

锌液冷却管损坏机理的研究

袁望姣, 何将三

(中南大学机电工程学院, 长沙 410083)

[摘要] 炼锌工业中广泛使用由无缝钢管冷弯而成的冷却管来实现锌液的冷却。冷却管的使用寿命非常短, 消耗量相当大。锌液的表面张力小, 渗透性强, 腐蚀性强, 能与冷却管中的铁元素生成铁-锌合金, 能溶解冷却管中碳、硅等元素, 锌液对冷却管的强腐蚀性, 是影响锌液冷却管使用寿命的决定性因素; 锌液冷却管的损坏是高温腐蚀和应力腐蚀共同作用的结果, 热应力和残余应力促使其损坏由高温腐蚀向应力腐蚀发展; 冷却管损坏位置由热应力和残余应力共同决定, 其中热应力起主导作用。

[关键词] 锌液; 冷却管; 损坏机理; 高温腐蚀; 应力腐蚀

[中图分类号] TG172.6⁺1 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1009-1742(2005)09-0056-05

火法炼锌工业中广泛使用冷却管来实现锌液冷却。锌液冷却管的使用寿命非常短, 在正常情况下一般只能工作21~28 d, 情况严重时工作不到7 d。据文献[1]报道, 葫芦岛锌厂的锌液冷却管的使用寿命只有7~10 d, 严重时只有3~4 d。锌液冷却管使用寿命短, 使得在生产中冷却管的更换频繁, 消耗量相当大。针对火法炼锌工艺中冷却管使用寿命问题的研究, 公开报道非常少, 文献[2]阐述多家冶炼厂生产中所存在的问题, 指出采取热处理消除残余应力办法能够提高锌液冷却管使用寿命; 文献[1]提出使用氧化铝涂层对锌液冷却管表面进行处理, 可以有效地提高锌液冷却管的使用寿命, 但都没有探讨锌液冷却管的损坏机理。系统地研究锌液冷却管的损坏机理, 对于提高锌液冷却管的使用寿命, 降低生产成本具有很重要的理论意义和工程应用价值。

笔者根据锌液冷却管特殊的工作环境, 分析了高温锌液、冷却管材质、残余应力、热应力诸因素间的相互作用, 提出了锌液冷却管损坏机理。运用此机理, 可以合理地解释锌液冷却管在使用过程中

所出现的损坏现象, 为提高锌液冷却管的使用寿命提供了理论依据。

国内某锌冶炼厂使用的锌液冷却管呈W型, 用20号无缝钢管经过冷弯加工而成, 没有进行退火处理。冷却管外径63.5 mm, 壁厚4.5 mm, 通过焊接与冷却水供水基座相联, 在锌液中的浸没高度约为0.65 m。被冷却锌液温度在773 K左右, 它流经冷却管外侧, 通过与冷却管内流过的冷却水进行热交换, 达到冷却锌液的目的。冷却水的进水温度为室温, 出水温度与入水温度相关联, 经现场实验测试, 一般出水温度会提高10~20 K。现场调查显示, 该厂的锌液冷却管的损坏形式有2种, 即裂纹损坏和非裂纹损坏, 主要损坏部位是在弯曲部分(如图1所示)。

1 应力腐蚀的条件与特征

金属材料产生应力腐蚀必须同时具备3个条件^[3~8]: 特定的环境条件, 包括腐蚀介质的成分、杂质含量、浓度和温度; 足够大的应力存在; 特定的金属成分和组织(包括晶粒的大小、取向、形

[收稿日期] 2004-08-01; **修回日期** 2004-09-09

[作者简介] 袁望姣(1969-), 女, 湖南双峰县人, 博士, 中南大学机电工程学院讲师;
何将三(1946-), 男, 江西于都县人, 中南大学机电工程学院教授, 博士生导师

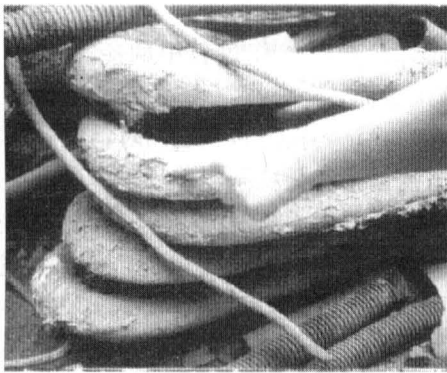


图1 锌液冷却管的损坏部位

Fig.1. The damage situation of the cooling pipe in liquid Zinc

态、相结构、各类缺陷, 加工状态、表面保护情况等), 如纯金属不会发生应力腐蚀。随着杂质含量的增加, 发生应力腐蚀的敏感性变大, 晶粒粗大的材料应力腐蚀的敏感性亦大。应力腐蚀过程包含:

