● 材料失效分析 Material Failure Analysis ●

DOI:10.16410/j.issn1000-8365.2020.07.022

锅炉用鳍片管腐蚀穿孔原因分析

董雪娇

(攀钢集团研究院有限公司 钒钛资源综合利用国家重点实验室,四川 攀枝花 617000)

摘 要:某公司锅炉用鳍片管在使用过程中发生穿孔现象,采用化学成分分析、金相分析和扫描电镜等方法对其穿孔原因进行了分析。结果表明,鳍片管向火侧壁厚严重减薄,说明锅炉局部空气动力场不佳,导致燃烧火焰反复冲刷鳍片管向火侧,进而产生变化的热应力,使鳍片管向火侧发生腐蚀性热疲劳;游离态硫能够直接穿透管壁金属表面保护膜并与铁发生反应,使管壁内部硫化,同时使氧化膜疏松、剥裂甚至脱落;鳍片管穿孔是由于热疲劳和游离态硫的高温腐蚀协同作用所致。

关键词:鳍片管;穿孔;热疲劳;高温腐蚀

中图分类号:TK229 **文献标识码**:A **文章编号**:1000-8365(2020)07-0682-05

Analysis of the Cause of Corrosion and Perforation of Fin Tube for Boiler

DONG Xuejiao

(Pangang Group Research Institute Co., Ltd., State Key Laboratory of Vanadium and Titanium Resources Comprehensive Utilization, Panzhihua 617000, China)

Abstract: The reason of perforation of finned tube used in boiler was analyzed by chemical composition analysis, metallographic analysis and SEM. The results show that the thickness of the side wall of the finned tube is severely reduced, indicating that the local aerodynamic field of the boiler is not good, which leads to the repeated scouring of the burning flame on the side of the finned tube to the fire, resulting in the change of thermal stress, and the corrosive thermal fatigue on the side of the finned tube to the fire. The free sulfur can directly penetrate through the metal surface protective film of the pipe wall and react with the iron, so as to vulcanize the inside of the pipe wall and make the oxide film loose, split or even fall off at the same time. The finned tube perforation is due to the synergistic effect of thermal fatigue and high temperature corrosion of free sulfur.

Key words: finned tube; perforation; thermal fatigue; high-temperature corrosion

锅炉是具有高温、高压的热能特种设备,广泛应用于人民生活以及工业生产当中。锅炉是危险而又特殊的设备,如果在运行中结生水垢,水垢会严重影响传热,使受热面温度升高。鳍片管作为一种高效的换热元件,它的主要作用是增加受热面或散热,因此通常被用于锅炉上以提高传热效率;但锅炉受热面若长期在超温状态下运行,金属材料依然会发生蠕变、鼓包等致使强度下降。锅炉结垢后还会引起锅炉垢下腐蚀,锅炉腐蚀有可能造成炉管穿孔,甚至发生锅炉爆炸,严重威胁人身和设备安全[1]。唐丽[2]等人对热电厂锅炉水冷壁管开裂及鳍片脱落进行了分析与研究,发现引起水管开裂及鳍片撕裂的原因是由于长期过热引起的沿晶型蠕变开裂;加之有焊接缺陷存在和在转弯处有较大的应力集中产生,在循环热应力的影响下,裂纹扩展到一定程度时,会导致炉管开裂及鳍片脱落,从而引起失效。郭伟平[3]对火电厂锅炉水冷壁鳍片横向拉裂问题进行了分析,发现鳍片的横向拉裂源于焊接残余应力的叠加。上述锅炉开裂原因均是由于锅炉自身存在焊接缺陷,在缺陷处引起应力集中而导致开裂。本文主要通过对典型无自身缺陷的燃烧锅炉所用的鳍片管发生穿孔事例展开研究,综合分析锅炉鳍片管发生穿孔的机理及失效开裂原因。

