

换热设备用不锈钢材料腐蚀失效分析

鲁照玲¹, 周志毅², 周宇²

1. 华中科技大学化学系, 武汉 430074; 2. 武汉材料保护研究所腐蚀室, 武汉 430030

摘要:用能量散射能谱(EDS)、金相分析和化学分析等手段,对换热器用的 1Cr18Ni9Ti 不锈钢材料的腐蚀失效行为进行了分析.结果表明,换热器用 1Cr18Ni9Ti 不锈钢的腐蚀失效主要由不锈钢晶间的碳化物析出、环境介质中氯离子含量过高及残余应力所引起.

关键词:不锈钢;腐蚀;碳化物;氯离子;残余应力

中图分类号:TG172.9 **文献标识码:**A **文章编号:**1002-6495(2006)06-0443-03

FAILURE ANALYSIS OF STAINLESS STEEL USED IN A HEAT-EXCHANGER EQUIPMENT

LU Zhao-ling¹, ZHOU Zhi-yi², ZHOU Yu²

1. Chemistry Department, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074;

2. Corrosion Laboratory, Wuhan Research Institute of Materials Protection, Wuhan 430030

ABSTRACT:The corrosion-induced failure behavior of stainless steel used in a heat-exchanger equipment was analyzed by various methods including Energy Dispersive Spectrometry(EDS), optical microscopy and chemical composition analysis. The results showed that the failure is induced mainly by the intergranular precipitation of carbides, the high content of chloride ion in the medium as well as the residual stress of the steel component.

KEY WORDS:stainless steel;corrosion;carbide;chloride ion;residual stress

换热器的管板和封头多采用具有较好耐蚀性能的不锈钢,但是因不锈钢引起的腐蚀失效问题却屡见不鲜^[1~3],而引起不锈钢失效的原因非常复杂.本论文对杭州某厂生产的换热器在钱塘江水质环境下引起的腐蚀失效问题进行了分析.换热器的管板和封头外壳材质为 1Cr18Ni9Ti 不锈钢,管材材质为 H-68 黄铜,不锈钢封头外壳与法兰系焊接连接,管板与管子系胀接连接.换热器壳程走自来水,管程走蒸汽.从电站出来的蒸汽温度为 160℃~170℃,蒸汽压力为 0.7 MPa~0.8 MPa,蒸汽经调压后,进入换热器的温度为 150℃,压力为 0.4 MPa,温度为自动调节温控调节,容器壳程的自来水温度始终保持在 54℃,使用两年后检查发现三台容器管板、封头外壳与封头法兰连接处产生破坏性裂纹.针对产生裂纹较严重的管板(接触自来水)、封头外壳、运行工况、使用介质等进行了综合探讨,对不锈钢的腐蚀失效机理进行了分析.

1 实验方法与结果

腐蚀部位的目视检查.封头外壳与法兰连接处出现明显裂纹,源头较宽朝封头外壳逐渐变细.管板上也有明显裂纹,裂纹从胀接处开始,逐渐向另一个胀接处发展.管子与管板的交界处有类似铁锈状物质包裹,剥去包裹物后可用肉眼观察到不锈钢管板与管子连接处存在较多小裂纹.

材质成分分析.管板材质分析结果列于表 1.

工况水质分析.工况水质分析结果列于表 2.

Table 1 Chemical composition(mass%) of steel

元素	C	Si	Mn	S	P	Cr	Ni	Ti
实测值	0.13	1.01	0.79	0.019	0.026	16.2	8.92	0.014
标准值	≤0.12	≤1.00	≤2.00	≤0.03	≤0.035	17~19	8~11	0.5~0.8

Table 2 Quality analysis of water

检验项目	自来水	蒸汽冷凝水
氯化物(以 Cl ⁻ 计)	18 mg/ml	12 mg/ml
总碱度(OH ⁻)	40 mg/ml	24 mg/ml
总硬度(以 CaCO ₃ 计)	80 mg/ml	20 mg/ml

