 沈阳大气环境下纯铜的相互气腐蚀行为[J]. *金属学报*, 2007, 43(1):77.
- AN Bai-gang, ZHANG Xue-yuan, HAN En-hou. Corrosion Behavior of Pure Copper during Initial Exposure Stage in Atmosphere of Shenyang City[J]. *Acta Metal Sin*, 2007, 43(1):77.
- [28] ANTONIO R Mendoza, FRANCISCO Corvo, ARIEL Gomez. Influence of the Corrosion Products of Copper on Its Atmospheric Corrosion Kinetics in Tropical Climate[J]. *Corrosion Science*, 2004. 46(5):1189—1200.
- [29] 安百刚, 张学元, 韩恩厚, 等. Zn在模拟酸雨溶液中及其液膜下的腐蚀[J]. *金属学报*, 2004, 40(2):202—206.
- AN Bai-gang, ZHANG Xue-yuan, HAN En-hou, et al. Corrosion of Zinc in Simulated Acid Rain Solution and under Thin Electrolyte Layer Formation by Simulated Acid Rain Solution [J]. *Acta Metal Sin*, 2004, 40(2):202—206.
- [30] FUENTE D de la, CASTAFIO J G, MORCILLO M. Long Term Atmospheric Corrosion of Zinc[J]. *Corrosion Science*, 2007, 49(3):1420—1436.
- [31] MORALES J, DIAZ F, HEMFINDEZ-BORGES J, et al. Atmospheric Corrosion in Subtropical Areas: Statistic Study of the Corrosion of Zinc Plates Exposed to Several Atmospheres in the Province of Santa Cruz de Tenerife (Canary Islands, Spain)[J]. *Corrosion Science*, 2007, 49(2):526—541.
- [32] MORALES J, DIAZ F, HEMFINDEZ-BORGES J, et al. Atmospheric Corrosion in Subtropical Areas: XRD and Electrochemical Study of Zinc Atmospheric Corrosion Products in the Province of Santa Cruz de Tenerife[J]. *Corrosion Science*, 2006, 48(2):361—371.
- [33] VELEVA L, ACOSTA M, MERAZ E. Atmospheric Corrosion of Zinc Induced by Runoff[J]. *Corrosion Science*, 2009, 51(9):2055—2062.
- [34] LI Y, LIU J, LI Y, et al. Corrosion Resistance of Hot-dipped Zinc and Zinc Alloy Coated Sheet Steels under Offshore Atmospheric Environment[J]. *Materials and Corrosion*, 2007, 58(8):616—620.
- [35] CASTAFIO J G, ARROYAVE C, MORALES J. Characterization of Atmospheric Corrosion Products of Zinc Exposed to SO_2 and NO_2 Using XPS and GIXD[J]. *Journal of Materials Science*, 2007, 42(23):9654—9662.