1 研究方法

研究材料为某锅炉所用鳍片管的穿孔试样。据了解该锅炉为余热锅炉,鳍片管用于提钒汽化冷却系统,蒸汽出口温度高达 900 ℃左右,管子外径为 38 mm,壁厚 4 mm,材质为 20# 钢。20# 钢具有优良的焊接性能及冷热加工性能,因此在电厂锅炉及管道等方面获得广泛应用;但若使用不当,极易出现断裂或减薄穿孔而发生失效。

收稿日期:2020-03-18

作者简介:董雪娇(1990-),女,陕西富平人,硕士,副研究员.主要从事金属材料检测及失效分析方面的工作.
电话:15808123490,E-mail:516485913@qq.com

为研究该鳍片管的穿孔原因,对穿孔的锅炉用鳍片管进行取样分析。通过宏观检验分析初步了解鳍片管的穿孔特征,通过化学成分分析鳍片管材质是否符合标准要求,利用金相分析技术研究鳍片管内部微观组织结构以及产生缺陷的原因,采用扫描电镜观察断口形貌特征及 EDS 能谱分析等,旨在通过系列检验分析,探明该锅炉用鳍片管在使用过程中发生穿孔的原因。

2　结果及分析

2.1　宏观形貌

发生穿孔的鳍片管宏观形貌见图 1(a),清除水冷壁管表面灰尘后观察,发现鳍片管向火侧表面密集分布着大量横向裂纹;管表面存在氧化膜疏松、剥裂甚至脱落的现象,并且向火侧管壁厚严重减薄。鳍片管减薄和横向裂纹宏观放大形貌见图 1(c)。

为便于观察,与图 1(b)数字相对应的位置处取 1#、2#、3# 和 5# 试样用来检验金相组织,4# 试样用来做化学分析,6# 试样仅观察宏观形貌。肉眼观察发现 5# 样外壁上存在多条横向裂纹,内壁上存在大量腐蚀坑;经测量,断口处壁厚已减薄至 1.5 mm,源于管外壁的裂纹断口面有腐蚀痕迹;横裂由管外壁向内壁扩展,裂纹深度约占断口处壁厚的 2/3,断口上管内壁存在多个密集的腐蚀坑,腐蚀坑深度约 0.3 mm。6# 样内外壁上都有横裂,源于外壁的裂纹断口面依然有腐蚀痕迹,整个裂纹在横向呈弧形开裂延伸至内壁腐蚀坑,穿透整个管壁;6# 样断口疲劳条纹明显,说明断口处受到反复应力作用。

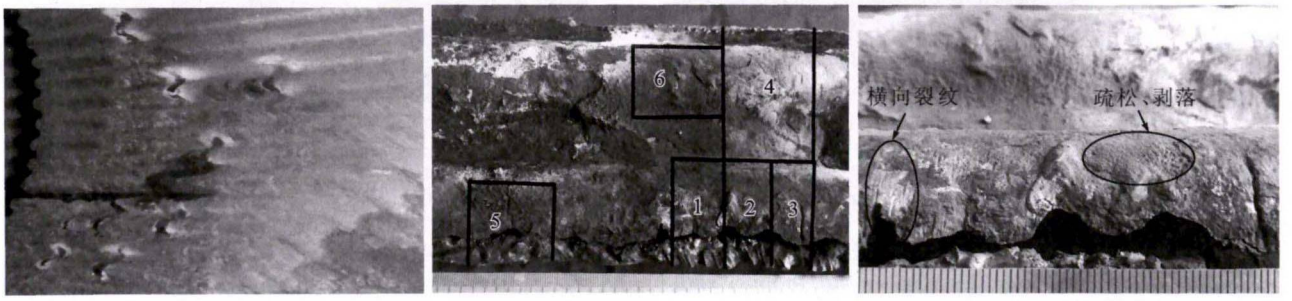
2.2　化学成分

用线切割切取 4# 样作为化学分析试样,用直读光谱仪测定其化学成分结果见表 1。对照 GB/T 699-2015《优质碳素结构钢》标准中 20# 钢的化学成分要求可知,鳍片管的化学成分满足 GB/T 699-2015 标准要求。