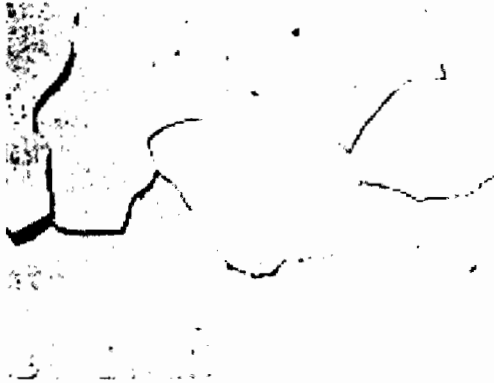
收稿日期:2005-12-13 初稿;2006-03-20 修改稿

作者简介:鲁照玲(1976-),女,博士研究生,研究方向为材料的腐蚀与防护.

Tel:027-87543432 E-mail:zhaolinglu@126.com

Table 3 EDS results of corrosion product of swelling site on vapor side

腐蚀元素	Al	Si	S	Cl	K	Ca	Ti	Cr	Fe	Ni	Cu	Zn
含量	2.21	2.29	1.22	0.32	0.31	2.31	0.06	15.42	65.91	0.00	1.16	8.05

Fig. 1 Nonmetallic inclusions in matrix before etching, $\times 20$ Fig. 2 Intergranular nonmetallic inclusions before etching, $\times 100$ Fig. 3 Intergranular carbide on austenitic matrix after electrolytic etching, $\times 200$ Fig. 4 Dendritic crack and inclusions before etching, $\times 60$

腐蚀产物分析.实地刮取管子与管板胀接孔周围的腐蚀产物,用能量散射 X 光谱(EDS)进行分析.分析结果如表 3 所示.

管板与封头外壳金相试验分析.管板金相检验的结果发现在未经侵蚀状态下观察试样抛光面,存在多处沿晶裂纹,由粗变细逐渐由外向内扩展,而且在较粗的一头存在明显的非金属夹杂物,见图 1.同时还发现少数区域存在沿晶分布的非金属夹杂物,见图 2.

采用电解侵蚀后,基体为奥氏体,其上分布有较多的碳化物颗粒,同时存在碳化物沿晶分布的网状组织,见图 3.

封头外壳金相检验结果的结果显示在未经侵蚀状态下观察试样抛光面,多处存在典型的树枝状裂纹,同时在树枝状裂纹中可以清楚地观察到有腐蚀产物存在,见图 4.采用电解侵蚀后,观察其显微组织,发现这些组织为奥氏体,同时存在极少量的非金属夹杂物,见图 5.

2 讨论

元素分析结果表明,材质中钛含量为 0.014%,远低于国家标准规定的 0.5%~0.8%,而碳的含量又超出国标上限,

Fig. 5 Austenitic matrix and inclusions after electrolytic etching, $\times 320$

因此在这种情况下,钛不能形成足够的 TiC 来结合材质中的碳,多余的碳必然与材质中的铬形成铬的碳化物而在晶界析出^[1].它的析出消耗晶界附近大量的铬,致使晶界附近的含铬量低于钝化必须的含量,从而易使晶界钝态受到破坏,而晶粒本身仍维持钝态,晶界与晶粒构成活态-钝态微电偶电

池, 电池具有大阴极-小阳极的面积比, 这样就导致材料容易产生晶界腐蚀倾向^[4]。

从水质分析中可见, 无论是自来水或是凝结水中均含有氯离子, 含量约为 12 mg/ml~18 mg/ml。根据国家标准 GB12145-89《火力发电机组及蒸汽动力设备蒸汽质量标准》, 要求锅炉水氯离子含量 ≤ 0.004 mg/l。本研究的水质与此标准相比可知氯离子含量很高。在热水和蒸汽介质中, 氯离子浓度是影响 Cr-Ni 不锈钢应力腐蚀开裂的最重要的因素, 当温度在 120℃~200℃左右时, 冷却水中氯离子含量只有 $10 \times 10^{-6} \sim 50 \times 10^{-6}$, 即可导致 18-8 型不锈钢的应力腐蚀开裂^[5]。在钢管胀结或焊接的缝隙处, 以及在局部有微裂纹处, 由于氯化物的浓缩, 成为应力的敏感区, 极易造成不锈钢的应力开裂。

