

# 水冷壁管受热面失效分析

刘素娥 朱自勇

(中国科学院金属腐蚀与防护研究所 金属腐蚀与防护国家重点实验室 沈阳 110015)

**摘要** 通过电子探针、能谱和 X 射线衍射等多种分析技术系统分析某电厂锅炉水冷壁管发生局部腐蚀的原因。结果表明,腐蚀产物中硫含量很高,局部区域超过 20(wt%),产物主要由铁的氧化物和硫化物组成。水冷壁管受热面腐蚀主要原因是高温硫腐蚀。

**关键词** 水冷壁管 高温硫腐蚀

**学科分类号** TG172.9

## 1 工况条件及腐蚀情况宏观检查

某电厂燃煤锅炉的燃料为褐煤,锅炉的烟气温度为 1050~1100℃,水冷壁为锅炉的蒸发受热面,该锅炉水冷壁为鳍片管结构。水冷壁管的规格为 $\varnothing 38 \text{ mm} \times 5 \text{ mm}$ ,材质为西德进口钢材 15Mo3,管内壁温度约为 370℃,运行 10 余年,靠近鳍片处受热面管壁上粘附着一些颗粒状物质,造成管壁粗糙不平;受热面的管冠处出现大量腐蚀坑,腐蚀坑形状不规则,尺寸在 1 mm $\times$ 1 mm~2 mm $\times$ 2 mm 之间,深度在 0.1 mm~0.3 mm 之间。对比分析靠近鳍片处和管冠处的腐蚀产物以及管冠处腐蚀坑的形成原因。

## 2 金相检查

将管子的横截面预磨抛光,用 4%硝酸酒精浸蚀,制得金相样品,再用金相显微镜观察横截面和腐蚀产物形貌。水冷壁管横截面的金相组织(图 1)为铁素体+珠光体。管子的受热面覆盖着腐蚀产物,管冠处的腐蚀产物厚度不均匀(图 1),有些腐蚀产物似楔子伸向基体,最深处达 0.35 mm。局部地方有腐蚀产物剥落现象,靠近鳍片处的腐蚀产物厚度较均匀。

## 3 显微分析

用线切割方法截取水冷壁管,扫描电镜(SEM)观察其受热面的表面形貌。受热面管冠处有形状不规则的腐蚀坑,高倍观察发现腐蚀坑底部腐蚀产物有龟裂现象(图 2),有些地方腐蚀产物有孔洞。靠近鳍片处受热面管壁上粘附着一些颗粒状物质,造成管壁粗糙不平。

用扫描电镜上的能谱仪(EDS)分析管子受热面物质的化学成分,结果列于表 1,可以看出虽然管冠处和靠近鳍片处的表面形貌不一致,但面扫描的结果显示它们表面物质的

化学成分相当,除含有 Fe 元素外,还含有一定数量的 S、Al、Si、K 等元素,这些元素可能来自烟中的灰份。

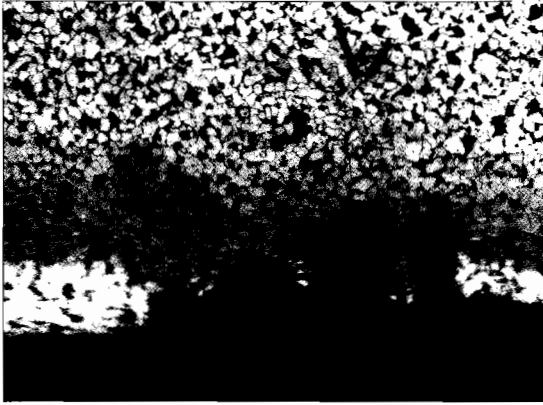


Fig. 1 The microstructure and corrosion product of the inspected tube. 100 ×

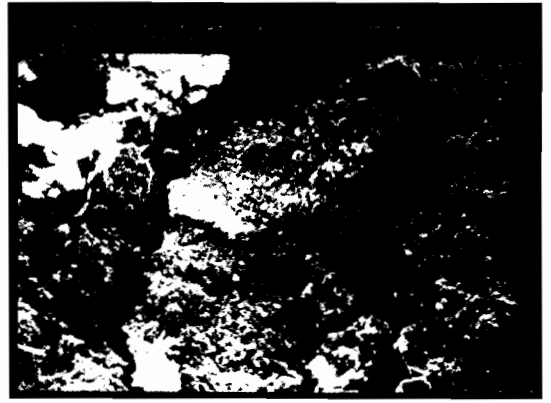


Fig. 2 Tortoiseshell-like cracks of corrosion product at the bottom of corrosion pits