2.3　金相组织

用线切割按图 1(a)切取金相试样,其中 1#、2# 和 3# 样为整管横截面试样(垂直于轧向方向的试样),5# 为纵截面试样(平行于轧向方向的试样)。1# 和 3# 管内壁腐蚀坑抛光形貌分别见图 2(a)和图 2(b),其内壁腐蚀坑深度分别约 0.4 mm 和 0.8 mm,内壁表面都附着有腐蚀垢,抛光试样上未见集中分布的非金属夹杂物。1# 样向火面管内壁腐蚀坑和垢组织形貌见图 2(c),腐蚀坑内充满腐蚀产物,腐蚀坑深度为 0.25 mm,管内壁附着氧化垢层厚度约 0.05 mm;1# 样背火面管内壁腐蚀坑和垢组织形貌见图 2(d),腐蚀坑内填满腐蚀产物,腐蚀坑深度为 0.1 mm,附着腐蚀垢厚度约 0.03 mm。2# 样向火面管内壁腐蚀坑和垢组织形貌见图 2(e),腐蚀坑内充满腐蚀产物,腐蚀坑深度为 0.25 mm;2# 样背火面管内壁腐蚀坑和垢组织形貌见图 2(f),腐蚀坑内充满腐蚀产物,腐蚀坑深度为 0.25 mm。3# 样管内壁腐蚀坑组织形貌见图 2(g),腐蚀坑内充满腐蚀产物,腐蚀坑最大深度为 0.8 mm;3# 样管外壁附着氧化垢层组织形貌见图 2(h)。5# 样管壁纵截面裂纹组织形貌见图 2(i),管外壁裂纹深约 0.9 mm,内壁裂纹最大深度约 0.4 mm;5# 样管内壁裂纹组织放大形貌见图 2(j),内壁裂纹呈楔子形状,裂纹内充满腐蚀产物。

综合上述金相观察结果可知,管内外壁都存在腐蚀坑和楔子形状裂纹;由于超温,管内壁产生蒸汽腐蚀,从而在壁表面形成氧化垢层,向火侧管外壁存在较深的横裂纹,腐蚀坑和裂纹内充满了腐蚀产物。



