

文章编号: 1009-9700(2008)03-0009-03

奥氏体不锈钢应力腐蚀裂纹失效分析及对策

曹福想¹, 张启礼²

(1. 广东省特种设备检测院佛山分院, 广东 佛山 528000; 2. 广东省特种设备检测院, 广东 广州 510655)

摘要: 材质为 ASTM A240/316L 不锈钢夹层锅的筒体内壁出现了许多裂纹. 通过现场观察、材质分析、金相检验等检测方法对筒体内壁裂纹的宏观形貌、显微组织、腐蚀产物并结合夹层锅的工况等进行分析. 结果表明, 不锈钢夹层锅的筒体在富含氯离子的环境中, 在氯离子和拉应力的共同作用下, 发生应力腐蚀开裂.

关键词: 316L; 氯离子; 应力腐蚀; 裂纹

中图分类号: TG 115; TG 142. 71

文献标识码: A

Failure analysis and precautions of stress-corrosion cracks of austenitic stainless steel components

CAO Fu-xiang¹, ZHANG Qi-li²

(1. Foshan Branch of Guangdong Inspection Institute for Special Equipments, Foshan 528000;

2. Guangdong Inspection Institute for Special Equipments, Guangzhou 510655)

Abstract: Cracks are frequently detected in the inner walls of stainless steel interlayer boilers made from ASTM A240/316L clad plates. The macro-morphology and microstructure of these cracks, as well as the corrosion products were characterized by means of field inspection, metallography and microanalysis, based on the working condition of the boiler. It was found that the inner wall was stress-corroded and fractured due to the combined effects of Cl^- ions and tensile stresses in a Cl^- -containing surrounding.

Key words: 316L stainless steel; Cl^- -ions; stress corrosion; crack

0 前言

铬镍奥氏体不锈钢具有非磁性和良好的耐蚀性与加工性, 在不锈钢中产量最多, 用途也最广. 目前, 国内外用量最多的是 304、316 型系列的铬镍奥氏体不锈钢. 随着不锈钢产量的增加及使用范围的扩大, 不锈钢应力腐蚀开裂的报道屡见不鲜, 许多学者对不锈钢应力腐蚀开裂的研究日益广泛和深入, 并取得了相当大的进展^[1].

应力腐蚀裂纹一般都很细小, 而且多数出现在容器或管道内表面, 故很不易检查发现. 应力腐蚀裂纹常导致不锈钢构件在低于设计应力、没有任何明显宏观变形和不出现任何征兆的情况下突然迅速破裂, 这不仅会造成巨大危害, 也严重妨碍了不锈钢的进一步推广和应用^[2].

1 设备概况

广东某酱油厂的一批共有 10 台用于加工酱料的换热设备 1 000 L 夹层锅, 夹套和球壳材质为 SUS304, 内筒为 ASTM A240 316L, 内筒球壳半径为 SR700 × 8, 球壳半径为 SR750 × 5, 工作介质为含 4% NaCl 的酱料, 主要技术参数见表 1.

表 1 夹层锅的主要技术参数

项目	容器	夹套
工作压力/MPa	常压	0.4
工作温度/℃	100	340
工作介质	酱料	蒸汽
主要受压元件材质	316L	SUS304

夹层锅的形状示意图 1. 夹层锅工作时, 夹层

收稿日期: 2007-06-27

作者简介: 曹福想 (1978-), 男, 2005 年华南理工大学机械工程学院材料加工工程专业硕士研究生毕业, 助理工程师.

通高温蒸汽加热,锅内放入酱料进行搅拌加热,酱料加热完成并转移后用自来水对夹层锅进行冲洗,然后对下一批酱料进行加热,一般每天停锅 8 h 左右.该批夹层锅投入使用不到 3 年,就发现夹套和内筒环焊缝锅内侧热影响区附近有大量微小裂纹,内筒球壳内壁有大量的孔蚀及细微裂纹出现.为确定裂纹类型及其产生原因,对内筒进行了材质分析并对裂纹进行了宏观和微观等检测分析,以便采取相应预防措施杜绝事故发生.

