

# 冷凝器列管腐蚀失效分析

王向东, 高令远, 江社明, 陈小平

钢铁研究总院, 北京 100081

**摘要:**运用金相显微镜、X-射线衍射、扫描电镜和俄歇电子能谱分析仪对冷凝器列管腐蚀部位的腐蚀形貌、腐蚀产物进行分析, 同时结合冷凝器列管的服役环境介质, 所处应力状态和制做结构特点的分析, 认为由于板管处的间隙造成氯离子的浓缩从而使冷凝器列管发生缝隙腐蚀, 在应力作用下, 裂纹从管外侧向内侧扩展造成泄漏, 使材料发生应力腐蚀破裂。

**关键词:**冷凝器; 失效分析; 应力腐蚀

**中图分类号:** TG172.9    **文献标识码:** A    **文章编号:** 1002-6495(2004)04-0263-03

202-C 冷凝器为 48 万吨尿素装置中的冷凝器之一, 它为直立式. 冷凝器直径 2000 mm, 内装有直径 25 mm, 厚 2.5 mm, 长 12000 mm 的列管 2500 根. 各列管用上、下两管板固定其位, 列管与管板的连接是通过焊接完成, 没有采用通常的焊后的热胀工艺, 使其存在不可避免的间隙, 其间隙约为 0.10 mm~0.20 mm. 上、下两管板厚度均为 400 mm. 14 号-27 号和 24 号-27 号是其中腐蚀失效的两个样品. 本文将分析失效原因.

## 1 工况调查

冷凝器使用时管内通 NH<sub>3</sub>、CO<sub>2</sub>、甲铵的混合气, 压力为 136 MPa, 温度为 167℃; 管外为水和蒸汽 (pH: 8~9, Cl<sup>-</sup>: 0.03 ml/L~0.07 ml/L, O: 0.62 ml/L), 压力为 0.34 MPa~0.4 MPa, 温度为 147℃.

冷凝器选用瑞典 Sandvik 公司生产的 3R60.U.G 不锈钢管, 其化学成分如表 1 所示. 力学性能示于表 2.

表 1 冷凝器用不锈钢化学成分 (mass%)

元素	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Mo
标准成分	≤0.020	-	-	-	-	17.5	14	2.5
厂方分析	0.012~0.020	0.30	1.68	0.007	0.006	17.2	13.5	2.48
钢研 14-27	0.022	0.40	1.70	0.0052	0.012	17.75	13.70	2.55
复核 24号-27	0.016	0.36	1.75	0.0058	0.011	17.57	13.62	2.55

表 2 冷凝器用不锈钢的力学性能

力学性能	屈服强度 σ <sub>0.2</sub>	拉张强度 σ <sub>b</sub>	延伸率
	N/mm <sup>2</sup>	N/mm <sup>2</sup>	%
标准性能	190	490~690	40
瑞方实测	243/295	540/570	45/60

## 2 测试与分析

### 2.1 宏观

14 号-27 号钢管在距管板上表面大约 370 mm 深处, 肉眼能看到多条深裂纹 (图 1). 在裂纹附近, 有一块约 15 mm<sup>2</sup> 的白色下陷区, 深度约为 0.1 mm~0.15 mm, 纵向切开, 内侧有孔洞 (图 2). 该孔洞正处在管样表面多条深裂纹的背面, 是裂纹从外侧向内侧发展的结果.

24 号-27 号钢管表面肉眼尚未发现裂纹. 在距钢板上表面约 320 mm 深处, 其表面有些颜色不同于别处的可见伤痕, 但经肉眼观察和立体显微镜观察, 表明此处并非裂纹. 纵向剖开, 观察 24 号-27 号钢管内侧, 亦未发现任何裂纹痕迹 (荧光探伤结果, 证明了 24 号-27 号钢管无裂纹存在).

### 2.2 残余应力

用 X-射线衍射法测量了 14 号-27 号和 24 号-27 号两根钢管的残余应力, 结果见表 3. 表中数据表明, 14 号-27 号钢管基本没有残余应力, 只是在个别点存在环向压应力; 24 号-27 号钢管两点均有环向压力和纵向拉应力.

