

文章编号: 1006-7043(2001)02-0063-04

# 锅炉管腐蚀泄漏原因分析

姜锡瑞<sup>1</sup>, 罗兆红<sup>2</sup>

(1. 哈尔滨工程大学 船舶与海洋工程系, 黑龙江 哈尔滨 150001; 2. 宁波海警高专 机电系, 浙江 宁波 315000)

**摘 要:**通过对锅炉管材的机械性能、化学成分测定和对金相组织、腐蚀产物的分析及电极电位、极化曲线的测定, 找出了锅炉管坑孔腐蚀原因, 是由于在锅炉工作和停运时氧溶入使  $Fe_3O_4$  氧化成  $Fe_2O_3$  和在高温条件腐蚀产物下形成碱浓缩导致碱腐蚀。<sup>①</sup>

**关键词:**点腐蚀; 电极电位; 极化; 锅炉; 电站

中图分类号: TG115 文献标识码: A

某电站 200 MW 单汽包锅炉 1991 年 8 月投产, 1994 年 12 月~1995 年 1 月大修后运行至 1998 年 2 月, 在热备用打压时发现泄漏(共发生 5 次爆管泄漏), 割管发现管内壁迎火面存在众多严重腐蚀坑。锅炉管腐蚀爆漏具有突发性, 容易发生重大事故。本文分析了事故原因, 为解决锅炉管的腐蚀泄漏找到了理论依据。

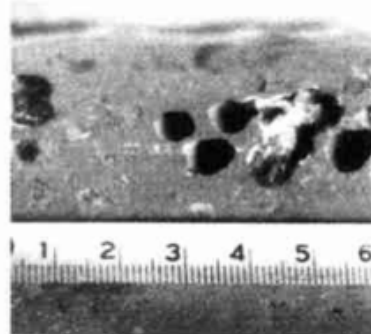
## 1 锅炉管宏观检查

锅炉管管壁名义厚度 6 mm, 外径 61.2 mm, 内径 41.8 mm。

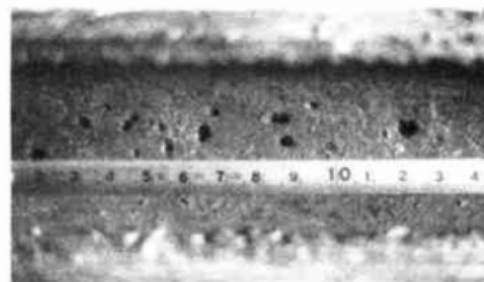
1<sup>#</sup>炉管[图 1(a)]向火面壁厚 7.1 mm, 鳍片附近侧面壁厚 6.4 mm。向火面外表面为黑色氧化皮, 氧化皮下为砖红色, 蚀孔沿轴线分布, 孔口尺寸约 4~7 mm, 深约 2~4 mm, 蚀孔多呈圆形或近似圆形, 个别孔内有腐蚀产物。内表面大部分为黑色氧化皮, 靠鳍片侧有暗红色氧化皮。

2<sup>#</sup>炉管[图 1(b)]向火面内壁有黑色氧化皮, 侧面为暗红色氧化皮, 蚀孔发生在向火面前方黑色氧化皮区域, 沿轴线分布, 蚀孔近似圆形, 有不同深度重迭, 与 1<sup>#</sup>炉管相比 2<sup>#</sup>炉管的蚀孔表面尺寸较小, 但较深。

由 2<sup>#</sup>炉管切开正在形成蚀孔, 截面呈蘑菇状或鸭梨状, 多数蚀孔开口较敞, 仿佛钻头钻过, 但蚀孔前端为半球状, 小孔内尚有腐蚀产物堵塞, 敞口内较光滑, 有黑色氧化皮覆盖。



(a) 1#炉管



(b) 2#炉管

图 1 炉管坑孔腐蚀宏观形态

Fig. 1 The macroscopic appearances of tube point corrosion

## 2 成分及机械性能测试

于锅炉水冷壁南后数第 55 根管标高 24 m 处和南东数第 23 根管标高 20 m 处取样, 测得成分如表 1。

<sup>①</sup> 收稿日期: 2000-04-04, 修订日期: 2000-12-25

作者简介: 姜锡瑞(1944~), 男, 山东威海人, 哈尔滨工程大学船舶与海洋工程系副教授, 主要研究方向: 船舶建造与焊接。  
© 1994-2014 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