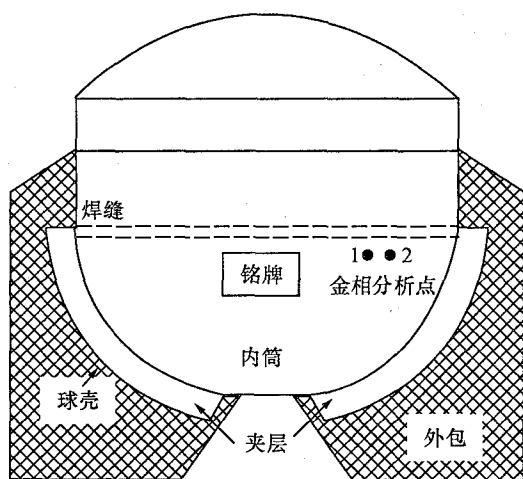


图 1 夹层锅示意

2 检验情况

2.1 宏观检测

现场观察结果显示,夹套与内筒连接的环焊缝锅内侧热影响区附近有很多呈枯树枝状的微裂纹,裂纹开裂方向大体平行于焊缝,见图 2;裂纹从内壁表面开始向纵深方向扩展,筒体壁厚为 8 mm,经打磨,打磨深度约为 4 mm,仍然可见到裂纹的存在,见图 3;同时,内筒球壳内壁底部有大量的可见点蚀孔及细微裂纹,见图 4;第一天内筒清洗后,第二天发现有些点蚀孔附近有黄褐色腐蚀物析出,见图 5.