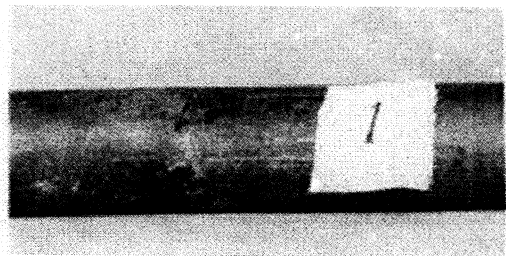


图 1 14 号-27 号钢管局部



图 2 14 号-27 号钢管内侧孔洞 ×10

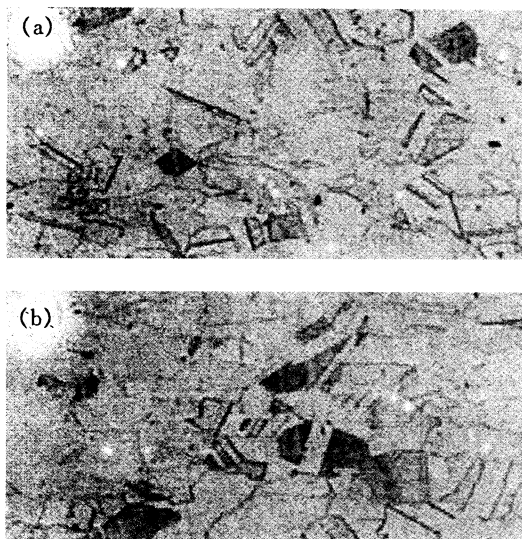
收稿日期: 2003-03-07 初稿; 2003-05-25 修改稿

作者简介: 王向东 (1966-), 男, 大学本科, 高级工程师.

Tel: 010-62182770 E-mail: blwxd@263.net

表 3 管样的残余应力

管样号	测试点	残余应力 $\sigma_r$ , MPa	
		环向	轴向
14 号-27	1	-168	-42
	2	-42	+21
	3	0	-42
24 号-27	1	-63	+210
	2	-105	+147

图 3 14 号-27 号钢管横断面显微组织  $\times 130$   
(a)纵断面;(b)横断面

### 2.3 金相

图 3 显示出 14 号-27 号钢管样纵、横断面的显微组织,均为典型的奥氏体组织.可以看出其组织的晶粒并没有沿着纵向被明显拉长的迹象.

同样观察 24 号-27 管样纵、横面的显微组织,它们与 14 号-27 号管样图 3 和图 4 完全相同.亦为典型奥氏体组织,晶粒亦未发生变形.

图 4 为 14 号-27 号钢管裂纹断面的显微照片.

显示了裂纹的如下特征:(1)没有明显的塑性变形,而具有强烈的方向性,裂纹延伸扩展呈直线状;(2)裂纹为细长状,裂纹纵深较其宽度大几个数量级;(3)裂纹有主干又有分支;(4)裂纹多是穿晶扩展.

### 2.4 断口观察

**2.4.1 断口形貌** 14 号-27 号管样含裂纹处切下一段,经液氮冷处理机械弯曲掰开.在扫描电镜中观察裂纹断口表面形貌,图 5 为超声波清洗后的断口照片.

它们显示出扇型花样或河流花样的准解理穿晶断裂形貌.并呈现有许多二次裂纹,是应力腐蚀断口特征.照片 20

的右下角为机器撕裂的韧窝花样断口形貌.

**2.4.2 断口腐蚀产物** 采用扫描电镜能谱分析方法,对 14 号-27 号钢管裂纹断口表面腐蚀产物进行了分析,结果见表 4.表中数据表明氯离子  $\text{Cl}^-$  平均含量占腐蚀产物总重量 2.53%,硫 S 为 5.55%.

采用俄歇电子能谱分析方法,对断口腐蚀产物进行分析,结果如图 6 所示.经计算氯离子  $\text{Cl}^-$  含量占腐蚀产物总重量的 0.8%,硫含量为 6.1%.

## 3 讨论

从复核的化学成分看,14 号-27 号钢管和 24 号-27 号钢管所用钢材均为 3R60U.G 不锈钢.

