

低碳钢及焊缝硝酸盐露点腐蚀开裂研究

李 明, 陈 华, 李晓刚, 杨锦文, 王凤平

北京科技大学腐蚀与防护中心, 北京 100083

摘要:用 U 形恒应变实验方法,研究了 20 g、16MnR、Q235 - A 基材及焊接材料浸泡在不同浓度硝酸铵溶液中的开裂敏感性,同时也讨论了硫的氧化物对硝酸盐露点腐蚀开裂敏感性的影响.结果表明:焊接材料比基材更易于发生硝酸盐露点腐蚀开裂,20 g 比 16MnR、Q235 - A 在硝酸盐中有更低的开裂敏感性,硫的氧化物增加了开裂敏感性.在此基础上,还探讨了硝酸盐露点腐蚀开裂的类型和机理.

关键词:催化裂化装置;硝酸盐;露点腐蚀开裂;焊接;硫的氧化物

中图分类号: TGI72.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1002-6495(2003)05-0259-04

DEW POINT CORROSION CRACKING OF LOW CARBON STEELS AND THEIR WELD SEAMS IN NITRATE SOLUTIONS

LI Ming, CHEN Hua, LI Xiao-gang, YANG Jin-wen, WANG Feng-ping

Corrosion and Protection Center, UST Beijing, Beijing 100083, China

ABSTRACT: Recently, dew point corrosion cracking has been found in catalytic cracking equipments in many refineries. The reasons are thought to be the joint actions of welding residual stress and the gaseous corrosive media of nitrogen oxides, sulphur oxides, water vapor etc. which condensed on the wall of catalytic cracking equipments. In this paper, the susceptibility to stress corrosion cracking (SCC) of steels of 20G, 16MnR, Q235 - A and their weld seams were studied in various NH_4NO_3 solutions by the U - shaped constant strain method. Based upon experiments the effect of sulphur oxides on the susceptibility to SCC and the cracking mechanism of nitrate dew point corrosion were discussed. The results showed that the susceptibility to nitrate dew point corrosion cracking of the weld seam is higher than that of the relevant matrix, the SCC susceptibility of steel 20G is lower than that of steels 16MnR and Q235 - A and that the existence of sulphur oxides increases the SCC susceptibility.

KEY WORDS: catalytic cracking equipments; nitrate; dew point corrosion cracking; weld; sulphur oxides

近年来,国内炼油厂的催化裂化装置已有近二十套相继发生了开裂事故,这些裂纹大多数发生在焊缝、熔合线或焊缝热影响区,不少裂纹为穿透裂纹,裂纹形貌具有典型的应力腐蚀开裂特征.大量的失效分析表明,这种开裂是由烟气中 NO_x 过高造成的硝酸盐应力腐蚀开裂.认为 NO_x 在内壁的结露区生成硝酸,硝酸进一步生成硝酸盐,加之焊接区的应力很大,因此发生了开裂^[1].而烟气的主要成分又是非常的复杂,含 NO_x 、 SO_x 、 CO_x 等多种气体,实际上 SO_x 对开裂、特别是对烟气的露点起着重要的作用.

美国早在 1920 年时就发现硝酸生产装置的开裂事故^[2],此后在吊桥钢索、油井用钢管、放射性废气物储罐、热风炉、生产化肥或化工设备均发现这种开裂事故,并对此做了大量的失效分析和研究^[3,4],我国对硝酸盐应力腐蚀开裂研究较少,也未考察过硫酸的影响,其实验方法几乎都是恒载荷拉伸法,研究的主要材料是低碳钢,常用的实验溶液是 60% Ga (NO_3)₂ + 4% NH_4NO_3 ,本文采用了 ASTM G30 - 97 的恒应变浸泡试验方法,即简便、经济、试件紧凑,适合于有限空间的容器内进行成批的长期实验,可以对钢铁发生 SCC 的敏感性作出判断;以上述事故为研究出发点,用硝酸盐浸泡加速实验进一步验证 NO_x 露点开裂的可能性,特别对 SO_x 的作用进行了初步实验研究,同时对开裂机理进行实验探讨.

收稿日期:2002-01-31 初稿;2002-07-26 修改稿

基金项目:973“材料环境行为与失效机理”项目(19990650)资助.

作者简介:李明(1975 -)男,博士研究生.

