

苯酚生产装置的 316L 不锈钢塔开裂失效分析

熊金平¹, 左 禹¹, 郭 超¹, 赵景茂¹, 胡定铸²

1. 北京化工大学 材料科学与工程学院, 北京 100029; 2. 空军雷达学院, 武汉 430012

摘要:对开裂失效的苯酚生产装置 316L 不锈钢塔塔身与塔板进行了外观检查, 金相显微镜和扫描电子显微镜 (SEM) 观察了腐蚀开裂断口的形貌; X 射线衍射技术和 SEM 分析了断口表面腐蚀产物的组成. 结果表明, 开裂失效的原因是氯离子导致的应力腐蚀开裂.

关键词:不锈钢; 苯酚生产装置; 失效分析

中图分类号: TG172.9 **文献标识码:** A **文章编号:** 1002-6495(2005)05-0363-03

FAILURE ANALYSIS FOR CRACK OF STAINLESS STEEL TOWER ON PHENOL EQUIPMENT

XIONG Jin-ping¹, ZUO Yu¹, GUO Chao¹, ZHAO Jing-mao¹, HU Ding-zhu²

1. School of Materials Science and Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029;

2. Radar Institute of Air Force, Wuhan 430012

ABSTRACT: The appearance of failed stainless steel tower was examined by naked eye. The morphology of fracture on stainless steel was observed by optical-microscope and SEM. With help of x-ray spectrum and SEM, the element contents of the corrosion products on the fracture of the failed stainless steel were analyzed. The results indicted that the failure of stainless steel tower was attributed to SCC induced by Cl⁻.

KEY WORDS: stainless steel; phenol equipment; failure analysis

某厂苯酚生产装置反应塔的塔身与塔板均为奥氏体 316L 不锈钢, 塔壁厚 12 mm, 塔板厚 2.3 mm. 塔内工作介质主要是苯酚, 并含有少量的水, 其平均含量大约为 10mass%, 其他杂质含量甚微. 工作介质的 pH 值在 4~5, 正常操作温度从塔底到塔顶逐渐降低, 塔底温度大约在 200℃~220℃, 塔顶温度大约在 90℃~100℃; 在腐蚀最为严重的中间部位, 温度大约在 120℃~125℃ 范围. 介质抽样分析结果表明: 在腐蚀最为严重的中间部位, 介质中气液两相共存, 水在两相中的含量大约在 40%~65%, 苯酚则在 20%~35%; 塔底部水含量接近零, 几乎没有腐蚀产生. 2003 年 7 月检修时发现, 塔内壁及塔板都出现大量裂纹, 特别是塔中部在液位附近的约几十厘米长的一段裂纹特别严重. 为了找出其开裂失效的原因, 提出相应的防护措施, 对开裂失效的 316L 不锈钢塔塔身与塔板进行了失效分析.

1 宏观分析

表面检查. 通过肉眼观察失效的 316L 不锈钢踏板, 可以

观察到所有塔板上都存在着大量的裂纹. 图 1 是塔板表面的裂纹形态, 表面裂纹密度非常大, 裂纹围绕塔板的冲压成型部位呈规律性排列, 表明裂纹的形成与冲压加工导致的塔板内部残余应力有关. 从图 1a 中清晰可见裂纹的开裂和扩展与加工应力方向间的关系, 特别是图 1b 表明, 裂纹围绕钢板上的一个冲压圆孔呈环状分布, 可以定性地认为裂纹走向垂直于钢板在冲压成型过程中的最大拉应力方向, 因此残余拉伸应力在裂纹形成过程中起了关键作用. 裂纹周边区域发生明显的腐蚀变色, 未产生裂纹的塔板表面其他部分则基本保持原有的本色.

宏观分析可见, 塔板上的裂纹有些已经穿透整个塔板, 塔板已经完全脆化. 图 2 是塔板上的一处穿透性裂纹的宏观形貌, 裂纹断面较为光亮, 呈现解理型断口的宏观特征, 断口表面的腐蚀很轻微.

焊接及其作用. 由于焊接过程中的热应力、组织转变应力和拘束应力的共同影响, 在焊缝附近区域基材中的最大拉伸应力垂直于焊缝的伸展方向^[4], 因此, 图 3 中的裂纹也垂直于拉应力方向, 即焊缝附近区域的残余拉应力导致了裂纹的形成.

图 3a 显示了焊缝附近的裂纹形态, 围绕图中环状焊缝形成了许多同心圆形状的裂纹. 图 3b 显示, 在钢板的两个焊

收稿日期: 2004-03-11 初稿; 2004-05-28 修改稿

作者简介: 熊金平 (1963-), 男, 博士后, 副教授, 主要从事金属的腐蚀与防护研究及材料的环境行为与失效分析.