(a)鳍片管穿孔宏观形貌　(b)鳍片管向火面宏观形貌及取样位置图　(c)鳍片管减薄和横纹宏观放大形貌

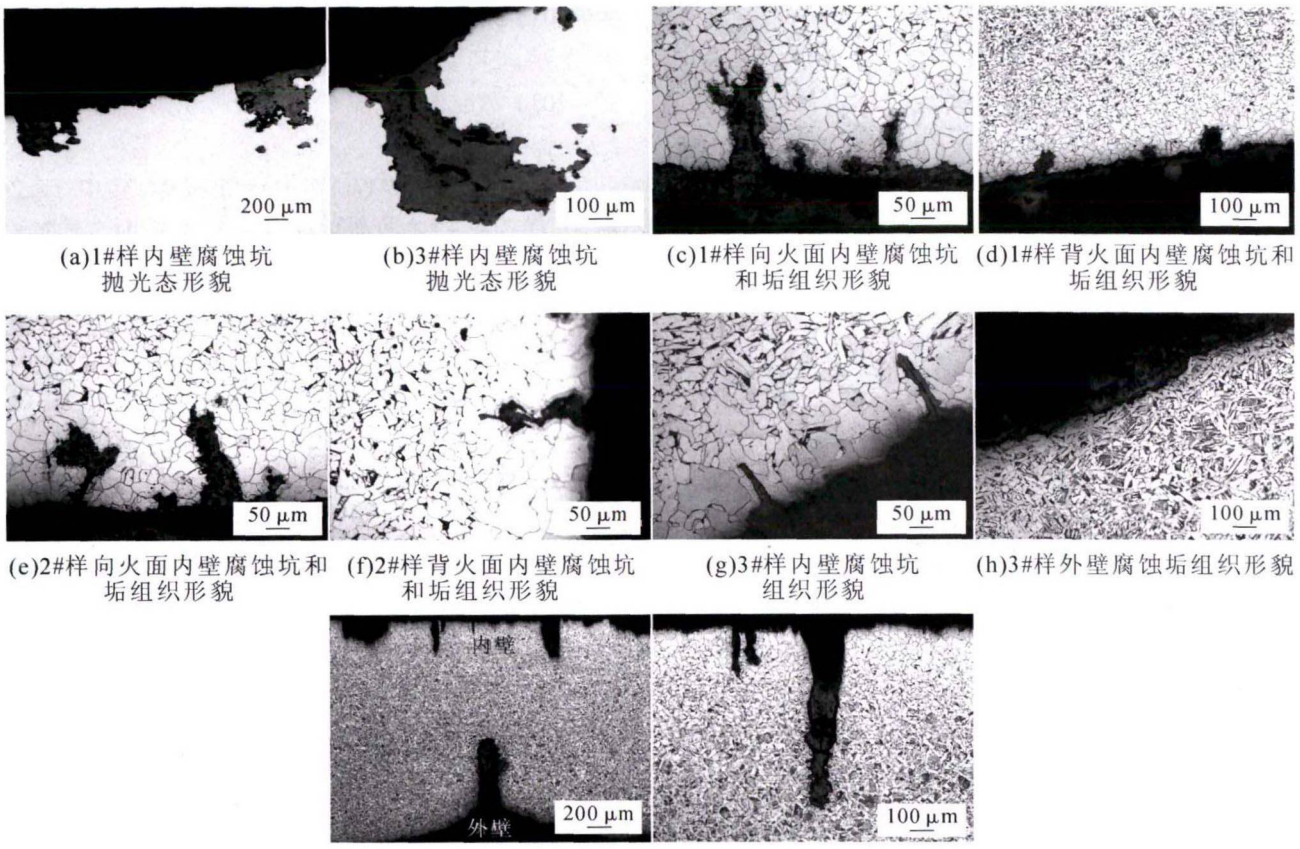
图 1　发生穿孔的鳍片管宏观形貌

Fig.1　Macromorphology of perforated fin tube

表1 化学成分分析结果 w(%)

Tab.1 Chemical composition analysis results

试样编号	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Cu	Fe
4#	0.213	0.194	0.391	0.017	0.0011	0.166	0.053	0.136	余量
GB/T 699	0.17~0.23	0.17~0.37	0.35~0.65	≤0.035	≤0.035	≤0.25	≤0.30	≤0.25	余量



(a)1#样内壁腐蚀坑抛光态形貌　(b)3#样内壁腐蚀坑抛光态形貌　(c)1#样向火面内壁腐蚀坑和垢组织形貌　(d)1#样背火面内壁腐蚀坑和垢组织形貌

(e)2#样向火面内壁腐蚀坑和垢组织形貌　(f)2#样背火面内壁腐蚀坑和垢组织形貌　(g)3#样内壁腐蚀坑组织形貌　(h)3#样外壁腐蚀垢组织形貌

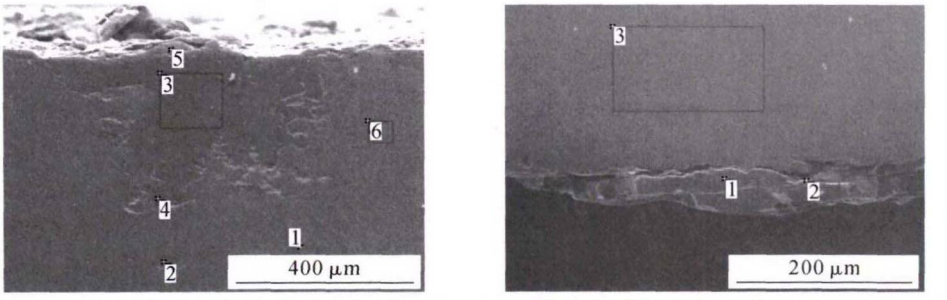
(i)5#样纵截面腐蚀裂纹组织形貌　(j)5#样内壁腐蚀坑组织形貌

图 2 试样的腐蚀坑组织形貌

Fig.2 Microstructure of corrosion pit

2.4 形貌及 EDS 分析

将 5# 和 6# 断口样经超声波清洗后，利用扫描电镜观察断口的微观形貌并进行能谱成分；能谱成分位置扫描点见图 3，管壁从外向内各元素及其质量分数变化结果分别见表 2 和表 3。由表中数据可见，5# 样断口管外壁原裂纹面 1 和 2 成分点的 O、S