Tel:010 - 62333931 E - mail:liming268@sina.com

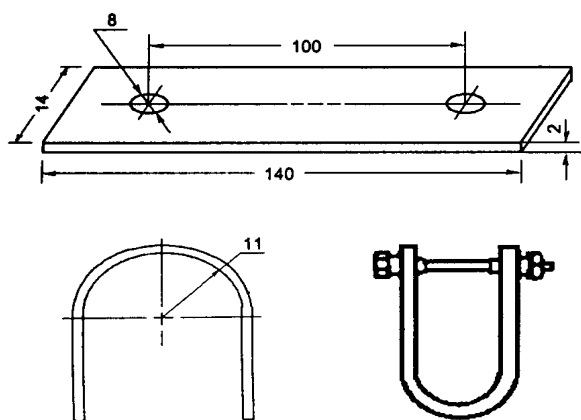


Fig. 1 Dimensions and stressing of samples(mm)

Table 1 Time to failure of welded steel 16MnR and Q235 - A in various NH_4NO_3 solutions(h)

NH_4NO_3	10 %	20 %	40 %	60 %
16MnR	47	59	53	no cracking
Q235 - A	51	51	53	65

1 实验方法

实验用材料为 20 g、16MnR、Q235 - A 基材及焊头,焊接方法是手工电弧焊;采用三个平行试样.试样的尺寸及加载方式如图 1 所示.

根据 ASTM G30 - 97 设计的恒应变浸泡实验,实验前各试样先经过除油、除锈,再用水砂纸打磨到 800[#],最后进行化学抛光.试样弯曲加载后,先观察试样表面无裂纹后再进行实验.介质是 10%、20%、40%、60% 的硝酸铵溶液,并加入高、低浓度的硫酸,温度为 70^o.实验中每隔一定时间对试样进行观察,如果试样经过 336 小时(两周)仍未开裂,则取出试样,停止实验,认为这种情况下试样不会开裂.最后对所有试样表面进行宏观、微观观察,对裂纹、断

口作 SEM 分析.

2 实验结果

2.1 焊缝组织

图 2 是以 16MnR 基体及焊缝组织为例,考察材料焊接区的组织变化,从图 2 中可以看出,焊接组织主要呈魏氏组织,伴有索氏体及网状和针状的铁素体,由于焊接时加热温度大于 1100^o,焊缝处奥氏体晶粒剧烈长大,在焊后空冷的条件下,除得到索氏体外,还有沿晶界和向晶内延伸的先共析铁素体析出,使组织显示严重的过热特征.

2.2 不同实验条件下开裂时间

三种材料的基材在不同浓度的硝酸铵实验介质中均未发生开裂,除 20 g 焊接材料未发生开裂外,16MnR、Q235 - A 焊接材料的实验结果见表 1.

在上述所有实验介质中加入高低浓度的硫酸时发现试样均发生不同程度的全面腐蚀,特别是当加入较多硫酸时(如 5%),试样明显发生全面腐蚀,表面形成腐蚀坑,甚至试样严重减薄.16MnR、Q235 - A 焊接材料在含有硫酸的实验介质中开裂平均时间约 44 h,比不加硫酸的硝酸铵介质中的断裂时间短,但是宏观观察裂纹附近有严重的腐蚀坑.

2.3 裂纹宏、微观形貌

对裂纹和断口的宏观观察发现裂纹均发生于焊缝区或热影响区,裂纹平行于焊缝方向,垂直于加载的应力方向.裂纹有分支,有二次裂纹产生.将产生裂纹的试样继续浸泡至试样断裂或人为拉断,发现断口比较齐平,并有致密的黑色腐蚀产物覆盖.图 3 是 16MnR 焊接材料在 10% NH_4NO_3 溶液中裂纹形貌,可以看出在含有硫酸的溶液中浸泡开裂的试样裂纹附近有大量的腐蚀坑,而在不含有硫酸的溶液中浸泡开裂的试样表面则不存在这一现象.