Table 1 The chemical composition of fire side (at. %)

|            | Mg  | Al   | Si   | S   | K   | Ca  | Mn   | Fe   | As  |
|------------|-----|------|------|-----|-----|-----|------|------|-----|
| Tube crown | 1.1 | 13.6 | 30.5 | 7.7 | 3.6 | 1.0 | 0.3  | 40.8 | 0.7 |
| Tube fin   | 1.0 | 15.0 | 33.3 | 4.6 | 2.5 | 0.9 | 0.04 | 41.6 | 0.6 |

将管子横截面预磨抛光,采用定点测量方式用电子探针由外表面向基体依次定量测量腐蚀产物和基本的化学成份,结果列于表 2 中。其中第 6 点和第 10 点为基体的成分,其余点为腐蚀产物的成分,可以看出管冠处和靠近鳍片处受热面的腐蚀产物化学成份相当,都含有较多硫元素,最多处重量百分比超过 20%,图 3 为硫在腐蚀产物中的分布。在腐蚀产物表面吸附一些 Al、Si 和少量 K 元素,产物内部 Al、Si、K 较少,说明 Al、Si、K 来自粘附在表面的灰份。在基体中 Mo、Si、S 等元素含量基本符合 15Mo3 的成份范围。

Table 2 The results of electronic probe microanalysis (wt%)

|    | Al    | Si    | Fe     | K     | S      | Mo    | Total   |
|----|-------|-------|--------|-------|--------|-------|---------|
| 1  | 1.251 | 1.646 | 40.388 | 0.013 | 1.463  | 0.000 | 44.7613 |
| 2  | 0.447 | 0.499 | 57.972 | 0.033 | 5.558  | 0.268 | 64.777  |
| 3  | 0.000 | 0.207 | 61.888 | 0.030 | 5.584  | 0.740 | 68.449  |
| 4  | 0.030 | 0.181 | 59.071 | 0.029 | 14.258 | 0.847 | 74.416  |
| 5  | 0.000 | 0.249 | 59.211 | 0.017 | 10.325 | 0.713 | 68.969  |
| 6  | 0.000 | 0.269 | 95.327 | 0.044 | 0.040  | 0.355 | 96.035  |
| 7  | 0.063 | 0.253 | 61.102 | 0.021 | 0.830  | 0.291 | 62.560  |
| 8  | 0.005 | 0.435 | 62.564 | 0.006 | 6.636  | 0.760 | 70.404  |
| 9  | 0.071 | 0.553 | 54.994 | 0.004 | 14.491 | 0.517 | 70.629  |
| 10 | 0.007 | 0.211 | 93.151 | 0.025 | 0.155  | 0.296 | 93.846  |

\* 1#~6#; tube crown; 7#~10#; tube fin.

用 X 射线衍射分析仪分析腐蚀产物的相组成。首先将粘附在管子上的颗粒状物质和较疏

松的腐蚀产物刮下,研磨成较细的粉末,进行 X 射线衍射,对管冠处管壁进行原位 X 射线衍射分析,结果显示它们的衍射峰相一致. 腐蚀产物主要由  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$  和  $\text{FeS}$  组成.

#### 4 腐蚀坑形成原因分析

结合电子探针和能谱仪分析结果,可以看出腐蚀产物中含有 S 元素(图 3),最多处达 20% (重量百分比), X 射线衍射分析表明腐蚀产物主要由  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$  和硫化物( $\text{FeS}$ ) 组成,分析认为腐蚀产物是在高温氧化和硫腐蚀过程中形成的. 水冷壁管的受热面与锅炉内的高温烟气接触,烟气中的氧将与管子表面层起作用,产生高温氧化现象,在这一过程中,金属表面生成氧化膜. 碳钢约在  $570^\circ\text{C}$  以下,氧化膜由  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  和  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  组成,含氧比例较大的  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  在外面,这种氧化膜能起到良好的保护作用<sup>[1]</sup>. 考虑到不利因素后,一般认为碳钢在  $540^\circ\text{C}$  以下不必担心氧化问题,碳钢的热强性在  $500^\circ\text{C}$  以上明显下降,故碳钢的使用温度取决于热强性,所以对水冷壁管 15Mo3 材质而言,高温氧化不是主要问题.