表1 炉管的成分

Table 1 The compositions of boiler tube

编号	C	Si	Mn	P	S
钢管 1 <sup>#</sup>	0.190	0.29	0.494	0.0133	0.032
钢管 2 <sup>#</sup>	0.202	0.32	0.593	0.0137	0.016

测得机械性能  $\sigma_b=515.5 \text{ MPa}$ , 按 D2 5007-92 规范要求, 强度合格.

### 3 金相分析

选择正在发展的腐蚀坑孔为研究对象, 可见蚀孔侧壁与蚀孔前端无差异, 不存在脱碳(表面脱碳层只约 1 个晶粒尺寸)和其它形式的晶界损伤, 只是蚀孔前沿球光体组分腐蚀较铁素体组分腐蚀快(图 2).

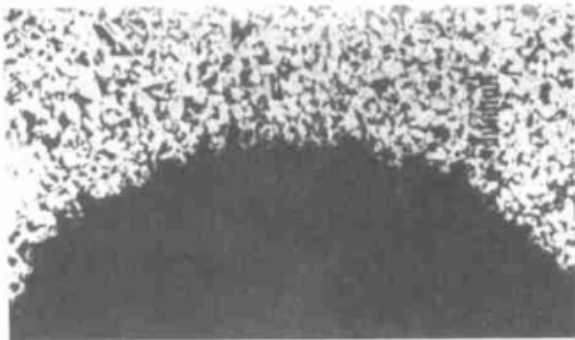


图2 蚀孔的金相组织×100

Fig. 2 Metallographics at point corrosion(×100)

非金属夹杂<sup>[1]</sup>按 JIS G0555 建议的方法<sup>[2]</sup>进行计数, 按 GB 10561 方法判定夹杂物级别, 结果认为钢中夹杂属塑性硫化物夹杂, 级别约为 ASTM2 级. 从夹杂物看, 该钢显著优于普通质量钢, 可排除炉管坑孔腐蚀与金属夹杂物有关.

### 4 腐蚀产物分析

在 1<sup>#</sup>炉管上切取含腐蚀产物的试样坯样, 预制缺口产生应力集中, 经液氮冷冻后劈开, 得含有腐蚀产物的蚀孔截面试(试件共准备两件)样. 试样刚劈开时, 腐蚀产物截面为 3 种颜色, 由外向内依次为: 黑色, 砖红色, 白色.

对蚀孔截面中心位置腐蚀产物做能谱分析<sup>[3,4]</sup>, 主要有 O, P, Fe 和 Na 等元素. 蚀孔截面内部和外部腐蚀产物成分与此接近. 另一试样(蚀孔较小)腐蚀产物截面外侧红色成分较多, 可鉴别出有 O, Fe, P, Cu, S 和 Ca 等元素. 炉管内黑色氧化

皮可鉴别其成分有 O, Fe, P, Ca, Cu, Mg 和 Al 等.

由此可推测 Na 和 P 来源于水中  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ ; Na 可能以碱浓缩形式滞留于产物中<sup>[5]</sup>; Cu 可能来源于水路中的阀门腐蚀; 特高氧含量可能来源于磷酸盐或锅炉工作与停炉期间大气中氧的溶入.

## 5 电极电位和极化曲线测定

### 5.1 试样与电极位的测定

1) 试样取自于 1<sup>#</sup>管和 2<sup>#</sup>管, 宏观尺寸为  $(15 \times 20) \text{ mm}^2$ , 工作表面为  $(10 \times 10) \text{ mm}^2$ , 其余表面用石蜡密封. 试件编号及表面特征见表 2.

表2 试样表面特征

Table 2 The appearances of sample

1 <sup>#</sup>	2 <sup>#</sup>	3 <sup>#</sup>	4 <sup>#</sup>	5 <sup>#</sup>	6 <sup>#</sup>
磨光 (裸金属)	黑色氧化皮 ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 膜)	黑色氧化皮(局部刺伤)	红色氧化皮 ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 膜)	含蚀孔 (有腐蚀产物)	黑色氧化皮(含蚀孔)

注: (1) 3<sup>#</sup>试样为黑色氧化皮刺伤约  $1 \text{ mm}^2$ ; (2) 1<sup>#</sup>~4<sup>#</sup>试样在氮介质中进行试验.