裂纹萌生阶段——由于腐蚀而产生裂纹、腐蚀坑, 它由金属材料自身的特性和与其接触的环境条件确定的, 这一阶段受应力的影响少, 持续时间长;

裂纹扩展阶段——由裂纹源或腐蚀坑进一步扩展到临界裂纹或极限应力值;

裂纹失稳扩展阶段——在应力的作用下, 裂纹迅速扩展, 直至金属断裂, 是纯力学过程, 作用时间短。这一阶段表征了应力腐蚀的外观特征, 即:

a. 损坏的突发性, 此阶段在应力的作用下, 腐蚀裂纹扩展速度快, 一般为 $10^{-6} \sim 10^{-3}$ mm/min, 损坏发生前一般没有明显的征兆;

b. 断裂的脆性, 导致应力腐蚀断裂的最低应力远小于材料的抗拉强度, 没有大的塑性变形, 在一般条件下, 当应力达到屈服强度的 70%~90% 时, 就可使材料产生应力腐蚀断裂;

c. 裂纹的特殊性, 应力腐蚀断裂的裂纹呈树状分布, 主裂纹的走向与拉应力相垂直, 较窄, 深宽比相当大, 前端尖细, 深入到基体内部。后端宽大, 基体腐蚀严重, 边缘较为圆滑。

2 锌液的高温腐蚀性^[9~12]

锌液的高温腐蚀是指在高的温度条件下, 锌液能够溶解与其接触的固态金属材料或其中的某些成分, 或与之发生化学反应, 生成新的合金或金属间化合物。其他液态金属铅、汞、铋等对固态金属都有腐蚀性, 但以锌液的腐蚀性最强。

2.1 20号无缝钢管及锌液的主要理化性能

20号无缝钢管的主要化学成分和力学性能如表1所示, 锌液的有关物理性能参数如表2所示。锌液与冷却管之间的强腐蚀性, 是由锌液和冷却管两者的物理化学性能共同决定的。锌液表面张力小, 渗透性很强, 能溶解冷却管中的铁元素, 生成 Fe-Zn 合金; 锌液也能溶解冷却管中的碳、硅等杂质元素; 碳、硅等杂质的存在, 同时能够促进铁在锌液中的溶解。锌液与由碳、硫含量较高的 20号无缝钢管弯制成的冷却管, 是不相容的。

表1 无缝钢管的力学性能和化学成分

Table 1 The mechanical capability and chemical component of seamless tubing

力学性能/MPa		化学成分/%				
屈服点	抗拉强度	C	Si	Mn	P	S
245	390	0.17~0.24	0.17~0.37	0.35~0.65	0.035	0.035

注: 数据来源于 GB/T8162-1999

表2 锌的有关物理性能参数

Table 2 The physical parameter of liquid Zinc

温度/K	表面张力/ $N \cdot m^{-1}$	温度/K	导热系数/ $W \cdot (m \cdot K)^{-1}$	温度/K	密度/ $10^3 \cdot kg \cdot m^{-3}$
783	0.785	291	112.21	300	7.13
823	0.774	773	57.78	692.5	6.92
873	0.768	873	56.94	873	6.81
933	0.761	973	56.52	1 073	6.57

2.2 铁元素在锌液中的溶解过程

依据 Fe-Zn 相图, 与锌液接触的冷却管表面先形成锌在 α -Fe 中的固溶体。当锌的固溶体达到饱和后, 由于锌铁原子的结合, 形成 Fe_5Zn_{21} 金属间化合物, 即 δ 相。 δ 相与 α -Fe 均属于体心立方晶格。 δ 相在母相上附着性好, 为粘附层。一旦 δ 相粘附层成形, 便能阻止锌原子的浸入和铁的进一步溶解。随着铁锌原子在 δ 相粘附层间的扩散, 又形成 ϵ_1 相 ($FeZn_7$)。 ϵ_1 相 $FeZn_7$ 化合物层间存在空隙, 锌与 ϵ_1 相 $FeZn_7$ 进一步作用生成 ζ 相 ($FeZn_{13}$)。 ζ 相 $FeZn_{13}$ 呈束状, 不致密, 在热对流和锌液的冲刷作用下, 很容易从合金层脱落, 游离于锌液。这时与锌液直接接触的又是 ϵ_1 相的 $FeZn_7$ 化合物, 其他各相界也向固体内部逐渐推进。这一过程不断反复, 使得铁不断地溶解到锌液中。当锌液温度高于 773 K 时, 冷却管 (铁质) 在锌液中溶解时, ϵ_1 相有可能消失, 而直接生成 δ 相。