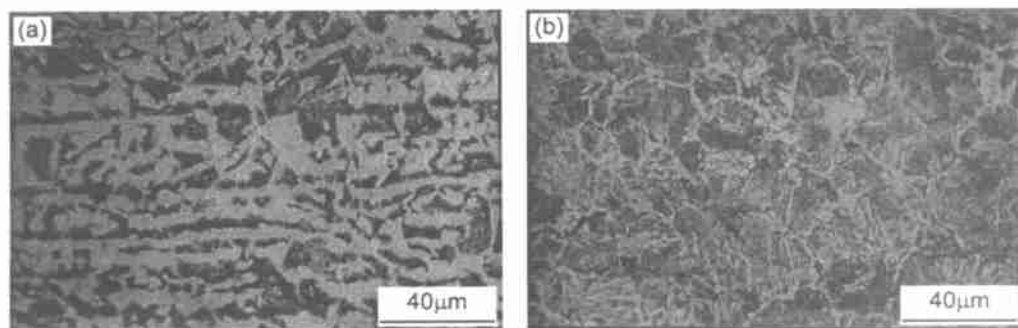


Fig. 2 Micrographs of 16MnR steel ,(a) metal matrix ;(b) welding seam

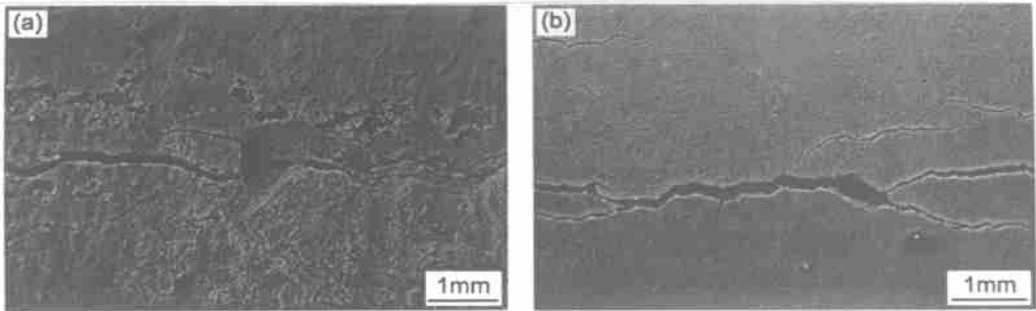


Fig. 3 Crack morphology of welded 16MnR steel in 10 %NH₄NO₃ solutions(a. with 0.5 %H₂SO₄ ,b. without H₂S₄)

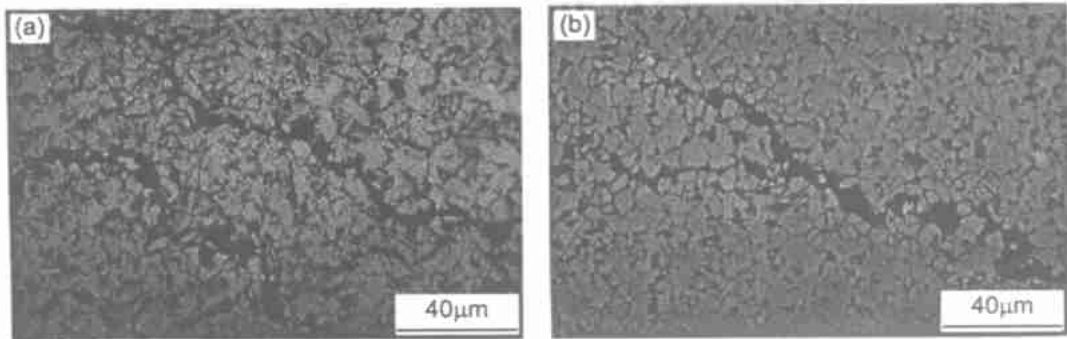


Fig. 4 Cracking type of welded steels 16MnR and Q235 - A in 40 %NH₄NO₃ solutions(a. 16MnR ,b. Q235 - A)

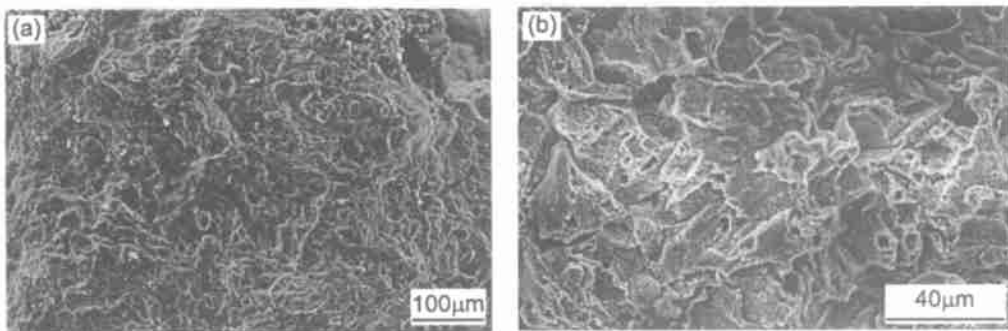


Fig. 5 SEM morphology of crack surface of welded steels 16MnR and Q235 - A in 10 %NH₄NO₃ solutions(a. 16MnR ,b. Q235 - A)