2) 介质按锅炉工作的水质分析结果. 配制 0.26%  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  蒸馏水溶液(按  $\text{PO}_4^{3-}$  约  $6000 \mu\text{g/l}$  折算), pH 值为 9.4. 试验在敞口容器中进行, 认为空气中的氧自由溶入介质, 并保持一定的平衡状态. 另一种试验条件是向介质中充入氮, 由于氮的强制溶入, 可大量减少介质中的氧.

3) 试验条件. 室温( $17 \text{ }^\circ\text{C} \sim 25 \text{ }^\circ\text{C}$ ), 大气环境.

4) 将试样浸入含氧或充氮介质中, 在不同时间(10 min, 2 h, 15 h)测得试样的自蚀电位[ $E_C$  (SCE)]见表 3.

表3 自蚀电位测试结果

Table 3 The results of testing  $E_C$  (SCE) — mV

条件	浸入介质时间	1 <sup>#</sup>	2 <sup>#</sup>	3 <sup>#</sup>	4 <sup>#</sup>	5 <sup>#</sup>	6 <sup>#</sup>
		裸金属	$\text{Fe}_3\text{O}_4$ 膜	$\text{Fe}_3\text{O}_4$ 局部刺伤	$\text{Fe}_2\text{O}_3$ 膜	有腐蚀产物	含蚀孔
溶氧介质	10 min	440	240	335	318	499	297
	2 h	509	299	376	363	571	300
	15 h	634	374	410	475	564	373
充氮	10 min	426	270	423	440		
	2 h	494	316	460	479		

由电极电位表明  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ (2<sup>#</sup>)膜具有最高稳定性,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ (4<sup>#</sup>)次之,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 局部刺伤(3<sup>#</sup>)的电极

电位数值是(1<sup>#</sup>)试样和(2<sup>#</sup>)试样电位的平均值, 裸金属(1<sup>#</sup>)最低. 低电位表明蚀孔内腐蚀产物与基体金属紧密接触, 使蚀孔前沿保持活化状态(或形成很弱的钝化), 因此在新一轮腐蚀条件下, 不必克服表面钝化膜屏障而直接进入腐蚀过程. 充氮后, 电位向较负方向移动说明介质中缺氧, 自蚀速度放慢. 随着时间的延长, 自蚀电位向负方向移动越快, 表明表面膜的稳定性越差, 溶解倾向性越大. 自蚀电位和变化见图 3. 如果用斜率来粗略评定这种趋势, 即

$$q = \Delta E / \Delta t$$

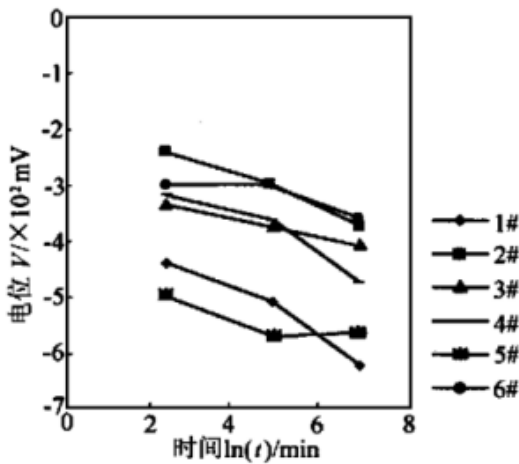


图 3  $E_c$  (SCE) 随着时间的变化

Fig. 3  $E_c$  (SCE) varying with time

可以看出裸金属(1<sup>#</sup>),  $Fe_2O_3$  膜(4<sup>#</sup>),  $Fe_3O_4$  膜(2<sup>#</sup>)3种表面状态试样, 其自蚀倾向性按上述顺序依次递减, 即表面膜的稳定程度依次递增. 蚀孔+腐蚀产物(5<sup>#</sup>)开始时电极电位最低, 但很快就稳定在一定水平上. 在开路条件下,  $Fe_3O_4$  膜局部刺伤(3<sup>#</sup>)的电极电位介于(1<sup>#</sup>)和(2<sup>#</sup>)的电极电位之间, 这说明  $Fe_3O_4$  膜的局部破裂处的暴露金属与  $Fe_3O_4$  膜之间形成了小阳极大阴极的共轭体系, 两者之间发生了共轭反应, 相互极化, 试样的表现电极电位是(1<sup>#</sup>)和(2<sup>#</sup>)的混合电位(共轭电位).