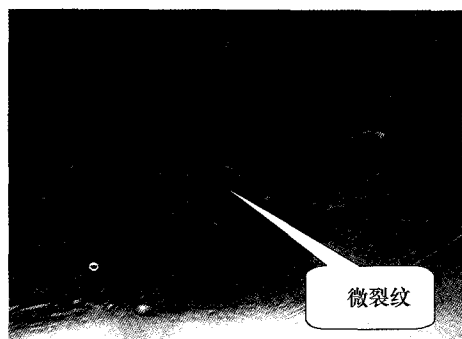


图 2 焊缝附近的微裂纹

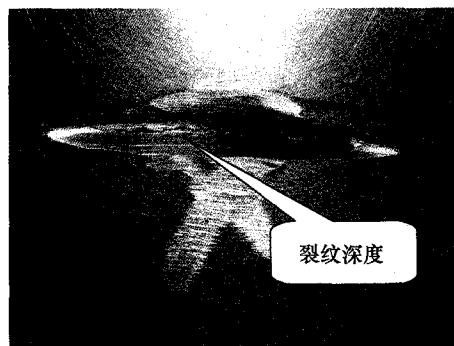


图 3 焊缝附近经打磨后的裂纹形貌

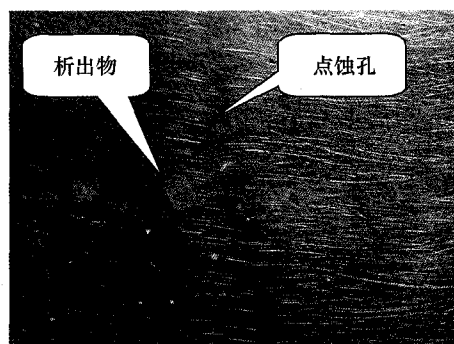


图 4 筒壁内侧的点蚀及细微裂纹



图 5 点蚀孔经清洗后析出的腐蚀物

2.2 材质分析

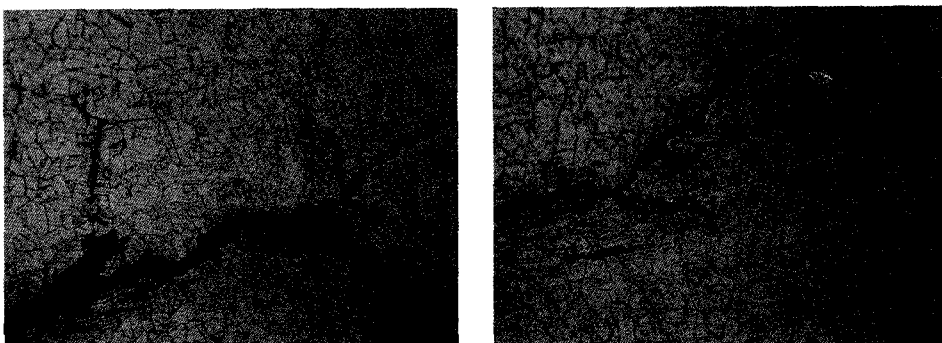
夹层锅内筒材质分析结果见表 2,从表 2 中可以看到,该不锈钢板中的化学成分 Cr、Ni、Mo 含量均符合其采用的标准 ASTM A240 中 316L 钢的要求,属超低碳奥氏体不锈钢.

2.3 金相分析

在夹层锅内壁环焊缝附近裂纹腐蚀区域进行现场金相观察和分析,图 6 为两处裂纹的微观组织和形貌.由图 6 可见 316L 材料基体为均一的奥氏体组织,裂纹呈枯树枝状,多呈穿晶形貌,属典型的穿晶型裂纹;部分晶粒呈孪晶分布,孪晶中存在大量位错,这有利于应力腐蚀裂纹的产生和扩展^[3].一些晶粒表面还可看到点状腐蚀坑.

表 2 不锈钢 316L 的化学成分

元素	$w(\text{C})$	$w(\text{Cr})$	$w(\text{Ni})$	$w(\text{Mo})$	$w(\text{Si})$	$w(\text{Mn})$	$w(\text{S})$	$w(\text{P})$	$w(\text{N})$
标准	≤ 0.030	16.00 ~ 18.00	10.00 ~ 14.00	2.00 ~ 3.00	≤ 0.75	≤ 2.00	≤ 0.030	≤ 0.045	≤ 0.10
材质分析结果 1	0.029	16.76	10.58	2.1	0.57	1.03	0.006	0.024	0.03
材质分析结果 2	0.025	16.43	10.39	2.03	0.68	1.08	0.003	0.028	0.02

图 6 裂纹处的显微组织和形貌 ($\times 100$)

3 夹层锅应力腐蚀失效原因分析

奥氏体不锈钢之所以具有良好的耐腐蚀性能主要取决于合金元素 Cr 和 Ni. Cr 和 Ni 使不锈钢表面在氧化性介质中生成一层十分致密的氧化膜,使不锈钢钝化,降低了不锈钢在氧化性介质中的腐蚀速度,使不锈钢的耐腐蚀性能提高^[4].但是在特定的环境下奥氏体不锈钢却极易发生应力腐蚀,往往造成灾难性事故.所谓应力腐蚀,就是在拉伸应力和腐蚀介质的共同作用下而引起的低应力脆性断裂^[5].与应力腐蚀相关的三个因素是材质、拉应力和腐蚀环境.应力腐蚀开裂是由拉应力和腐蚀环境决定的.

3.1 应力分析

由于细微裂纹大都发生在焊缝热影响区附近,由此说明夹层锅夹套和筒体在焊接时引起的焊接残余应力没有完全消除,焊缝附近区域存在较大拉应力^[6].另外,夹层锅工作时,由于介质加工工艺的要求,加热和冷却的交替引起的循环热应力使筒体内壁不断受拉应力以及内压引起的膜应力作用.上述几种应力的共同作用,是引起应力腐蚀裂纹的重要原因.

3.2 腐蚀环境

夹层锅筒体内加入的介质是含 4% NaCl 的酱料,而奥氏体不锈钢对含有氯离子的介质特别敏感,溶液中氯离子的存在,将会导致金属产生应力腐蚀破裂.这是由于氯离子半径小,穿透能力强,最容易穿透钝化膜内极小的孔隙,优先有选择地吸附在钝

化膜上,把氧原子排掉,然后和钝化膜中的阳离子结合成可溶性氯化物,使不锈钢表面的钝化膜产生溶解而受到破坏,在应力作用下,钝化膜被破坏的区域就容易产生裂纹,从而使不锈钢产生应力腐蚀裂纹.在外加阳极极化条件下,不锈钢开始活化,钝化膜破裂处的基体金属直接暴露在腐蚀介质中,成为腐蚀电池的阳极区,发生阳极溶解,从而使某些局部区域的腐蚀加深,最后形成孔蚀.只要介质中含有一定量的氯离子,孔蚀便可能发展成蚀孔,而且随着氯离子浓度的增加,孔蚀电位下降,造成孔蚀加速,最后有可能把金属断面蚀穿.