对裂纹和断口微观观察发现断裂类型主要属于沿晶开裂型,如图 4 所示. 试样断口形貌呈典型的脆性断口(如图 5),并覆盖一层致密的腐蚀产物,在断口表面还可以观察到有微裂纹存在. 对试样断口作腐蚀产物分析可知,无论实验介质中是否含有硫酸溶液,均没有 S 存在.

3 讨论

催化裂化系统烟气中不仅含有 NO_x,而且还含有 SO_x 等多种气体成分,SO_x 不仅对露点温度起着决定性作用,而且往往还会影响开裂敏感性. 在催化

裂化烟气体系 SO_x - NO_x - H₂O 中,热力学计算表明^[5],烟气体系露点温度与 SO_x 的分压有关,与液相中 H₂O 的浓度有关,与体系的总压有关,与 NO_x 气体的含量无直接关系. NO_x 对露点温度的影响是通过体系的总压表现出来的. 所以在含有 SO_x、NO_x、H₂O 等其它气体的催化裂化烟气体系中,在较高的温度下金属表面上的露液主要是硫酸酸性薄液,而在较低温度下,才会形成含有硫酸的硝酸盐薄液. 所以问题的研究实际上是较低温度下硝酸盐+硫酸的薄液腐蚀问题,可以用硝酸盐浸泡实验来研究它的腐蚀行为.

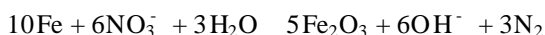
硝酸盐溶液中应力腐蚀开裂受溶液的种类、浓度、pH 值和温度等多种因素影响。曾有学者用恒载荷法实验研究碳钢在 LiNO_3 溶液的浓度对碳钢应力腐蚀开裂的影响^[6]；结果表明：随着溶液浓度增大，应力腐蚀开裂临界应力值降低，断裂寿命缩短，开裂敏感性提高。从表 1 中可看出，16MnR、Q235 - A 焊接材料在 10%、20%、40%、60% 的 NH_4NO_3 溶液开裂时间并不显示开裂时间随浓度的增加而减少的规律，主要是由于采用了恒变形实验方法，由于不能准确测定应力值和各平行样的应力值不重现或不一致^[6]，所以导致不同实验介质中甚至同一实验介质中平行样开裂时间呈现不同的结果，难以考察其规律性；此外，实验中发现，随着 NH_4NO_3 溶液浓度的增加，试样在实验初期形成的薄膜所需的时间变短。所以 NH_4NO_3 溶液浓度的增加，有利于表面薄膜的形成或可能增加了薄膜的修复能力，从而阻止了腐蚀介质对膜的破坏能力，所以开裂时间并不随着 NH_4NO_3 浓度的增加而缩短。

在实验溶液中加入高、低浓度的硫酸时，其作用一方面是使溶液中 pH 值降低。对应力腐蚀开裂来说，pH 值在 3~6 时，易发生开裂，随着 pH 值的降低，敏感性增加^[8]，但如果溶液中 pH 值过低，会产生全面腐蚀，这在含有较高浓度硫酸的 NH_4NO_3 溶液中表现尤为明显，336 小时后试样发生严重的溶解腐蚀现象，明显减薄，这种结果实际上也会导致某些试样由于减薄而发生断裂。在含有较低浓度硫酸的 NH_4NO_3 溶液中，试样开裂的裂纹周围有许多腐蚀坑，如图 3 所示，类似于材料在溶液中发生选择性阳极溶解现象，事实上，由于焊接区和热影响区比基材存在着更多的缺陷，腐蚀电位高，在酸性溶液中更易产生溶解腐蚀；另一方面硫酸的加入使溶液中增加了新的离子，增加了对膜的破坏作用。从实验中知道在含有较低浓度硫酸的 NH_4NO_3 溶液中应力腐蚀开裂平均时间为 44 小时。所以加入少量的硫酸增加了应力腐蚀敏感性，较多的硫酸则使材料发生全面腐蚀。在 NO_x 露点腐蚀开裂的实际体系中，含有一定量的 SO_x ，这就会增加材料的开裂敏感性。