(a)2#样管内壁腐蚀坑电镜形貌及能谱成分　(b)3#样管外壁氧化垢电镜形貌及能谱成分

图 3 断口形貌及能谱分析取点位置

Fig.3 Fracture morphology and point position of EDS analysis

表2 5#断口样管外壁到内壁元素及含量 w(%)

Tab.2 Element and content from outer wall to inner wall of fracture sample tube of 5#

图 3(a)	O	Al	Si	S	Fe	总的
1	28.73	0.22	5.47		65.58	100.00
2	25.43		0.99	0.92	73.66	100.00
3	7.85		0.36	0.25	91.54	100.00
4	9.40			0.39	90.21	100.00
5	21.59			0.55	77.87	100.00
6	16.43			0.83	82.74	100.00

表 3 6# 断口样管外壁到内壁元素及含量(%)

Tab.3 Element and content from outer wall to inner wall of fracture sample tube of 6#

图 3(b)	O	Mg	Al	Si	P	Ca	Mn	Fe	总的
1	25.47		1.07	1.16		0.63	1.83	69.85	100.00
2	22.65	1.20		0.62	0.54			74.99	100.00
3	21.08	0.56		0.57				77.79	100.00
4	12.93							87.07	100.00
5	12.61							87.39	100.00
6	27.85	1.00	0.13	0.90		0.29	0.70	69.12	100.00

和 Fe 元素含量高，管内壁腐蚀坑 5 和 6 成分点的 O、S 和 Fe 元素含量高;6# 样断口管内外壁 1、2、3 和 6 成分点的 O 元素含量高。

再对 2# 样管内壁腐蚀坑和 3# 样管外壁氧化垢进行电镜形貌观察和能谱成分分析,能谱分析位置点见图 4，管壁从外向内元素及质量分数变化结果分别见表 4 和表 5。由表中数据可见,2# 样腐蚀坑 3、4 和 2 处只含有 O、S 和 Fe 等元素，腐蚀坑外附着物含有少量 Si;3# 样氧化垢组成元素为 O、S、Si 和 Fe。综上可知,管外壁垢表面铁的氧化物较多,管内部多为铁的硫化物。

表4 2#样管内壁腐蚀坑元素及含量 w(%)
Tab.4 Element and content of corrosion pit on inner wall of 2#

图 4(a)	O	Si	S	Mn	Fe	总的
1	24.69				75.31	100.00
2	23.53		0.72		75.75	100.00
3	26.63		1.15		72.22	100.00
4	24.98		0.81		74.21	100.00
5	31.91	0.38	0.18	0.91	66.61	100.00
6		0.05			99.95	100.00

表5 3#样管外壁氧化垢元素及含量 w(%)
Tab.5 Element and content of corrosion pit on out wall of 3#

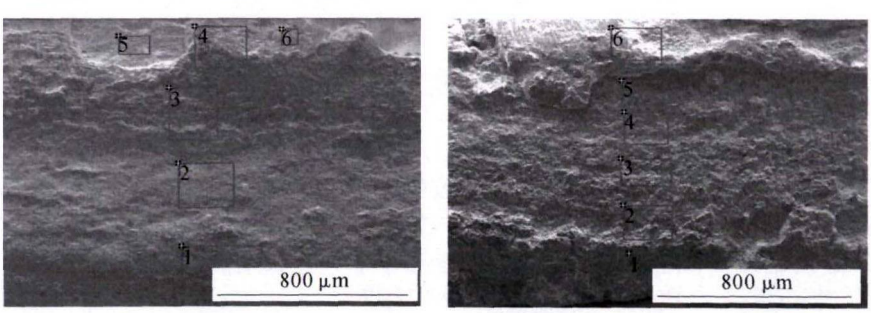
图 4(b)	O	Si	S	Fe	总的
1	22.11	1.27		76.62	100.00
2	25.89	1.54	0.18	72.56	100.00
3				100.00	100.00