腐蚀产物的分析显示(见表 3)管子管板间腐蚀产物中大量是 Fe、Cr 等元素, 系不锈钢的腐蚀所造成。由于胀结部位存在缝隙, 致使缝隙内的溶液处于滞流状态, 氧只能以扩散方式向缝内传递, 使缝内的氧耗难以得到补充, 从而使缝隙内的阴极反应中止。然而缝隙内的阳极反应(即 $M \rightarrow M^+ + e$)却继续进行, 以至于形成一个充有高浓度的带正电荷金属离子溶液的缝隙。为了平衡这种电荷, 带负电荷的阴离子, 特别是 Cl^- 移入缝隙内, 而所形成的金属氯化物又被水解成氢氧化物和游离酸, 这种酸度增加的结果导致钝化膜的破裂。同时由于材质铬含量的不足也易引起钝态的活化, 活化后的不锈钢电位则比黄铜负得多, 易引起不锈钢的电偶腐蚀。随着腐蚀的进行及腐蚀产物的堆积, 缝隙内逐渐形成闭塞电池并向纵深发展^[6]。

此外金相分析的结果(见图 1)可见该材料晶粒很粗, 相当于 GB6394-86《平均晶粒度测定法》中的 0 级晶粒。同时沿晶分布的非金属夹杂物严重割裂基体的连续性, 因而严重降低了该材料的强度, 而且非金属夹杂的尖端, 极易造成应

力集中。另外宏观检验其断口, 发现为多台阶参差不齐的脆性断口, 符合应力腐蚀开裂的断口特征^[7]。微观检验显示其金相组织为奥氏体和大量未溶碳化物的混合物, 同时存在沿晶分布的网状碳化物, 此种组织说明该材料可能未经固溶处理或在固溶处理时的加热温度较低或时间较短, 从而使得碳化物未能充分溶解。因此基体合金化程度很差, 同时沿晶分布的含铬碳化物, 会更加使晶界贫铬而容易导致沿晶界的应力腐蚀。

4 结论

1Cr18Ni9Ti 基体及晶界的贫铬, 导致其腐蚀性能的下降; 粗晶和非金属夹杂物可以引起材料强度降低; 沿晶界非金属夹杂物产生的应力集中及设备制造中的胀结焊接冲压等工序所产生的残余应力, 以及环境介质中存在较高的氯离子的共同作用, 导致不锈钢设备产生破坏性应力腐蚀开裂。

参考文献:

- [1] 孙玉璞, 郭小燕, 刘玉先, 等. 换换热器薄板腐蚀失效分析[J]. 山东工业大学学报, 1996, 26(4): 490.
- [2] 董雷云, 刘长军, 潘缙梯. 板式换热器不锈钢板片失效分析[J]. 压力容器, 2005, 22(5): 50.
- [3] 朱流, 沃银花, 酆剑, 等. SUS304 不锈钢膨胀节腐蚀失效分析[J]. 热处理, 2005, 12(3): 42.
- [4] 魏宝明. 金属腐蚀理论及应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 1984. 157.
- [5] 张德康, 陆世英. 不锈钢应力腐蚀开裂[M]. 北京: 科学出版社, 1977. 78.
- [6] 小若正伦著, 袁宝林等译. 金属的腐蚀破坏与防锈技术(日)[M]. 北京: 化学工业出版社, 1988. 20.
- [7] 黄云群, 李明. 反应器冷却水管失效分析与改进措施[J]. 理化检验-物理分册, 2005, 41(10): 524.