尖峰加热器失效原因分析

寿林 赵枫

北京 100041 北京石景山发电总厂

摘要 石景山热电厂 3 号机尖峰加热器(以下简称尖加)为瑞士 ABB 公司(原 BBC 公司)制造。管 芯果用 X10CrNiTil89(相当于中国 0Crl8Nil1Ti),Φ22×0.8mm 有缝管。该加热器使用 4 年后因突发大面积泄漏而报废,造成巨大经济损失,并险些影响北京市西部地区 97 年度冬季供热。事故发生后,通过对设备状况、运行工况、热力系统等多方面的调查,并对管材理化指标、损伤宏观特征、裂纹形态、管壁沉积物等方面进行分析,认为尖加管芯上的主要缺陷为应力腐蚀裂纹、点蚀和缝隙腐蚀,其损伤机理是应力腐蚀,失效的主要原因是选材不当。另外,热网系统存在着促进应力腐蚀发生的条件,水质未达到设计标准均是促进失效的重要因素。漏汽促使 3 号机 2 号尖加提前损坏。

关键词 应力腐蚀 奥氏体不锈钢 双相不锈钢 加热器

一 设备概况

热网加热器是城市供热的重要部件之一,它使热电厂的蒸汽热能转换为热网循环水的 热能。石景山热电厂是向北京市西区供热的主要热源,因此,热网加热器能否长期安全运 行是关系到向北京市稳定供热的重要因素之一。

自 92 年冬季石景山热电厂正式向北京市供热以来,共有 8 台热网加热器先后投入运行。至 96 年春季供热期结束时,这些加热器运行基本正常。但 96 年冬季发现 3 号机 2 号尖加泄漏量急速增加,至 96 年底被迫退出运行。随后,在 97 年 3 月供热期即将结束之前,又发现 3 号机 1 号尖加泄漏严重,提前退出运行。经检查,两台尖加管芯全部因泄漏严重而报废。为此,对已报废的尖加进行解体后的失效分析,并对其它在役热网加热器进行了探伤检查,目的在于找出失效原因,防患于未然。

石景山热电厂 8 台热网加热器均为瑞士 ABB 公司 (原 BBC 公司)制造。其中四台加

热器为基本加热器(以下简称基加), 另外四台加热器为尖加。这些加热器管 芯采用Φ22×0.8mm 有缝管制造,基加 和 3 号机的两台尖加采用 X10CrNiTi189 钢、另外 2 台尖加采用 X2CrNiMoN2253 钢(相当于中国 00Cr22Ni5Mo3N 钢)。 设计运行参数:蒸汽温度 245℃(基加) / 360℃(尖加),入口水温 70℃(基加)/120℃(尖加),出口水温 120℃ (基加)/150℃(尖加)¹¹;循环水 pH 值 8.5~10.0,硬度<0.25mmol/1,氯化 物<50mg/l(ppm),折合氯离子<30mg/l



图 1 U型管位于支撑板处的爆口形貌

(ppm), 溶氧 $<100 \mu g/l^2$]。至 97 年春季供热结束,基加约使用 $1.13\sim1.21$ 万小时,报废的尖加约使用 $0.69\sim0.79$ 万小时。

在 5 个供热期中,热网水质一直没能全部达到质量标准,除 pH 值基本合格外,主要问题为:水中氯离子、硬度有不同程度超标。另外,3 号机在 96 年 9 月检修时,曾因进汽门位置有误造成向2 号尖加内漏汽约一个月。因此需要探讨漏汽对尖加泄漏的影响。

一 宏观检查结果

尖加发生大面积泄漏后,对 3 号机尖加和基加管芯进行了涡流探伤抽查。由于这种大型卧式热网加热器在华北电网内属首批使用,加之国内对于在役不锈钢管还没有制定探伤 判废标准,所以这次涡流探伤带有探索性质。全部涡流探伤工作在石景山发电总厂配合下由华北电科院金属所完成。探伤结果表明,已发生大面积泄漏的 3 号机的两台尖加,仅在直管段, $>\Phi$ 1 当量缺陷的管段约占 38~61%;未发现明显泄漏的四台基加, $>\Phi$ 1 当量缺陷的管段也已有 1.4~6.3%。