### 3.1 服役环境

钢管内的介质主要是  $\text{NH}_3$ 、 $\text{CO}_2$  和甲铵的混合物.钢管外侧处于高温水和约  $150^\circ\text{C}$  的水蒸气中,分析数据表明,由于所用水存在对应力腐蚀开裂极敏感的微量氯离子  $\text{Cl}^-$ ,各年的年平均值为  $0.03 \times 10^{-6} \sim 0.07 \times 10^{-6}$ ,但存在氯离子  $\text{Cl}^-$  含量较高的月份,如 8 月即出现过  $1.08 \times 10^{-6}$  情况.如果具备浓缩条件,例如,结构缝隙的存在,将使缝内氯离子浓度成倍或数十倍地增加.14 号-27 号钢管与钢板连接处有  $0.1 \text{ mm} \sim 0.2 \text{ mm}$  的间隙,存在浓缩  $\text{Cl}^-$  的条件.它的裂纹断口表面腐蚀产物的能谱分析表明,产物中  $\text{Cl}^-$  离子含量最高达到腐蚀产物重量的 2.53%,说明该钢管与管板连接处,  $\text{Cl}^-$  离子确已被浓缩,这就可能使其浓度达到发生应力腐蚀破裂的临界浓度.

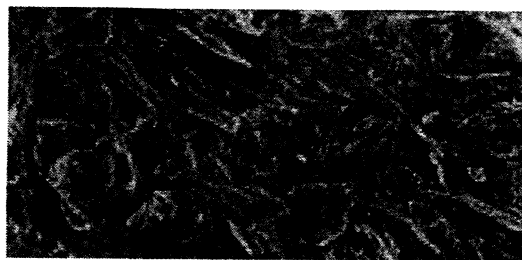
图 4 14 号-27 号钢管纵向剖开的显微裂纹  $\times 100$ 图 5 14 号-27 号钢管裂纹断口,呈扇形花样的穿晶准解理断裂  $\times 500$ 

表 4 14 号-27 号管样断口腐蚀产物扫描电镜能谱分析结果(mass%)

元素	Al	Si	S	Cl	K	Ca	Cr	Fe	Ni
平均值	6.32	11.00	5.55	2.53	1.44	6.63	4.79	56.434	5.34

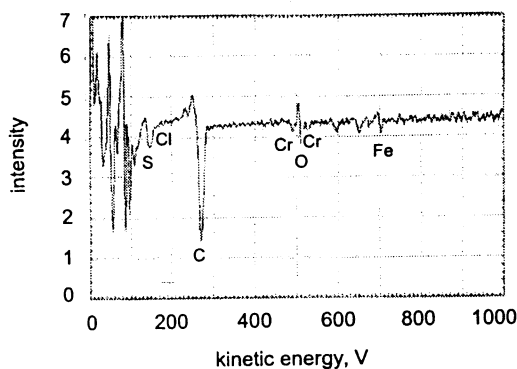


图 6 断口腐蚀产物的俄歇电子能谱分析图

普通 18-8 不锈钢, 在温度达 30℃,  $\text{Cl}^-$  离子浓度较高时, 即发生应力腐蚀破裂, 超过 40℃ 后, 只要几个  $\times 10^{-6}$   $\text{Cl}^-$  离子, 应力腐蚀破裂即可发生. 对于含钼不锈钢, 环境温度高于 100℃ 时, 发生应力腐蚀破裂的  $\text{Cl}^-$  浓度少于  $10 \times 10^{-6}$ , 温度达到 200℃ 时, 仅含  $2 \times 10^{-6}$   $\text{Cl}^-$  离子即可发生应力腐蚀. 由此估计 14 号-27 号钢管所处温度下 (150℃) 发生应力腐蚀破裂临界  $\text{Cl}^-$  离子浓度大约可能只要几个  $\times 10^{-6}$ , 也就是说, 就介质条件而言, 该 14 号-27 号钢管外侧具有发生应力腐蚀破裂的可能性.