3　穿孔机理分析

(1)鳍片管穿孔应力分析　检验发现鳍片管向火侧存在明显的壁厚减薄和外壁垢层较厚现象,说明存在锅炉局部空气动力场不佳导致燃烧火焰反复冲刷鳍片管向火侧的现象。在冲刷过程中,当鳍片管向火侧与火焰直接接触时，鳍片管向火侧内、外壁的温度高且温差大;当鳍片管向火侧与火焰不直接接触时,鳍片管向火侧内、外壁的温度相对较低且温差小。火焰冲刷造成鳍片管向火侧温度波动频率和幅度非常大，鳍片管向火侧受到反复变化热应力的作用；当变化的热应力作用于存在腐蚀的鳍片管向火侧时，鳍片管向火侧发生腐蚀性热疲劳失效开裂[4]。

(2)鳍片管穿孔腐蚀分析　能谱分析发现鳍片管向火侧外壁垢中 Fe 元素含量最高,S 元素和 O 元素次之，说明鳍片管向火侧腐蚀产物是铁的氧化物和硫化物。锅炉煤粉在燃烧过程中生成一定量的游离态硫，在一定条件下这些游离的硫原子可以直接穿透管壁金属表面保护膜,沿着金属晶界渗透,与 Fe 发生反应,使得管壁内部硫化,同时使氧化膜疏松、剥裂甚至脱落[5]。根据对腐蚀产物的分析认为腐蚀类型为硫化物型高温腐蚀[6,7]。S^{2-} 具有较强的还原性,在还原性气体中可保持稳定。但锅炉燃烧系统均设有送风机和引风机，分别负责把外面的空气送入炉膛和将燃烧后的烟气排出炉膛；当烟气中氧化性气体达到一定分压时,则 S^{2-} 会被氧化成单质硫或更高价的氧化物。结合表面氧化膜存在疏松、剥落等现象，可认定为鳍片管向火侧腐蚀是在氧化性气氛下游离态硫引起的腐蚀。

在游离态硫腐蚀鳍片管向火侧的条件下，变化的热应力同时作用于鳍片管向火侧。在鳍片管向火侧外壁表面腐蚀疲劳损伤累积达到临界状态后,疲劳裂纹萌生,并在腐蚀和热应力共同作用下扩展。鳍片管向火侧外壁裂纹断口存在相互平行的疲劳条纹即贝纹线的事实也验证了上述推断的合理性。通过腐蚀作用，鳍片管外壁表面形成了应力集中点和裂纹源，反复变化的热应力作用于应力集中点和裂纹源导致鳍片管横向开裂；腐蚀产物在裂纹尖端产生楔子作用引起应力集中,促进裂纹扩展,即腐蚀引起了热疲劳裂纹的萌生并促进了热疲劳裂纹的扩展。鳍片管向火侧温差的幅度和波动频率决定了热应力的变化,温差幅度越大、波动频率越高,则裂纹扩展越快。



(a)5#样裂纹断口电镜形貌及能谱成分　(b) 6#样裂纹断口电镜形貌及能谱成分

图 4 腐蚀坑形貌及能谱成分位置

Fig.4 Microstructure of corrosion pit and position of EDS

4 结论

通过宏观形貌扫描电镜能谱分析，判断此鳍片管失效发生的腐蚀主要为氧化性气氛下游离态硫引起的硫化物型高温腐蚀。根据鳍片管向火侧外壁壁厚减薄的特征，判断失效鳍片管受到火焰冲刷，火焰冲刷导致鳍片管向火侧存在温度波动，受到反复变化热应力的作用；当变化的热应力作用于存在腐蚀的鳍片管向火侧时，鳍片管向火侧发生腐蚀性热疲劳失效开裂。因此该鳍片管开裂是热疲劳和游离态硫的高温腐蚀协同作用所致。

参考文献：

[1] 李全全. 浅谈锅炉的安全运行管理与维护保养 [J]. 山东工业技术, 2016(5):68-68.