由上述涡流探伤结果可知,已探伤的 6 台热网加热器都存在着不同程度的缺陷,除 3 号机的两台尖加缺陷严重,现已报废外,其它 4 台基加的缺陷数量已不容忽视。

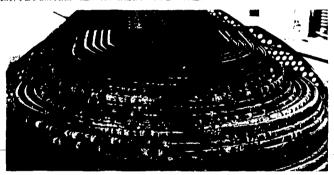


图 2 切去 2 至 5 层 U 型管后看到的泄漏情况

对已报废的管芯进行宏观检查,主要缺陷有:

U 型管中部有明显的泄漏,第 10 排和第 28 排 U 型管在中部支撑板处各有一爆口,见图 1。周围管段上有明显的灰白色水垢。

U 型管及直管段上有腐蚀渗漏现象, 见图 2、3。

直管段上有大量的腐蚀斑和点蚀,其范围从进水侧到出水侧均有,只是程度不同。

由于尖加的管段数量太多,无法全部解剖进行调查。目前仅解剖了部分管段调查主要 缺陷,总体印象为:

- (1) 缺陷分布面极广,管芯上部较多,直管段出水侧的缺陷多于进水侧。缺陷最多的部位在 U 型管处,其次为第9~11 级隔板处的直管段。
 - (2) 主要缺陷为爆管、裂纹、渗漏、点蚀和腐蚀斑等。

(3) 一些缺陷的位置与形状具有特殊性。

- ●两个爆口均发生在弯管中性线处,而不是在弯管的外弧侧。
- 直管段上的裂纹以环向、斜向和树枝状为主,而内压管段破裂时最易产生的轴向裂纹在此很少发现。
- ●损伤最严重的部位不在蒸汽温度最高的进汽口附近和最外层管段上,而是在远离进汽口处的 2~5 层 U 型管下面。

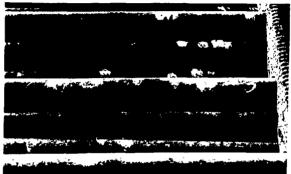


图 3 直管段上的腐蚀 渗漏现象

基于上述情况,对取下的有缺陷管段又做了进一步的宏观和低倍分析,试验结果表明,一些缺陷是从内壁起源,向外壁扩展,但大部分缺陷是由外壁起源,向内扩展。部分点蚀缺陷经热酸浸蚀后看出已有裂纹产生。白色水垢下有树枝状裂纹,具有应力腐蚀特征,见图 4。 爆口起源于弯管中性线处,对弯管而言,该部位工作应力远低于外弧中心线。但由于该处与支撑板接触紧密,因而产生了缝隙腐蚀。在图 5 中可以消晰地看出



4 用 1:1 盐酸水溶液热蚀后的 外壁裂纹形貌 2.5×

弯管中性线与支撑板接触的部位产生了明显的局部腐蚀,具有缝隙腐蚀特征。

由上述宏观和低倍分析结果可以看出, 缺陷主要是应力腐蚀裂纹、点蚀和缝隙腐蚀, 这三种缺陷也可统称为应力腐蚀损伤。



图 5 U 型管中性线处的爆口, 具有缝隙腐蚀特征

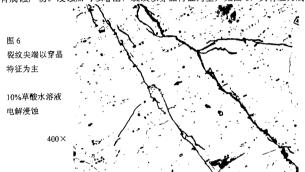
1.2×

三 试验结果

对尖加管芯取样进行化学成分分析和常温机械性能试验,均在技术标准范围之内。

低倍观察管材横截面组织,很多横截面中部具有明显的带状组织,靠近内外壁附近的晶粒较粗大。高倍下观察,基体组织为奥氏体组织,有较多颗粒状碳化物,大部分在晶内分布。钢中有较多 TiN 夹杂物,未见明显的游离铁素体和碳化物在晶界聚集现象。这表明该钢最终热处理状态较正常,但冶炼时加钛工艺不理想,有相当一部分钛没能和碳结合,起固碳作用,而是与氦结合,生成了对钢材性能有害的 TiN 夹杂物。同时由于碳没和钛生成碳化物,只能与铬生成碳化物,消耗了固溶体中的铬,对钢的耐蚀性能起到不良影响。