这种共轭体系如果发生腐蚀, 则按小阳极大阴极的特点进行<sup>[6]</sup>.  $q$  值减小说明腐蚀过程进行, 对大阴极起保护作用.

### 5.2 阳极极化曲线

按扫描速度 0.5 mV/s, 横轴 50 mV/cm, 纵轴 100 mV/cm, = 500 lg(I/ $\mu$ A)记录, 试验数据经处理

后, 在 mV— $\mu$ A 坐标系内, 可得极化曲线如图 4 所示.

充氮条件下的极化曲线与未充氮条件下的极化曲线比较示于图 5.

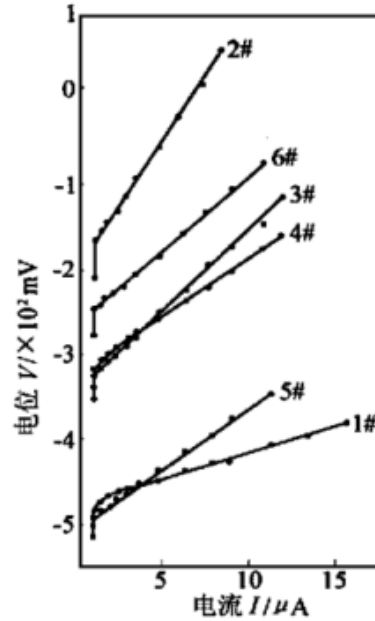


图 4 含氧水中阳极极化曲线

Fig. 4 Positive polarization curves in including oxygen water

在 mV— $\mu$ A 坐标内, 阳极极化曲线近似呈两阶段直线形式. 第一阶段为竖直部分, 无腐蚀电流, 属于试样表现钝化膜稳定存在阶段. 按钝化膜稳定程度排序, 依次为(2<sup>#</sup>)→(6<sup>#</sup>)→(3<sup>#</sup>)→(4<sup>#</sup>)→(5<sup>#</sup>)→(1<sup>#</sup>). 第二阶段反映腐蚀过程进行. 由第一阶段向第二阶段的过渡, 标志着试样表面钝化膜被“击穿”, 腐蚀过程开始进行. 第二阶段的直线斜率  $R_p = \Delta V / \Delta I$  表示极化阻力, 各试样按  $R_p$  的大小依次为  $R_{p2} > R_{p3} > R_{p4} > R_{p1}$ .

$R_{p6}$  在  $R_{p2}$  和  $R_{p4}$  之间, 说明蚀孔表面的氧化皮具有较高的极化阻力, 比管子内壁的  $Fe_3O_4$  膜弱, 但比  $Fe_2O_3$  膜强.  $R_{p5}$  仅比  $R_{p1}$  高, 说明蚀孔中的腐蚀产物不具有保护性, 但这些旧产物的存在, 阻止了新产物的扩散, 因而其极化阻力比裸金属略高.

根据 Fe—H<sub>2</sub>O 系电位 pH 图<sup>[7]</sup> 对照表 3 中的数据, 可知它们均处于氢和氧的平衡电位之间, 正于氢但负于氧. 可见不会出现析氢腐蚀, 如果发生腐蚀则表现为吸氧腐蚀. 其原因应归于介质中含有较多的溶解氧, 溶解氧系锅炉管在工作和停用期间, 大气中的氧溶入水中或在静止的含氧水中