Tel: 010-64434908 E-mail: xiongjp@mail.buct.edu.cn

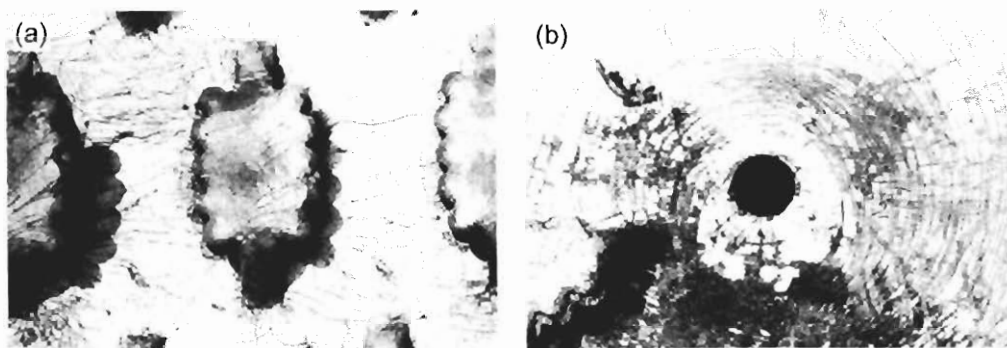


Fig. 1 Micro-photo of cracks of tower tray, $\times 10$

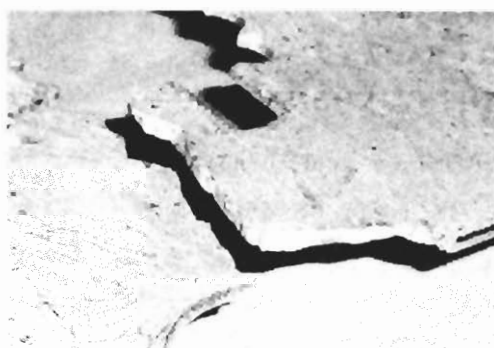


Fig. 2 Micro-photo of trans-crack on tower tray

接部位附近,开裂以及相关的腐蚀最为严重,其他区域相对较轻,这表明焊接导致的残余内应力和显微组织变化对塔板的开裂和腐蚀有显著影响.

2 金相分析

金相显微镜分析.图 4a 是塔板裂纹的金相照片,可以看到一条粗大的穿透裂纹,以及多条尚未穿透塔板的裂纹,同时可看到,裂纹在塔板的两面都可能产生.图 4b 显示了一条裂纹的尖端部位形态,裂纹呈树枝状,在主裂纹上既产生了较长的二次裂纹,也有很多较短的二次裂纹,从裂纹走向来看,裂纹为穿晶型,裂纹的整体形态与奥氏体不锈钢在氯离子介质中发生应力腐蚀开裂的形态一致.



Fig. 3 Micro-photo of cracks nearby the weld, $\times 12$

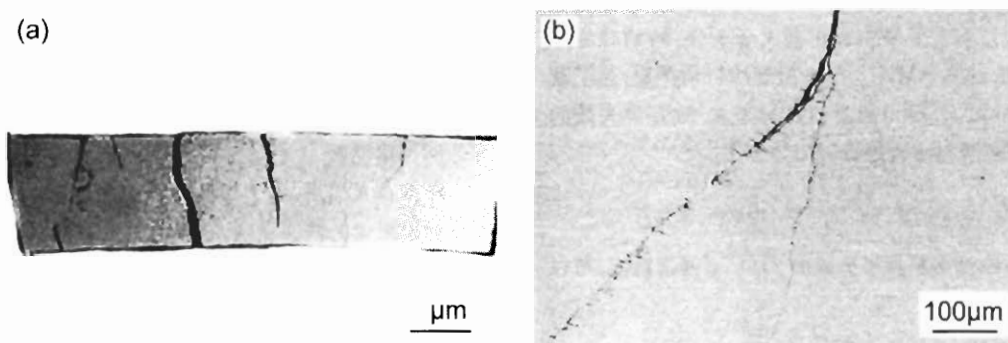


Fig. 4 Metallographic-photo of crack of tower tray

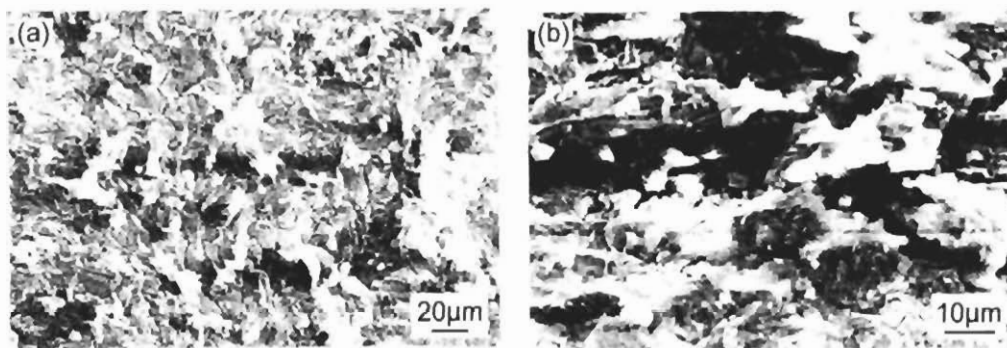


Fig. 5 SEM of fracture of a crack on tower tray

Table 1 断口表面腐蚀产物成分(at, %)