2.3 杂质的影响

冷却管除主体材料铁外,还含有碳、硅、锰、磷、硫等成分。当其中硅的含量质量百分数小于0.3%时,即使在各种温度条件下,冷却管中的铁溶于锌液中的量很少;当其中硅的含量大于0.3%时,其在锌液中的溶解量显著增加。当碳的含量小于0.4%时,冷却管中的铁在锌液中的溶解量很少;当碳的含量大于0.4%时,其在锌液中的溶解量逐渐增大;当碳的含量大于0.6%后,其在锌液中的溶解量急剧增大。

2.4 温度的影响

在不同的温度条件,冷却管与锌液间的腐蚀性也不相同。温度越高,铁在锌液中的溶解量也就越大,但当温度大于773 K时,铁在锌液中的溶解量反而有所下降。这是因为,随着温度的增加,锌原子的扩散能增强,锌液的表面张力更小,加剧了腐蚀反应。但随着温度的进一步提高,如前所述,溶解过程直接生成 δ 相。粘附性较强的 δ 相阻碍了溶解反应的发展,抑制了铁在锌液中的溶解速度。

对锌液与冷却管的相容性分析可知:锌液与冷却管间的高温腐蚀机制,是以锌液对冷却管的溶解为主。

3 热应力

当结构受热或冷却时,会发生膨胀或收缩。如果结构各部分之间温度分布、膨胀收缩程度不均匀,膨胀收缩受到限制,就会产生热应力^[13]。

在锌液冷却过程中,锌液与冷却水间的热交换,是通过锌液与冷却管间的热对流、冷却管管壁内的热传导、冷却管管壁与冷却水间的热对流来实现的。采用有限元法,可以求得锌液冷却管在换热过程中产生的热应力。

3.1 有限元模型的特点

网格划分的适当与否对计算结果准确、精度和计算耗时等都会产生相当大的影响,有时甚至决定计算分析的成败。从自动网格法建模来说,可直接生成圆筒和圆环三维实体模型,但不能进行映射网格化。如采用自由网格建立起来的有限元模型,在结构分析时,就会出现系统不稳定或约束不够的错误,使计算无法进行。说明非线性的热分析与结构分析间的数据传递,必须采用映射网格才能完成。利用有限元分析软件 ANSYS 及 8 节点六面体单元,用拉伸法建立的热-结构三维有限元模型,能够满足冷却管热应力分析的要求。

3.2 冷却管管壁温度场

处于连续稳定工作过程中的冷却管,其热面(与锌液接触面)与冷面(与冷却水接触面)两者的温度相对稳定,换热过程也相对稳定。可以认为冷却管管壁温度场是稳态温度场。

冷却管的热面为第一类边界条件,液态金属的传热系数大,即使温差不大也能传递大量的热量,因此,可以将锌液的温度当作冷却管热面的温度。冷却管冷面为第三类边界条件,对流换热系数可按有关传热学公式计算求得,弯曲部分的对流换热系数要进行修正。

经过有限元计算分析,可以求得冷却管管壁各点的温度分布,它是进行热应力分析计算时冷却管管壁的“体载荷”。

3.3 热应力分析结果

冷却管弯曲部分的热应力比浸在锌液中的直管部分的热应力要大;未浸入锌液中的冷却管部分的热应力大小与其距锌液液面的距离有关,距离越小,热应力越大。最大热应力点在弯管与直管的连接处且偏向弯管一侧,最小热应力点在冷却管与管座的焊接处。

冷却管的浸入锌液部分,无论是冷却管的内壁(冷面)还是外壁(热面),其热应力沿冷却管轴线方向的分布呈方波形阶跃,直管部分热应力小,弯曲部分热应力大,直管与弯管的交接处是阶跃点。

对整个弯曲部分而言,其内壁的热应力大于外壁的热应力,且沿周向变化较大。在热应力的作用下,弯曲部分的变形比直管部分变形要大。

冷却管在工作过程中能够产生很大的热应力,最大值达 337 MPa。

4 残余应力

4.1 冷却管残余应力的产生

冷却管冷弯加工的实质,就是在弯矩的作用下,于冷却管管壁内产生内应力。当内应力超过材料的屈服强度后,就促使冷却管内部组织发生如下变化:晶粒沿变形最大的方向伸长,晶粒与晶格发生扭曲,晶粒间产生碎晶,这就是塑性变形。此时,弯曲变形区的外侧材料受到切向拉伸而伸长,这就是拉伸区;内侧材料受到切向压缩而缩短,这就是压缩区。位于拉伸区与压缩区之间的过渡区,是中性层(应变中性层)。处在拉伸区的冷却管管壁变薄,处在压缩区的冷却管管壁变厚,而中性层