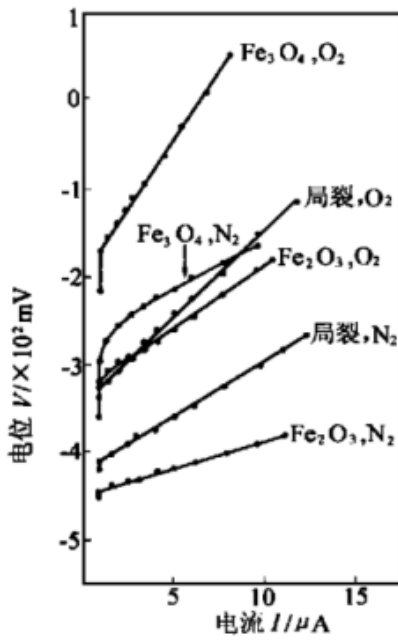


图5 充氮水中阳极极化曲线

Fig. 5 Positive polarization curves in filling nitrogen water

浸泡较长时间,  $Fe_3O_4$  膜被氧化为  $Fe_2O_3$ , 形成含孔隙膜, 构成小阳极大阴极的情况, 均将很快形成孔蚀。蚀孔一旦形成, 便改变了炉管的状态, 在高温运行条件下, 蚀孔中的腐蚀产物起到积垢作用, 很容易引起垢下腐蚀。由于局部导热能力变差, 造成局部温升, 进而引起碱浓缩, 导致碱腐蚀。

## 6 结论

1) 锅炉管在锅炉运行或停用期间由于大气中氧溶入或在静止的含氧水中浸泡较长时间,  $Fe_3O_4$  膜被氧化为  $Fe_2O_3$ , 形成含孔隙的膜, 构成小阳极大阴极, 将产生氧腐蚀很快形成孔蚀。

2) 蚀孔一旦形成, 便改变了炉管状态, 在高温运行条件下, 蚀孔中的腐蚀产物起到积垢作用, 由于局部导热能力变差, 造成局部温升, 进而引起碱浓缩, 导致碱腐蚀。

## 参考文献:

- [1] 李为缪. 钢中非金属夹杂物[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1998.
- [2] 日本钢铁协会编. 简光沂译. 钢材的性能与试验[M]. 上海: 上海科技出版社, 1981
- [3] 黑色冶金标准汇编. 金属材料物理试验方法(下)[M]. 北京: 中国标准出版社, 1993.
- [4] 美国金属学会. 金属手册[M], 北京: 机械工业出版社, 1986.
- [5] 华保定. 金属腐蚀与氧化[M]. 北京: 机械工业出版社, 1976.
- [6] 小若正论. 金属腐蚀破坏与防护技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 1988.
- [7] 朱日彰. 金属腐蚀学[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1989.

[责任编辑: 李玲珠]

(上接第62页)

变换能得出与  $B_1, \dots, B_n$  相应的子句, 谓词函数, 则称 BS 中知识不足. 否则事实 A 经过在 BS 推理证明为否定. 此时由  $B_1, \dots, B_n$  中的谓词 FT 求得一组属性  $AC_1, \dots, AC_m$ , 根据  $AC_i$  以推理中变元替换为限定条件查询 DB, 查询结果经  $\tau^{\circ}, \tau^*$  和式(7)变换得到新子句补充 BS.

## 6 结束语

综上所述, 在 IW 的 KBS 中存在有 DB 和 KB 前提下, 研制 IM 过程中, 特别在 KB 知识不足的时候, 可以利用从关系模型到谓词逻辑模式转换的数学模型实现 DB 对 KB 的补充. DB 在智能网络的 IW 起着两种作用: 一是存储日常的事务处理的数据及作为并进行推理系统的多  $\mu C^{[2]}$  共享的主存储器使用; 二是采用数据转换实现补充

KB 中知识. 该数学模型的研究将对以 DB 为背景的知识获取及数据库系统智能化的实现方法提供了可实现的研究途径. 但仍存在继续研究的课题. 如对于 H 子句、谓词作改规则, 特别是推理查询语言的设计有待于进一步的研究.

## 参考文献:

- [1] BRODIE M I. Proc. Workshop on data abstraction database and conceptual modeling [J]. ACM SIGART Newsletter, 1981, 74: 52-58.
- [2] DATA C J. An introduction to database systems[M]. New York: Addison-Wesley pc, 1982.
- [3] 童颖. 知识工程[M]. 北京: 科学出版社, 1992.
- [4] CODD E F. Extending the database relational model to capture more meanign[J]. ACM TODS, 1989, 4(4): 32-36.