元素	O	S	Cr	Fe
I	49.63	18.24	28.40	3.74
II		35.67	56.68	7.66

扫描电镜分析. 图 5 为扫描电镜对裂纹断口的分析结果. 图 5a 显示了断口表面的“河流”状花样, 为穿晶开裂的特征, 断口上可以清晰地看到解理面及解理台阶, 同时也可以看到有腐蚀产物存在. 这种断口形态是奥氏体不锈钢穿晶应力腐蚀开裂的典型特征, 特别是氯离子导致的奥氏体不锈钢穿晶应力腐蚀开裂断口, 基本上都具有这种特征. 由图 5b 可以看到许多二次裂纹, 这与金相照片的观察一致, 同时也看到腐蚀产物, 部分腐蚀产物呈疏松状并有裂纹存在, 这种形态也是应力腐蚀开裂断口的典型特征.

3 腐蚀产物分析

用能谱仪分析了两个不同断口表面腐蚀产物的成分, 其中的一个主要针对裂纹中尾部的断口表面 (I) 腐蚀产物, 而另一个则针对靠近裂纹尖端的断口表面 (II) 腐蚀产物, 这两种腐蚀产物中都检测到了较高 S 含量, 分析结果示于表 1 中. 对裂纹尾部的断口表面腐蚀产物来说, 腐蚀产物中含有较高的 Al, 同时有 O、K、Fe、S、Cr、Ca、Si 等元素存在, 并且明显分析到 Cl 的存在. 不锈钢中不含铝, 铝应当来源与夹杂物, 其他几种元素则是腐蚀产物的常见组成部分. 对裂纹尖端的断口表面腐蚀产物来说, 腐蚀产物中主要含 Fe 和 Cr, 其中 Cr 含量明显高于不锈钢的基体成分, 另外有少量 Ni、O、S、Si、K、Ca 等元素存在, 也有少量的 Cl, 这是一种富 Cr 的腐蚀产物.

4 失效分析

奥氏体不锈钢发生氯离子导致的应力腐蚀开裂的敏感温度区间一般是 70℃ 到 300℃, 在室温下很少会发生应力腐蚀, 而温度越高, 通常应力腐蚀敏感性越大. 苯酚生产装置的 316L 不锈钢塔应力腐蚀最为严重中间部位的工作温度约为

120℃, 正处于容易发生应力腐蚀开裂的温度区间. 而塔板经过冲压成型, 其中保留了显著的残余内应力, 塔壁材料在加工成型、焊接等过程中也会留有残余应力, 这些内应力已足以诱发材料的应力腐蚀开裂, 形成的裂纹亦与最大残余拉伸应力的方向垂直. 尽管在塔内介质中氯离子含量很低, 但大量的实践中发生的不锈钢氯化物应力腐蚀开裂案例表明, 如果其他条件得到满足, 奥氏体不锈钢在氯离子含量很低的介质中也往往会发生应力腐蚀开裂, 氯离子很可能通过沸腾、冷凝等方式在某些局部浓缩富集, 从而满足开裂所需的浓度. 另外根据上面的金相、断口观察和腐蚀产物分析的结果, 316L 不锈钢塔塔板裂纹的金相照片和断口的形貌特征都与奥氏体不锈钢在氯化物介质中发生应力腐蚀开裂时的断口特征一致, 在部分断口样品表面也检测到了 Cl 的存在. 因此, 苯酚生产装置的 316L 不锈钢塔塔板以及塔身的裂纹, 是氯离子导致的应力腐蚀开裂.

5 结语

苯酚生产装置的 316L 不锈钢塔塔板以及塔身的裂纹, 是氯离子导致的应力腐蚀开裂. 其中应力来源于塔身与塔板加工成型过程中所产生的残余内应力; 氯离子的高浓度是因介质中微量氯离子通过沸腾、冷凝等方式在某些局部浓缩富集所致. 此外, 介质的工作温度也是导致材料发生应力腐蚀开裂的敏感温度区.

预防措施. 塔身焊接、塔板焊后和加工成型后应进行回火处理, 以降低材料的残余应力; 使用去离子水, 以避免氯离子的浓集.

参考文献:

- [1]左景伊. 应力腐蚀开裂[M]. 北京: 科学出版社, 1985. 65.
- [2]熊金平, 左禹, 田梅. 二制氢装置水分离器 V-110 入口法兰及三通失效分析[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2000, 12(1): 54.
- [3]熊金平, 左禹, 胡定铸. 重油加氢装置脱硫系统再生踏顶空冷器出口管束腐蚀穿孔原因分析[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2002, 14(3): 178.
- [4]D. 拉达伊著, 熊第京, 张晓春, 曹爽, 等译. 焊接热效应[M]. 北京: 机械工业出版社, 1997. 12.