保持不变。因此，在冷却管的弯制过程中，其管壁变形是不均匀的。冷却管在弯制过程中变形的不均匀性，是冷却管中存在残余应力的原因之一。

在弯制过程中，弹性变形与塑性变形同时存在，只是当弯矩产生的内应力大于冷却管管材的屈服强度后，发生的变形才以塑性变形为主。由塑性变形引起组织变化所产生的应力、弹性变形所产生的应力与弯矩在材料内所产生的应力是暂时平衡的。随着外界条件的变化，平衡会被破坏。当外加弯矩撤消后，弹性变形就有恢复到初始状态的趋势，这就是弯后回弹的原因。当弯制过程结束，弯矩撤离后，弯管会产生一定量的回弹，这就证明弹性变形的存在。这些都是由材料的弹塑性性能决定的。如果进行热弯或弯后热处理，可以改变材料的塑性。弹性变形的存在，回弹现象的出现，是冷却管中存在残余应力的另一个原因。

4.2 冷却管残余应力的测量

残余应力理论计算比较困难，多数情况下需通过测量手段来获取残余应力的数值。切割法适于测量残余应力沿厚度变化小，处于平面应力状态的物体的残余应力。采用切割法，利用静态应变仪，可测量出冷却管上各测点的残余应变，然后再根据有关公式计算出各测点存在的残余应力。

由于冷却管结构的对称性，为减少测量工作量，可取其一半进行测量。测点集中布置在冷却管的弯曲部分。由于对某点的切割可能会对其他点残余应力发生影响，所以应尽量同时多点测量。

20号无缝钢管的屈服极限为245 MPa。经测量，冷弯加工的锌液冷却管的最大拉伸残余应力 $\sigma_{\max} = 181$ MPa，达屈服极限的73.9%；最小拉伸残余应力 $\sigma_{\min} = 46$ MPa，达屈服极限18.8%。

残余应力的分布不均匀。在所测量的数据中，残余应力最大值与最小值间相差133.8 MPa。

5 锌液冷却管的损坏机理

锌液与冷却管不相容，这是由锌液和冷却管两者的物理化学性质决定的。高温锌液表面张力小，渗透性强，能溶解冷却管中的铁元素及碳、硅等杂质元素，这是锌液对冷却管的强腐蚀性。即使没有热应力和残余应力的影响，即不具备发生应力腐蚀的应力条件，高温腐蚀也能使处于锌液中的钢管很快腐蚀损坏。因此，高温腐蚀是导致锌液冷却管损坏的决定性因素。此时，锌液冷却管的损坏表现

为非裂纹损坏。

锌液冷却管在工作过程中能够产生很大的热应力，最大值达337 MPa，已经达到锌液冷却管抗拉强度的86%。经采用切割法所测量的冷却管的残余应力，最大为181 MPa，达到锌液冷却管屈服极限的73.9%。锌液冷却管所处的环境，符合产生应力腐蚀的条件（锌液与20号无缝钢管，锌液的强腐蚀性，残余应力和热应力）。调查资料亦显示，部分冷却管的损坏，完全具备应力腐蚀断裂的特征。因此，应力腐蚀是导致锌液冷却管损坏的另一重要原因。从热应力和残余应力两者的最大值可以看出，最大残余应力仅为最大热应力的53%。因此在应力腐蚀过程，由热应力起主导作用，锌液冷却管产生爆裂损坏的具体位置主要由热应力最大值处确定。图2为锌液冷却管损坏因果关系分析。

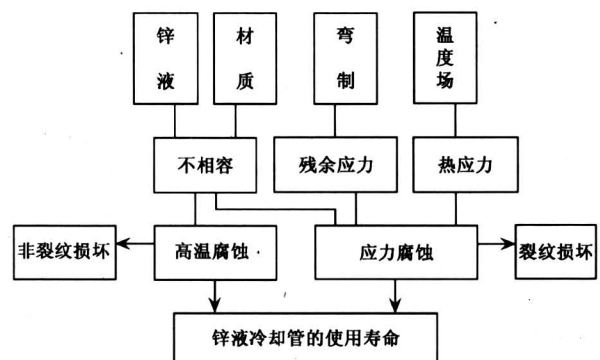


图2 锌液冷却管损坏因果关系图

Fig.2 The consequence relation of the cooling pipe damage in liquid zinc

锌液冷却管的损坏是高温腐蚀和应力腐蚀共同作用的结果，但是各因素在高温腐蚀和应力腐蚀过程中所起的作用是不一样的。锌液与冷却管间材质的不相容是影响锌液冷却管使用寿命的决定性因素；显著的热应力和残余应力，促使锌液冷却管的损坏由高温腐蚀向应力腐蚀发展，极大地加快了锌液冷却管的损坏速度，有效地促进冷却管的脆性爆裂，进一步缩短了锌液冷却管的使用寿命。