高压锅炉水冷壁管的外壁常发生高温硫腐蚀. 在燃烧器高度区域内,尚未燃尽的火焰直接冲刷水冷壁管,由于继续燃烧,消耗大量氧,形成还原性或半还原性介质条件,在这种情况下产生硫腐蚀现象<sup>[2,3]</sup>.

煤粉中黄铁矿( $\text{FeS}_2$ ) 冲到管壁上因受热分解出自由的原子硫和硫化亚铁,当壁温约为  $350^\circ\text{C}$  时,原子硫与铁发生反应,生成硫化亚铁( $\text{FeS}$ ). 而后缓慢氧化生成黑色的磁性氧化铁( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ). 腐蚀产物中含硫量高及硫化物相的存在,说明硫腐蚀是引起腐蚀和腐蚀坑形成的主要原因.

SEM 观察结果(图 2)看出腐蚀产物龟裂,有孔洞,说明腐蚀产物膜有不完整性,S、O 等元素在膜开裂处向内扩散,不断与铁发生反应,形成铁的硫化物和氧化物,腐蚀产物局部剥落形成腐蚀坑. 同时在腐蚀产物开裂处,腐蚀不断径向发展,形成楔子样的腐蚀产物.

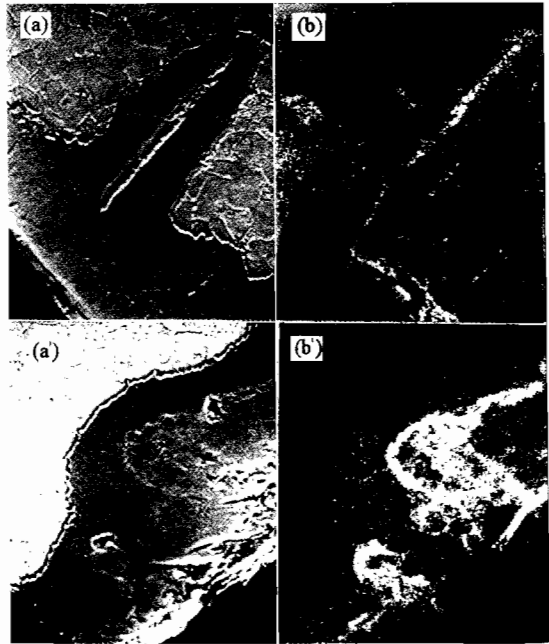


Fig. 3 S element distribution in corrosion product 500×  
(a), (a') product, (b) (b') selement distribution

#### 5 结论及防护措施

根据上述实验和分析,初步认为水冷壁管受热面管冠处腐蚀坑是由于硫腐蚀造成的,腐蚀坑有向径向继续发展的可能性. 靠近鳍片处受热面上的腐蚀产物与管冠处腐蚀产物相同,由于靠近鳍片处相对背风,煤燃烧产生的粉尘和剥落的腐蚀产物在此粘附. 建议尽量使用含硫量低的煤; 在燃烧的过程中增加供氧量,避免形成还原或半还原性气氛,以控制硫腐蚀. 同时对腐

蚀情况定期检查,以免发生事故.也可以采用相应的涂层进行防护.

### 参考文献

- 1 刘清方编著.工业蒸汽锅炉安全技术,北京:中国劳动出版社,1993,223
- 2 李之光,刘曼青,高广安编著.锅炉材料及强度与焊接,北京:劳动人事出版社,1983,80
- 3 N. 伯克斯,G. H 迈耶著.赵公台,赵克清译.金属高温氧化导论.北京:冶金工业出版社,1989

## A CASE OF THE WATERWALL-FIRE-SIDE CORROSION

LIU Su'e, ZHU Ziyong

*(State Key Laboratory for Corrosion and Protection Institute of Corrosion and Protection of Metals,  
The Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110015)*

**ABSTRACT** The local corrosion of the fire side of waterwall tubes in a coal-fired boiler of a power plant was analysed. The results of electronic probe microanalysis, energy dispersion spectrometer and X-ray diffraction analysis showed that the fire side of waterwall tubes was covered by corrosion products of iron oxide and iron sulfide and sulfur element content was over 20% (wt.) in maximum. The fire-side corrosion was mainly caused by sulfur corrosion at high temperatures when incompleting fuel combustion occurred.

**KEY WORDS** sulfur corrosion, waterwall tube