

# 空调器蚀泄漏原理分析

尚秀玲 黎海华

(广东美的制冷设备有限公司)

**摘要:** 蚁穴腐蚀产物为 C、O 和 Cu，然而约 85% 蚁穴腐蚀铜管上可以检测到 S。S 等污染物会对铜管表面均匀腐蚀起到促进作用，不会直接参与到蚁穴腐蚀过程中。然而，铜管表面的腐蚀产物层对铜管保护作用很小，腐蚀产物层吸水使铜管润湿时间延长，使铜管表面更容易出现水解的低级羧酸，从而引起蚁穴腐蚀。

**关键词:** 蚁穴腐蚀；泄漏原理；电化学阻抗谱

## Analysis of the corrosion leakage principle in the air conditioner

Xiuling Shang Haihua Li

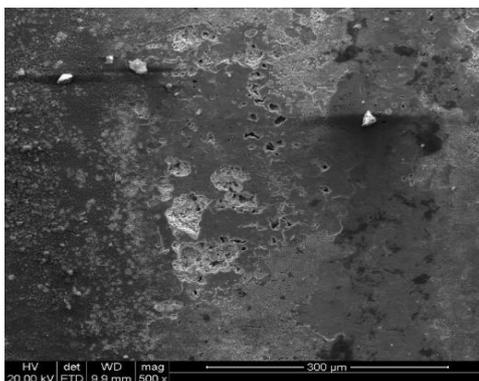
(GD Midea Air-Conditioning Equipment CO.)

**Abstract** It is generally considered that the corrosion products of the ant-nest corrosion are C, O and Cu. However, S can be detected on the corrosion tubes of the 85% ant-nest copper tubes. S and other pollutants will promote the uniform corrosion on the surface of the copper tube, and will not directly participate in the corrosion process of the nest. However, the corrosion product layer on the surface of the copper tube has little protective effect on the copper tube, and the wetting time of the copper tube is prolonged by the corrosion product layer, which makes the copper tube surface more easily hydrolyzed low grade carboxylic acid, which causes the ant-nest corrosion.

**Key words** ant-nest corrosion; leakage principle; electrochemical impedance spectroscopy

### 1、铜管蒸发器腐蚀现状分析

目前市场上大多数空调器使用铜管换热器，换热器泄漏会使空调器性能迅速降低，影响用户体验。经调研发现：市场上约 1/3 以上失效换热器，与蚁穴腐蚀有关。除去表面腐蚀产物后，蚁穴腐蚀形貌如图 1 所示，铜管表面为肉眼不可见的小坑状，尺寸约数微米至数十微米。截面呈不规则形状的腐蚀延伸，腐蚀扩展穿透管壁，发生泄漏。



(a)蚁穴腐蚀铜管表面

(b)蚁穴腐蚀铜管截面

图 1 铜管蚁穴腐蚀形貌

近年来，随着换热器使用量增加，蚁穴腐蚀问题受到越来越多的关注，工程技术人员针对蚁穴腐蚀机理开展了大量研究<sup>[1-6]</sup>。目前认为，挥发油、杀虫剂、各种香料、醇类以及醛类物质水解生成的低级羧酸与铜管发生自催化反应<sup>[5-6]</sup>。使铜管腐蚀反应不断进行，腐蚀扩展至穿透管壁，铜管发生泄漏。蚁穴腐蚀的一个典型特征是腐蚀产物由 C、O 和 Cu 组成。

然而，对市场上失效样机进行分析发现，大多数腐蚀形式为蚁穴腐蚀+均匀腐蚀。85%以上发生蚁穴腐蚀的铜管上检测到 S 元素（如图 2 所示）。为了明确 S 元素在蚁穴腐蚀过程中所起的作用，及在蚁穴腐蚀过程中所起到的作用，系统分析了铜管腐蚀产物成分及性能。

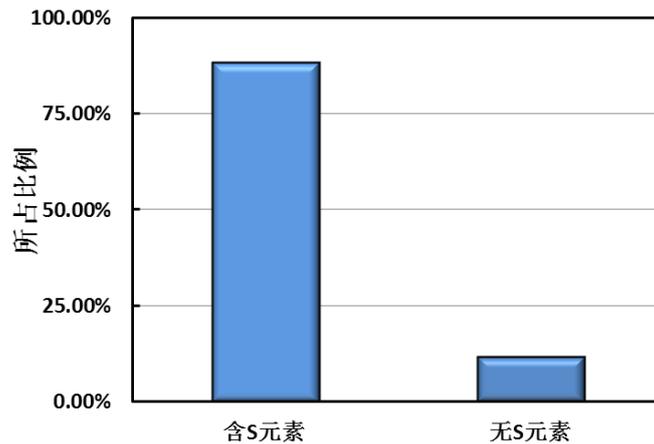
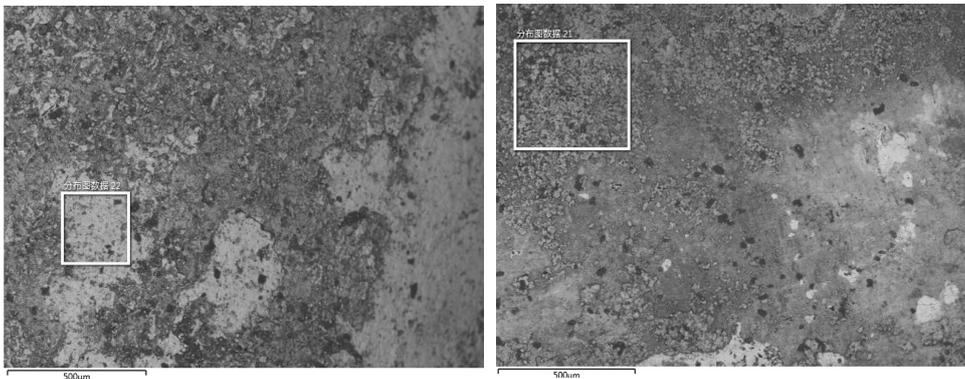