[2] 唐丽，白若冰，王领. 热电厂锅炉水冷壁管开裂及鳍片脱落分析[J]. 中国锅炉压力容器安全，2000，16(6):49-51.

[3] 郭伟平.火电厂锅炉水冷壁鳍片横向拉裂问题分析[J]. 机械研究与应用，2018，31(3):151-153.

[4] 赵宝珠，张成恩，徐丰. 防止电站锅炉水冷壁管热腐蚀的研究[J]. 东北电力技术，2002，23(11):13-14.

[5] 简安刚. 锅炉运行 300 问[M]. 北京：中国电力出版社，2014.

[6] 张磊，廉根宽. 锅炉运行技术问答[M]. 北京：化学工业出版社，2009.

[7] 赵虹，魏勇. 燃煤锅炉水冷壁烟侧高温腐蚀的机理及影响因素[J]. 动力工程学报，2002，22(2):1700-1704.

(上接第 681 页)

击韧度。

(2)2 种实验钢在 0°轧制方向上的冲击吸收功最大，分别达到了 238.74 J 和 274.68 J，而在 90°轧制方向上的冲击功最小，B 钢高于 A 钢。

(3)合金元素和镍的存在引起第二相强化作用，镍量的增多能够提高实验钢的硬度、强度、塑性及低温冲击韧度，综合地提高了实验钢的力学性能。

参考文献：

[1] 赵捷. 我国高品质船舶，海洋工程用钢研究进展[J]. 材料导报，2018，32(31): 428-431.

[2] 杨延涛，曲占元，刘刚. 船用 E36 钢和 10CrNiCu 钢耐海水腐蚀性能研究[J]. 材料开发与应用，2013，28(4): 22-25.

[3] 郝文魁，刘智勇，王显宗，等. 海洋平台用高强钢强度及其耐蚀性现状及发展趋势[J]. 装备环境工程，2014，11(2): 50-58.

[4] 李大航，赵刚，刘璇，等. 耐蚀 B 级船板用钢的开发[J]. 鞍钢技术，2017(5): 20-23.

[5] 尚成嘉，李秀程，谢振家. 高性能海洋工程用钢的智慧研发之一[J]. 鞍钢技术，2018(1)：1-6.

[6] 尚成嘉，李秀程，王学林. 高性能海洋工程用钢的智慧研发之二—钢铁材料基因与显微组织数字化表征 [J]. 鞍钢技术，2018(2)：1-9.

[7] 李鑫. 新型 Nb-Ti/V 复合微合金化高强度船板钢组织演变与性能优化研究[D]. 天津：天津理工大学，2014.

[8] Jahazi M, Egbali B. The influence of hot rolling parameters on the microstructure and mechanical properties of an ultra-high strength steel[J]. Journal of Materials Processing Technology, 2000, 103(2): 276-279.

[9] Bakkaloglu A. Effect of processing parameters on the microstructure and properties of an Nb microalloyed steel [J]. Materials Letters, 2002, 56(3):200-209.

[10] Girault E, Jacques P, Harlet P, Metallographic Methods for Revealing the Multiphase Microstructure of TRIP-Assisted Steels[J]. Materials Characterization, 1998, 40(2):111-118.

[11] Tan W, Han B, Wang S, et al. Effects of TMCP parameters on microstructure and mechanical properties of hot rolled economical dual phase steel in CSP [J]. Journal of Iron and Steel Research, 2012, 19(6): 37-41.

技术资料邮购

《铸造实用生产技术集锦》

《铸造实用生产技术集锦》本书由李德臣教授级高工编著。共七章：1、重大铸件生产技术；2、耐热耐磨产品生产技术；3、耐蚀耐磨产品生产技术；4、耐磨产品生产技术；5、铸造工艺设计；6、铸造用辅助产品生产技术；7、铸造与哲学。特快专递邮购价：97元。

邮购咨询：李巧凤　　电话/传真：029-83222071