取有裂纹的管段沿横截面切开,观察裂纹形态。裂纹末端较尖,呈树枝状,一些裂纹内有腐蚀产物。浸蚀后可以看出,裂纹以穿晶特征为主,见图 6,具有应力腐蚀特征。



用扫描电镜观察裂纹形态,在较早开裂的断口上有明显的泥状花样,这是表面的腐蚀产物不规则开裂所致。在腐蚀产物较少的断口上,可看出脆性断裂特征。将断口清洗后再次用扫描电镜观察,可看到明显的台阶、扇形花样和穿晶脆断,见图 7。这些断口特征均是应力腐蚀开裂时所常见的。

用能谱仪对裂纹、断口等处的微区成分进行半定量分析,以了解环境影响因素。断口上有较高的氯,可达2%左右,说明氯在裂纹处积聚,引起了应力腐蚀升裂。此外,

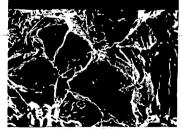


图 7 断口上的穿晶脆断花样

还含有较多的钠、钙、镁等元素。这些都是低品质水中常见的杂质元素。选取一个有周向 水流痕迹的管样.沿管子轴向测定氯元素分布情况,可以看出,氯含量高的区域正在水流 中心。也就是说,在管外有水流的地方就是氯元素易于积聚的地方。这是一个促进产生周 向应力腐蚀裂纹的重要因素。

选取有代表性的管段进行残余应力测试, 测试方法为 X 光衍射法。测试结果表明,

残余应力在-178 至 88MPa 之间,经 850℃, 1 小时高温退火后测试, 为-104 至 3MPa。由此可知,管材的应力状态是较好的。虽然管材经历了安装、运行等过程, 但在大部分位置仍保持着压应力状态。经退火后的残余应力未发生显著变化,说明管材现有的残余应力不大, 不足以由此引起大量应力腐蚀开裂。

尖加管芯抽出来后,看到管子外表面有一层深红色的氧化铁沉积物,一些渗漏处积有 较多的灰白色水垢。管子内部有一层均匀、较厚、较松散的以氧化铁为主的沉积物。对这 些沉积物进行分析,有助于了解环境介质在管芯失效过程中所起的作用。为此,进行了化 学成分和物相组成分析。

由于不锈钢管内外表面可取的样品极少,且具有明显的氧化铁性质,所以仅做了氯离子含量。为便于对比分析,还在3号机1号尖加进汽弯头内和3号炉汽包内取出氧化铁样品做氯离子含量,分析结果见表1。

表 1 石热 3 号机不同部位氧化铁沉积物中的氯离子含量(酸溶法测定)

部 位	管子内壁	管子外壁	进汽弯头	汽包内壁
氯离子 ppm	950	830	540	290

从分析结果可知,由于管内外均沉积了氧化铁,所以使氯离子在此富集。从分析结果 看,管外壁略高于管内壁,但考虑到管壁内外沉积物的形态和厚度不同,可能要影响到氯

离子含量,所以可视为管子内外壁的氯离子含量是接近的,没有明显的差异。汽包内壁氧化铁沉积物中含有较高的氯离子,表明即使是纯净度较好的锅炉水,由于微量氯与其它元素的化学反应以及浓缩效应,也会使沉积物中氯离子含量剧增。进汽弯头处的氧化铁中所含氯离子比汽包内壁氧化铁中的氯离子高,除了蒸汽内极微量的氯离子长期在此积聚外,还由于尖加内部泄漏后,循环水向上蒸发所致。

对取自管子外表面的灰白色水垢进行了物相组成分析。由于水垢的物质结构极为复杂,限于样品的数量,无法做得很详尽,所以仅做了主要部分。现将分析结果综述于表 2。

物相结构或元素名称 含量 wt% (Ca, Mg)CO₃ 64.7 Mg(OH) 15.7 SiO₂ 11.65 Fe₂O₃, Fe₃O₄, FeOOH <4 MgCO₂ ~2 Al₂O₃ 0.725 粘土矿物 <2 S 0.35 C1-0.18 总 量 ~100

表 2 尖加管子表面水垢的主要物相组成[©]

由上述分析结果得知,水垢中的主要物相(Ca, Mg) CO_3 和 Mg(OH) $_2$ 一般存在于生水中,不可能来自汽轮机蒸汽。而 SiO_2 , Al_2O_3 和粘土矿物,更是生水中常见的杂质。同时水垢中还含有大量氯离子。据此结果可以证明,水垢是由管内的热网循环水渗出沉淀生成的。