图 2 泄漏铜管腐蚀产物特点

## 2、分析结果与讨论

### 2.1 腐蚀产物成分分析



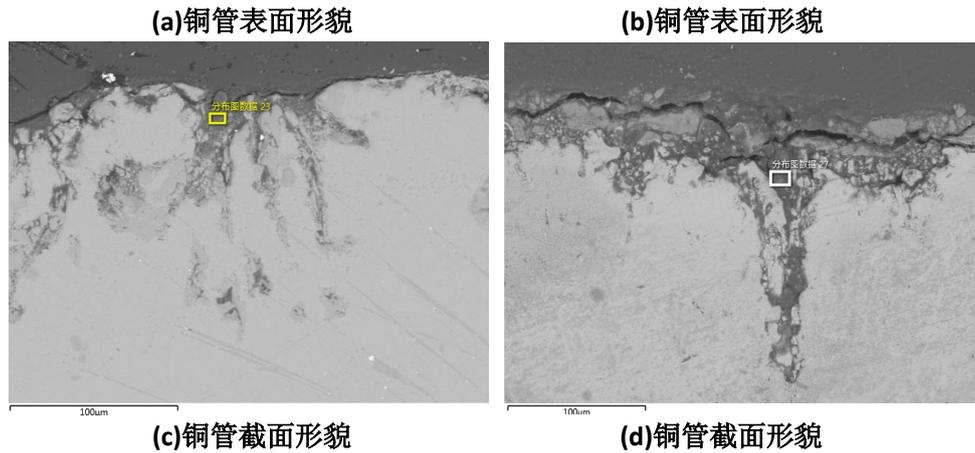


图 3 铜管腐蚀形貌及成分选区

图 3 为发生蚁穴腐蚀的铜管表面和截面形貌，从图中可以看出，几乎整个铜管表面均被腐蚀产物覆盖，从表面形貌来看，腐蚀产物堆积较为疏松。截面照片可以看出，在表面腐蚀产物下方，存在明显的局部腐蚀，形貌符合蚁穴腐蚀特征。分别使用扫描电镜 EDX 对图 3 中各选区中腐蚀产物成分进行分析(如表 1 所示)，表面腐蚀产物中除 C、O 和 Cu 外还存在 Ca、Si 和 Al 及少量的 S。Ca、Si 和 Al 来自外来的灰尘。S 来源于空气中  $\text{SO}_2$  与铜管反应的生成的腐蚀产物。然而，截面腐蚀产物仅由 C、O 和 Cu 三种元素组成。这样的结果表明，S 元素仅参与铜管表面均匀腐蚀过程，未参与到蚁穴腐蚀过程中。

表 1 不同区域腐蚀产物组成

序号	选区	腐蚀产物组成(Wt%)						
		Cu	O	C	S	Ca	Si	Al
(a)	表面	42.44	11.74	42.81	0.82	0.41	0.44	1.33
(b)	表面	29.26	16.03	51.52	0.58	0.67	0.37	1.57
(c)	截面	30.46	13.24	56.30	-	-	-	-
(d)	截面	21.32	12.40	66.28	-	-	-	-

## 2.2 腐蚀产物性能分析

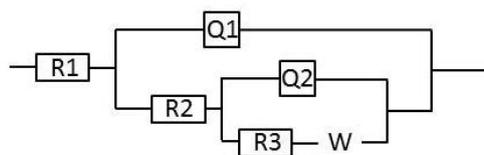


图 4 铜管表面腐蚀产物拟合电路图

在 3.5%NaCl 体系中对铜管表面腐蚀产物进行分析，并应用图 4 所示模拟电路对测试结果进行拟合，拟合结果如图 5 所示，阻抗模值误差在 3%以内，阻抗测量值与拟合值吻合良好。表面腐蚀产物层的阻抗模值为  $382.1\Omega\cdot\text{cm}^2$ ，即腐蚀产物层对铜管的保护作用很小。