[责任编辑: 李玲珠]

provide feedback signal. The paper built the mathematic model of the system, and designed the torque servo system. The simulation result based on the designed apparatus is consistent with the response of the propeller load.

**Key words:** propeller; torque servo system; dynamical simulation

**PERSPECTIVE OF DEVELOPMENT OF MULTI-BEAM SWATH TECHNIQUES/** ZHAO Hui-bin, XU Xin sheng, WU Ying zi/2001, 22(2); 41—45

Reviews the development process of multi beam bathymetry technique, analyses the factors having effect on the popularization of this technique, and suggests ways to further develop this technique by bringing down cost, simplifying the system and making it miniaturized and multifunctional.

**Key words:** sea floor surveying; multi beam swath bathymetry

**LOCATION PRECISION ANALYSIS OF UNDERWATER ROBOT AUTO TOOLKIT/** YANG Shuang-hua WANG Yi-lun ZHANG Li-xun ZUO Ce CAO Cai-xia/2001, 22(2); 46—50

Suggests an underwater auto-toolkit similar to SCARA robot used for SIWR-II type underwater manipulator with five-freedom controlled by an electro-hydraulic servo-valve, analyses its kinematics and the location precision of the toolkit by perturbation, and points out that the precision of inputs is the main factor of having effect on the toolkit location precision.

**Key words:** underwater robot; auto-toolkit; kinematics; location precision; perturbation

**MODEL-FREE ADAPTIVE CONTROL OF NON-LINEAR SYSTEM BASED ON MÜLLER APPROACH/** HU Zhi qiang/2001, 22(2); 51—54

Presents the model free adaptive control algorithm established for a class of non linear systems by approaching the non-linear discrete time systems based on quadratic interpolation polynomial dynamic nonlinearization using Müller, discusses the convergence of this algorithm, and concludes from simulation results that this algorithm is correct and effective for a class of nonlinear systems to achieve model free adaptive control.

**Key words:** nonlinear discrete-time systems; model-free adaptive control; Müller method

**USE OF DMC ALGORITHM WITH RESTRICTION TO CONTROL ELECTRIC DEHYDRATION SYSTEM/** LIU He, ZOU Ji Gang, LI Tian Shu, LI Wen Xiu, HUANG Shao Bin/2001, 22(2); 55—58

Presents the dynamic matrix predictive control algorithm with restriction to control the system, and discusses the multivariable DMC control algorithm with forward feedback and restriction to control electric dehydration system, and concludes from simulation results that the algorithm is effective for the system control.

**Key words:** electric dehydration system; dynamic matrix control; parameter adjust; restriction

**MODEL OF DATA CONVERSION BETWEEN DATABASE AND KNOWLEDGBASE/** ZHANG Like, ZHANG Jian pei, GUO Lin, HUANG Shao bin/2001, 22(2); 59—62

Presents the mathematical model based on relational database model and a knowledgebase logical pattern model, which offers an efficient research method to make database intelligent and converts database into knowledgebase and studies an induction searching method as well.

**Key words:** intelligent workstation; know ledgebase; induction data conversion

**CAUSE FOR LEAKAGE FROM 200 MW BOILER TUBE/** JIANG Xi-rui, LUO Zhao-hong/2001, 22(2); 63—66

Presents the identification of cause for leakage from 200 MW boiler tube by testing for mechanical property and chemical composition, analysis of metallographical organism and corrosion products and testing for electrode potential and polarization curve of boiler tube material, and points out alkaline corrosion occurs during boiler operation and shutdown when oxygen dissolves into water and  $Fe_3O_4$   $Fe_2O_3$  and corrosion products lead to condensation of alkali at high temperature.

**Key words:** point corrosion; electrode potential; polarization; boiler; power plant

**ELECTROCHEMICAL PERFORMANCE OF STABLE  $\alpha-Ni(OH)_2$ /** ZHANG Bao hong, SUN Wei, CONG Wen bo, WU Dan/2001, 22(2); 67—70

In order to obtain stable  $\alpha-Ni(OH)_2$  with high