四 综合分析

在尖加失效原因分析工作中,首先考虑的是所用管材是否合乎设计标准。为此,对有 缺陷和无缺陷的管材抽样进行化学成分、常温机械性能、显微组织和残余应力等项检验和

^⑤ 另有少许可能存在的盐类。Cl 应存在于盐类中。

测试。结果表明,管材的化学成分和常温机械性能基本符合技术标准。残余应力状态大部分区域是较好的,处于压应力状态,对抵抗应力腐蚀有利。但管材的显微组织不理想,有较多 TiN 夹杂和颗粒状碳化物。同时,沿横截面还有明显的带状组织,说明钢材的冶金工艺存在一些问题。晶界上没有明显的碳化物积聚,表明最终热处理状态较正常。综合分析上述结果,认为管材的总体性能基本达到技术标准要求,但不是质地优良。

宏观分析结果表明,两台尖加管芯上均有大量缺陷,从三维立体方向比较缺陷数量,沿轴向观察,后部 U 型管最多,其次是第 9~11 级隔板附近的直管段。其它直管段上也有多处缺陷,但沿长度方向无明显规律。沿高度方向观察,上部缺陷明显多于下部。沿径向观察,出水侧多于进水侧。这些缺陷从宏观上看,主要是应力腐蚀裂纹、点蚀和缝隙腐蚀。

微观分析和能谱半定量成分分析证明了所发生的损伤确是应力腐蚀损伤, 裂纹及断口 均具有较典型的应力腐蚀特征。因此, 从宏观和微观分析的结果可以得出结论: 尖加管芯 失效的机理是应力腐蚀损伤。

应力腐蚀损伤是一种环境因素引起的破断损伤。对于石热电厂的热网加热器而言,以 下几个因素能够促成或促进应力腐蚀损伤的发生。

❖热交换系统

由于热网系统中存在着:某些二级换热站压力>热网循环水压力>蒸汽压力,所以一旦发生泄漏,必有二级换热站污染循环水系统,循环水系统污染蒸汽系统的问题。而且对于这一庞大的城市供热系统,要保证一点儿都不泄漏,目前还是非常困难的。

对于热网加热器而言,水质的污染就意味着增加应力腐蚀发生的几率或加快应力腐蚀 发生的速度。所以现有的热网系统由于设计、运行和维护等方面的问题,本身就存在着促 成热网加热器管芯发生应力腐蚀的条件。因此,只能从现有条件出发,加强热网的运行管 理和维护,将热网系统促成加热器管芯发生应力腐蚀的条件减到量小。

❖水质

由于热网系统水污染的问题,循环水中的氯离子和硬度均比补充水高得多。水的硬度 偏高,易使管壁结垢或产生沉积物。它将带来两个严重后果:一是使氯离子在沉积物上富 集:二是降低热传导效率,使管壁温度升高。这两个后果都是促成应力腐蚀发生的重要因 素。这一点,从在管芯上取的水垢和氧化铁沉积物的物相组成分折中也能得到证实;水垢 中的主要成分是碳酸盐及杂质,它主要是由污染了的热网循环水生成的。管壁内外氧化铁 沉积物中有很高的氯富集,也说明了水污染带来的严重后果。

水质的另一个问题是含氧量难以控制。由于热网循环水系统夏季与外界相通,所以供热前所灌的水会含有较高的氧,其饱和值约 8mg/l,远高于设计标准 (100 μg/l) 几十倍。在供热过程中,水中的含氧量逐渐降至约 10~20 μg/l,可见大量的氧与设备发生了反应。据资料介绍,奥氏体不锈钢在低浓度氯离了溶液中,微量氧就能促使应力腐蚀开裂。试验表明,如果溶液中不含氧或氧化剂,氯离子浓度即使高达 1000ppm 也不发生应力腐蚀破裂:如果含有几个 ppm 的氧,即使氯离子只有十几个 ppm,也会发生应力腐蚀破裂的。同样,溶解氧或其它氧化剂也是导致点蚀的原动力。不锈钢本是在氧化性环境下能充分发挥耐蚀性的材料,然而在含氯水溶液条件下使用,溶解氧量越多越易引起点蚀的。因此,奥氏体不锈钢在高温水中使用,溶解氧对应力腐蚀及点蚀均起着重要的促进作用。