此外, 环境中的氧含量对不锈钢的应力腐蚀破裂影响亦极大, 随着氧含量的增加, 产生应力腐蚀破裂的临界  $\text{Cl}^-$  离子浓度急剧下降, 试验证明, 在 80℃~90℃ 下, 水被氧饱和时, 18-8 型不锈钢在水中含有  $< 1 \times 10^{-6}$  的  $\text{Cl}^-$  离子浓度时, 即发生应力腐蚀破裂. 当水中氧含量为  $1 \times 10^{-6}$  时, 普通不锈钢在  $0.01 \times 10^{-6}$  的  $\text{Cl}^-$  离子中即发生应力腐蚀破裂. 该 14 号-27 号钢管外侧水中含氧约  $0.62 \times 10^{-6}$ , 这无疑会影响发生应力腐蚀破裂的氯离子  $\text{Cl}^-$  临界浓度, 增加应力腐蚀发生的可能性.

### 3.2 应力状况

14 号-27 号钢管在服役中存在四种应力, 即工作应力、装配应力、残余应力、以及腐蚀产物的膨胀应力. 工作应力如前所述, 管内承受 136 MPa 介质压力, 管外承受 0.34 MPa 的高温水、蒸汽的压力, 其结果在管的外侧表面实际存在大约 135 MPa 的压力差, 外表面存在拉应力.

钢管的残余应力来自生产工厂固溶处理后的矫直操作,

以及矫直辊矫直操作时表面产生的硬化 (表 3).

钢铁材料发生腐蚀时, 其主要腐蚀产物  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  的体积约为铁的 1.4 倍, 在某些条件下 (如在缝隙等处) 腐蚀产物的体积膨胀产生很大的楔入应力, 有时膨胀的楔入应力高达 281 MPa~482 MPa. 14 号-27 号钢管的破损处, 正发生在钢管与钢板连接的缝隙中, 发生缝隙腐蚀的腐蚀产物可能造成很大的膨胀应力. 可见, 14 号-27 号钢管存在的主要应力来自工作应力、焊接应力、腐蚀产物膨胀应力, 这几种应力很可能会有叠加效应, 这就可能具备了产生应力腐蚀开裂的应力条件.

### 3.3 结构特点

202-C 冷凝器内的列管与管板连接不是采用通常的焊接加热胀的工艺, 而仅仅是焊接, 这样列管与管板之间不可避免存在间隙, 这些间隙, 一则可以造成氯离子  $\text{Cl}^-$  浓缩的条件; 二则可能引发缝隙腐蚀. 研究表明产生缝隙腐蚀与缝隙尺寸密切相关. 一般产生缝隙腐蚀的缝隙敏感尺寸是 0.10 mm~0.50 mm. 该冷凝器列管与管板间隙为 0.10 mm~0.20 mm, 恰好处在这一敏感区内, 三则缝内腐蚀产物产生应力给应力腐蚀破裂的发生提供的应力源.

### 3.4 损伤特征

宏观观察表明, 24 号-27 号钢管没有发生任何腐蚀损伤的明显痕迹. 14 号-27 号钢管在和管板连接缝隙中, 距管板上表面 370 mm 处观察到有一约  $15 \text{ mm}^2$  凹陷 0.1 mm~0.15 mm 深的斑块, 这可能是由于缝隙中缺氧,  $\text{Cl}^-$  离子浓缩, 形成一个“闭塞电池”而产生的缝隙腐蚀的结果. 在此附近还有多条裂纹. 裂纹显微观察呈现应力腐蚀破裂特征. 裂纹断面形貌观察表明, 均为扇形花样或河流花样的穿晶解理断裂, 并呈现许多二次裂纹这也是不锈钢应力腐蚀破裂的典型断面.

## 4 结论

送检 202-C 冷凝器列管中, 14 号-27 号钢管由于板管处的间隙造成氯离子在局部产生浓缩, 使钢管在使用中发生缝隙腐蚀, 同时在应力作用下使裂纹从管外侧向内侧扩展造成泄漏, 产生应力腐蚀破裂, 所以失效是缝隙腐蚀和应力腐蚀共同作用引起. 送检的 24 号-27 号不锈钢管, 没有因腐蚀造成损伤的明显痕迹.