从三种材料的实验结果看，20 g 比 16MnR、Q235 - A 具有更好的耐硝酸盐露点腐蚀开裂性能，材料的抗应力腐蚀开裂很大程度上还取决于材料的自身因素，C 含量、变形量以及 Mn 含量等都有着重要关系，C 含量的增加，应力腐蚀开裂临界应力值提高，抗开裂性能增强，Mn 会增加开裂敏感性。

应力腐蚀开裂机理一般有阳极溶解为主的机理、氢脆机理、阳极溶解与氢脆共同作用的机理以及吸附特殊离子降低表面自由能的机理。碳钢在硝酸

盐溶液中的应力腐蚀开裂是阳极溶解为主的机理，腐蚀总的反应为：



这实际上是一个电化学过程，腐蚀环境促使阳极区铁的迅速溶解，应力一方面对保护膜产生破坏作用，另一方面在裂纹尖端产生应力集中，加速了这种腐蚀破坏的进行。实验中还发现，在硝酸铵溶液中试样表面形成黑色 Fe_3O_4 和 Fe_2O_3 薄膜，用 SEM 观察发现这种薄膜比较致密，对基体有一定的保护性。碳钢要在硝酸铵溶液中产生应力腐蚀开裂，首先要使这种薄膜受到破坏，然后才能使基体发生阳极溶解，产生裂纹达到开裂。图 4 给出了硝酸盐应力腐蚀开裂属于沿晶开裂型。硝酸盐应力腐蚀开裂属于沿晶开裂型是由于材料的钝化膜在应力作用下受到破坏后，晶界的钝化弱，晶内再钝化速度快而晶界再钝化慢，所以开裂是以沿晶应力腐蚀开裂形式扩展的^[9]。

4 结论

1. 三种焊接材料比基材更易产生 NO_x 露点腐蚀开裂，16MnR、Q235 - A 比 20 g 有更高的硝酸盐露点腐蚀开裂敏感性。
2. 16MnR、Q235 - A 焊接材料在硝酸盐中产生应力腐蚀开裂属于沿晶开裂型，裂纹有分支，在主裂纹周围存在许多微裂纹，试样断口属于典型的脆性断口，断口表面有二次裂纹存在。
3. 16MnR、Q235 - A 焊接材料在硝酸盐溶液中表面生成黑色 Fe_3O_4 和 Fe_2O_3 薄膜，该保护膜比较致密，对基体有一定的保护性。
4. SO_x 增加了 NO_x 露点腐蚀开裂敏感性的原因是 SO_x 溶入溶液中生成硫酸，增加了对膜的破坏作用。

参考文献：

- [1] 王志彬, 王德武. 二套催化再生系统设备失效分析[J]. 化工腐蚀与防护, 1998, 15(1): 37
- [2] C S Carter, M V Hyat. Pdroc. Int. Conf. on Stress Corrosion Cracking and Hydrogen Embrittlement of Iron Base Alloys[C]. NACE, Houston, 1977. 351.
- [3] R E Pollard. Symposium on Stress Corrosion Cracking of Metals [M]. ASTM, 1944: 457.
- [4] M L Holzworth, R M Girdler, L P Costas et al. How to prevent stress corrosion cracking of radioactive waste storage tanks[J]. Materials Protection, 1968(1): 36.
- [5] 王凤平, 李明, 李晓刚, 等. 混合烟气体露点温度的热力学分析[J]. 石油化工腐蚀与防护, 2002, 19(1): 56.
- [6] R N Parkins, R Usher. Proc. on the 1st International Congress on Metallic Corrosion[C]. NACE, Houston, 1962. 289.
- [7] 张学元, 杜元龙. 钢铁发生硫化物应力腐蚀开裂的实验方法与技术[J]. 材料保护, 1995, 28(10): 18.
- [8] D J Leeds, N A Lockington. Influence of the cation on the mode of stress - corrosion failure of iron in nitrate solution[J]. Brit. Corros. J., 1970(5): 167.
- [9] J Fils. Action of carbon in stress corrosion cracking of mild steel in nitrate solution[J]. Corrosion, 1973, 20(1): 37.