就目前的水质情况而言,完全具备 18-8 型奥氏体不锈钢发生应力腐蚀的环境条件。 ❖漏汽

由于检修工作失误, 曾使 3 号机 2 号尖加在 96 年秋季供热前因截门位置错发生漏汽,时间长达近一个月之久。它对尖加的损伤可以从以下几个方面考虑;

蒸汽对 18-8 型奥氏体不锈钢的作用 蒸汽温度约 360℃。在这个温度之下,对于 18-8 型奥氏体不锈钢而言,应不会产生任何影响。18-8 型奥氏体不锈钢作为锅炉管子可长期在 700℃工作,在 400℃以下不存在组织性能变化等问题。至于敏化问题,一是 400℃低于敏化温度(资料介绍约为 450~800℃),二是经显微组织检验,管材没有处于敏化状态,裂纹形态也不是沿晶开裂。所以不存在由于敏化而产生晶间腐蚀失效的可能性。

<u>蒸汽对尖加的作用</u> 漏汽过程中,由于管芯内没有通水,在一定汽流条件下,易引起管芯振动,造成疲劳损伤(含腐蚀疲劳)。现场调查表明,易发生疲劳的部位——隔板附近没有发现裂纹等损伤特征。而有缺陷的地方又不具备发生疲劳损伤的条件。从另一方面考虑,漏汽的汽流不会很大,它在尖加内应是较均匀的分布,所以尖加内各处的温差不可能很大,亦不会产生过大的温差应力。所以漏汽对尖加设备而言,不会造成致命的损伤。

<u>蒸汽对应力腐蚀的作用</u>如果管材是完好的,表面又没有富集着氯离子的沉积物,那么在电厂的蒸汽作用下,不可能在短期内发生应力腐蚀。但是,如果应力腐蚀已经存在,蒸汽将要对应力腐蚀起促进作用。它主要表现在以下几个方面:首先,蒸汽使管芯温度升高,这将促使应力腐蚀明显加速。其次,汽流产生的振动和温差应力等较弱的应力源叠加在原应力腐蚀区域内,也可促使应力腐蚀加速。第三,据资料介绍,在同等条件下,汽态比液态更易促进应力腐蚀过程^[5]。

根据上述分析,漏汽主要是对已有的应力腐蚀,包括点蚀等,起到了促进作用,而不会对 18-8 型奥氏体不锈钢管材和尖加设备本身起到产生损伤的作用。3 号机 1 号尖加的报废及四台基加的探伤结果也从另一个方面证明了这个观点。

由前面的分析讨论得知,热网系统已对石热热网加热器构成了产生应力腐蚀的环境条件。因此有必要分析一下不锈钢抗应力腐蚀、点蚀和缝隙腐蚀的能力[6-12]。

18-8 型奧氏体不锈钢的抗氧化能力是很强的,但对一些特定的介质却极为敏感,如氯离子、氢氧化物及硫化氢水溶液等。文献中提出了材料在含氧高氯离子水溶液中安全使用温度极限的概念^[13],见表 3。

安全使用温度 ℃	
60	
60	
150	
175	
175~200	
200~250	

表 3 材料在含氧高氯离子水溶液中的安全使用温度

在另一文献中,根据国内外研究和实际应用结果,对防止应力腐蚀选材提出了更详细的要求^[4]、现摘录有关部分列入表 4。

表 4 在含低浓度氯离子水溶液中,为防止应力腐蚀可选择的材料

介质温度	浓缩或富集条件	可考虑选择的不锈钢类型
≤60°C	无	普通 18-8、18-12-2 奥氏体不锈钢,Cri8Mo2 铁素体不锈钢,18-5-Mo 等双相不锈钢
≤60°C	有	Cr18Mo2 等铁素体不锈钢,18-5-Mo 等双相不锈钢
60~200℃	有	Cr18Mo2, Cr26Mo1 等铁素体不锈钢, 18-5、22-5 和 25-5 型双相不锈钢, 含 Mo 不锈钢, 高 Cr、Mo、Ni 不锈钢, 如 Cr20Ni25Mo4.5Cu

由上面的试验分析和文献综述可知,对于石热热网加热器的材质,选用 OCrl8NillTi 钢是难以长期抵抗应力腐蚀和点蚀等损伤的。从使用性能和经济角度综合考虑,选用 00Cr22NiSMo3N 钢是比较合理的。

五 结论

经过宏观检查、微观分析和相关测试,并对所得结果进行了综合分析,得出以下结论:

- (1) 经过化学成分、常温机械性能、显微组织和残余应力等项检验和测试,尖加所用管材基本符合设计钢号 X10CrNiTi189 技术标准,但不是质地优良。
- (2) 损伤以由外向内为主,其主要原因是管段外表面(尤其是管子上部)沉积物中氯离子浓度与管内沉积物中氯离子浓度相近或略高,而管外壁温度高于内壁。此外,在同等条件下,汽相状态下比液相更易发生应力腐蚀。

限于尖加结构和损伤方式,无法确定第一个泄漏点。估计起源于应力腐蚀或点蚀,也可能起源于冶金或焊接缺陷。然而无论何种原因造成泄漏,由于污染问题,均会进一步促进应力腐蚀(点蚀、缝隙腐蚀)扩展,形成恶性循环。

- (3) 经解剖分析,认为 3 号机 2 号尖加管芯上的主要缺陷为应力腐蚀裂纹、点蚀和缝隙腐蚀。其损伤机理为应力腐蚀。
 - (4) 造成石热热网加热器应力腐蚀损伤的原因和促进因素如下:
 - <u>选材不当</u> 根据文献介绍,0Cr18Ni11Ti 钢在含有低氯离子浓度的工业水中使用,其介质温度高于 60℃就不够安全,而石热的热网加热器的介质温度要达到 120~150℃。所以产生应力腐蚀的主要原因是所选材料在现有工况条件下使用,其抗应力腐蚀的能力不足。
 - <u>热网汽水系统存在着促进应力腐蚀发生的条件</u> 如前所述,由于某些二级换热站压力>热网循环水压力>蒸汽压力,所以一旦发生泄漏,极易使低品质水污染热网加热器。这是促使应力腐蚀发生和扩展的一个重要因素。
 - 水质未达到设计标准 供热期循环水质一直不能全部达到设计要求。从尖加缺陷看,对管芯损伤危害最大的是氯离子、水质硬度和含氧量。氯离子是奥氏体不锈钢发生应力腐蚀的首要环境因素。而硬度高使管内沉积物增多,管壁温度上升,并使氯离子在沉积物中富集。含氧量高促进应力腐蚀发生。这些是石热热网加热器损伤的另一个促进因素。
 - <u>漏汽促使 3 号机 2 号尖加提前损坏</u> 石热 3 号机 2 号尖加的漏汽事故,虽然没

有造成管芯本身的材质损坏和尖加设备本身的损坏,却促进了已经孕育、发生 着的应力腐蚀的进一步发展。所以漏汽也是尖加热器损伤的一个促进因素。

(5) 根据前面的讨论可知, 石热 3 号机尖加的损坏不是一个偶然事件, 而是石热热网加热器中已经普遍存在的问题了。由于各加热器的运行参数、制造质量等不完全相同, 所以最终损坏的时间也不会相同。这一点从涡流探伤检查结果也能反映出来。

六 致谢

在事故分析工作中,钢研总院吴玖教授给予了很多指导。矿冶研究总院、大唐高井电厂金属室、钢研总院、北京科技大学和有色总院协助进行了部分试验,在此表示感谢!

参考文献

- [1] BBC 公司说明书: P6101, 6102, 6201, 6202。
- [2] BBC 公司说明书: P4101。
- [31 薛锦:《应力腐蚀与环境氡脆》,西安交大出版社,1991年、P14。
- [4] 须永寿夫(日) 著,耿文范泽:《不锈钢的损坏及其防护——典型实例》,机械工业出版社。1981年、 P29-39。
- [5] 同[3], P174~179。
- [6] 陆世英等:《不锈钢应力腐蚀事故分析与耐应力腐蚀不锈钢》,原子能出版社,1985年,P1~3。
- [7] 肖纪美:《应力作用下的金属腐蚀》, 化学工业出版社, 1990年, P1~3。
- [8] 同[3], PI~14。
- [9] 林师焱等:《石油加工腐蚀及耐蚀钢》,冶金工业出版社,1991年、P32。
- [10] 魏振宇, 吴玖主编: 《双相不锈钢论文集》, 钢铁研究总院, 1992年, P248。
- [11] P. Kangas and J. M. Nicholls: Materisls and Corrosion, Vol. 46(1995), P354~365.
- [12] 陆世英等:《不锈钢》,原子能出版社,1995年、P567。
- [13] 同[7], P164~167。
- [14] 同[12], P577。