6 结论

1) 锌液冷却管的损坏是由于锌液、冷却管的材质、残余应力、热应力等诸因素间的相互作用。锌液与冷却管间发生高温腐蚀是由于锌液能溶解冷却管中的铁、碳、硅等元素；同时碳、硅等杂质元

素的存在,促进了铁元素在锌液中的溶解,表征为锌液冷却管发生非裂纹破坏。

2) 显著的热应力和残余应力,使锌液冷却管完全具备了发生应力腐蚀的条件,促使锌液冷却管的损坏由高温腐蚀向应力腐蚀发展,表征为锌液冷却管的脆性爆裂。

3) 锌液对冷却管的强腐蚀性,是影响锌液冷却管使用寿命的决定性因素。

4) 锌液冷却管的损坏是高温腐蚀和应力腐蚀共同作用的结果,热应力和残余应力促使其损坏由高温腐蚀向应力腐蚀发展;冷却管损坏位置由热应力和残余应力共同决定,其中热应力起主导作用。

参考文献

- [1] 叶国萍,刘国富. 防高温锌液腐蚀涂层的研究[J]. 有色金属(冶炼部分),1994,(1):9~11
- [2] Mario Zampolini. 波多·威斯米冶炼厂冷凝器溜槽冷却管的实践[A]. 1998年ISP年会资料[C]. 83~93
- [3] 肖纪美. 应力作用下的金属腐蚀[M]. 北京:化学工业出版社,1990
- [4] 刘宝俊. 材料的腐蚀及其控制[M]. 北京:北京航空航天大学出版社,1989
- [5] 陈旭俊,黄惠金,蔡亚汉. 金属腐蚀与保护基本教程[M]. 北京:机械工业出版社,1988
- [6] 高进,孙金厂. 金属材料应力腐蚀失效分析[J]. 山东轻工业学院学报,2001,15(1):47~50
- [7] 冯蕴雯,吕震宙,赵美英,等. 应力腐蚀的可靠性分析[J]. 强度与环境,2000,(1):27~30
- [8] Kiser S D, Cox C W. 应力腐蚀破裂机理探讨[J]. 徐在林译. 化工装备技术,1994,15(3):48~51
- [9] Busse C A, Geiger F, et al. High temperature lithium heat pipe[J]. Proceedings of Int Symp Thermionic Electrical Power Generation Stress:Buratorm,1968
- [10] Tu S T, Zhang H, Zhou W W. Corrosion failures of high temperature heat pipe[J]. Engineering Failure Analysis,1999,(6):363~370
- [11] 曹晓明,温鸣,姜信昌. 锌液对金属的腐蚀机制[J]. 钢铁研究学报,1998,10(4):54~58
- [12] 韩文祥,王桂新. 液锌对金属的腐蚀及其对策[J]. 河北工业大学学报,2001,30(3):45~49
- [13] 袁望姣,何将三. 锌液冷却管热应力有限元分析[J]. 中南工业大学学报(自然科学版),2003,34(6):648~651

Study of the Damage Mechanism of the Cooling Pipe in Liquid Zinc

Yuan Wangjiao, He Jiagsan

(College of Mechanical and Electrical Engineering, Central South University, Changsha 410083, China)

[Abstract] Cooling pipe made of 20[#] seamless tube is widely used to cool liquid zinc in zinc smelting industry. Since its life is especially short, the consumption of cooling pipe is very high. By using finite element analysis method, the thermal stress distribution is obtained and the site of the maximum thermal stress lies in the joint of bent section and straight section and inclines to the bent section. The residual stress is measured by using the cut method. Liquid zinc has low surface tension and high permeability and corrosivity. It can form Fe-Zn alloy with steel in the cooling pipe and can dissolve C and Si in cooling pipe. Liquid zinc is not compatible with cooling pipe. Therefore, the compatibility is a decisive factor on the life of cooling pipe in liquid zinc. The damage of the cooling pipe in liquid zinc is caused by high temperature corrosion and stress corrosion. Thermal stress plays an important role between the thermal stress and the residual stress in determine the position of the damaged site of the cooling pipe in liquid zinc.

[Key words] liquid zinc; cooling pipe; damage mechanism; high temperature corrosion; stress corrosion