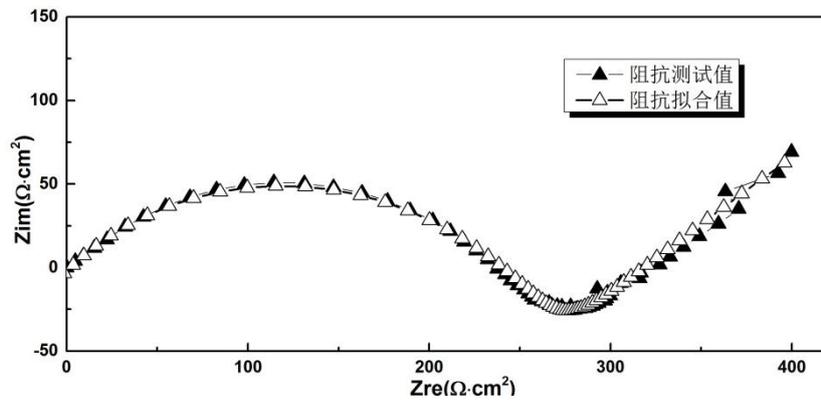


图 5 铜管表面腐蚀产物阻抗拟合图

### 2.3 蚁穴腐蚀泄漏机理

在铜管腐蚀初期，铜管表面发生腐蚀的过程如图 6 所示：初始状态如图 6(a)，铜管表面清洁且未吸附水分，随着时间的推移，水分在铜管表面附着（图 6(b)），逐渐形成薄液膜（图 6(c)），使电子得以传输，铜管发生腐蚀（图 6(d)）。空气中的灰尘、盐分及污染性气体（ $\text{SO}_2$  等）对可使铜管表面易形成液滴，且使水膜 pH 降低，对腐蚀起到促进作用<sup>[7]</sup>。随着腐蚀产物积累，在铜管表面形成腐蚀产物层，然而，腐蚀产物层较为疏松对铜管保护作用很小。由于毛细作用，铜管表面疏松的腐蚀产物易吸收水分，延长铜管湿润时间，为水解产生有机酸提供反应场所，使水解反应时间增加。铜管表面更容易出现水解的低级羧酸，从而引起蚁穴腐蚀。蚁穴腐蚀一旦发生，迅速向铜管内壁扩展，使铜管发生泄漏。

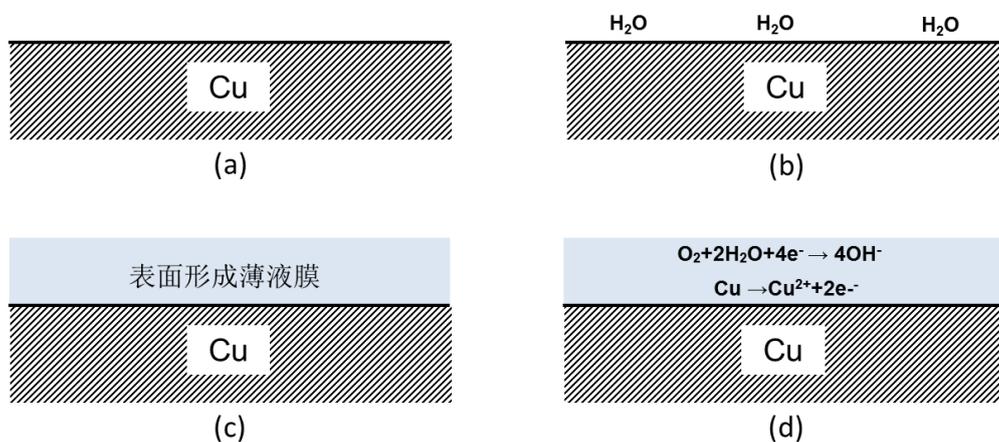


图 6 铜管表面均匀腐蚀过程示意图

### 3 结论

S 等污染物会对铜管表面均匀腐蚀起到促进作用,不会直接参与到蚁穴腐蚀过程中。然而,铜管表面的腐蚀产物层对铜管保护作用很小,生成的腐蚀产物层吸水,使铜管表面更容易出现水解的低级羧酸,从而引起蚁穴腐蚀。

### 参考文献

- [1] A. L'opez-delgado. A comparative study on copper corrosion originated by formic and acetic acid vapours[J] JOURNAL OF MATERIALS SCIENCE, 2001,36:5203-5211.
- [2] D. M. Bastidas. Ant-nest corrosion of copper tubing in air-conditioning units[J] REVISTA DE METALURGIA, 2006,42:367-381.
- [3] Takenori Notoya. Localized ants' nest corrosion in copper tubes caused by ginkgo fruit juice[J] Zairyo-to-Kankyo, 2002,51: 123-125.
- [4] Yoshihiko Kyo. The fundamentals of corrosion of copper[J] UACJ Technical Reports, 2015,2:15-20.
- [5] 马宗理. 空调制冷铜管的蚁巢腐蚀(上)[J]制冷与空调.2005,5(1):1-5.
- [6] 马宗理. 空调制冷铜管的蚁巢腐蚀(上)[J]制冷与空调.2005,5(2):6-10
- [7] 陈卓元.铜的大气腐蚀及其研究方法[M].北京:科学出版社, 2011.