在上述两种主要因素的共同作用下,使得夹层锅内筒出现微裂纹和点蚀失效.

4 应对措施

应力腐蚀裂纹是应力和腐蚀介质共同作用的结果,该夹层锅由于介质是不可选择的,那么只能从应力和材质两方面进行改进.

1) 降低设备的残余应力.在容器的生产制造过程中对焊接工艺、焊接材料进行严格质量控制,对应力集中部位尽可能实施消除应力处理.

2) 改进最后一道的酸洗钝化工艺,使不锈钢表面能形成良好致密的保护膜.

3) 最后对加工表面进行抛光,以消除表面的划痕及压伤,保持表面光滑,防止应力集中的产生.

4) 根据夹层锅服役条件,建议使用单位选用抗

(下转第 20 页)

抗压强度,如图2所示,可以分析得到,随着外矿配比的逐渐增加,烧结矿的质量越来越差,其强度越来越低.分析其原因,可能与配碳量有关.虽然现场中各烧结矿均能烧成,但由于外矿的增多, Fe_2O_3 的含量也有所增加,外加的焦炭所提供的热量使烧结矿中的粘结相不完全,导致烧结矿强度下降.若改变原料中焦炭的配比,易造成烧结车间台车的粘车,破坏

烧结设备.对照同种烧结矿常温与800℃的抗压强度,温度升高,其强度值明显降低.其原因有二:一为烧结冷却过程中硅酸二钙^[3]的相变,使烧结矿粉化;二为高温条件下烧结矿中的粘结相向液相转变,使其强度降低.综合各种因素,可以总结出适合现场生产的外矿配比在32%左右,此时的烧结矿无论是冷态强度还是高温强度都是最好的,满足生产需求.

表4 我国烧结矿行业标准铁烧结矿技术要求

类别	品级	化学成分/%			物理性能/%			冶金性能		
		$w(\text{TFe})$	$w(\text{CaO/SiO}_2)$	$w(\text{FeO})$	$w(\text{S})$	$S_1(+)$ 6.3 mm	$S_A(-)$ 0.5 mm	$S_2(-)$ 5 mm	RDI + 3.15 mm	RI
$R=1.50 \sim 2.50$	一级	0.5	0.08	12.0	0.08	≥ 66.0	< 7.0	< 7.0	≥ 60	≥ 65
	二级	1.0	0.12	14.0	0.12	≥ 63.0	< 8.0	< 9.0	≥ 58	≥ 62
$R=1.00 \sim 1.50$	一级	0.5	0.05	13.0	0.06	≥ 62.0	< 8.0	< 9.0	≥ 62	≥ 61
	二级	1.0	0.1	15.0	0.08	≥ 59.0	< 9.0	< 11.0	≥ 60	≥ 59

4 结论

1) 烧结矿抗压强度随温度的升高呈逐渐降低趋势,650℃为脆-延转变温度.

2) 配碳量随外矿比例的升高呈上升趋势.为了保证烧结矿质量,配碳量必须随外矿比例的升高而提高.

3) 高质量的烧结矿评价指标不仅要求其冷态机械强度相对较高、低温还原粉化率低、还原性好和软熔区间窄,还应要求其有较高的高温抗压强度.

4) 根据现场生产要求,印度精粉配加量在32%左右为宜.

参考文献

- [1] 刘麟瑞,王丕珍.冶金炉料手册[M].北京:冶金工业出版社,2001.
- [2] 梁迪超.进口铁精矿烧结性能及技术经济评估[M].北京:冶金工业出版社,1998.
- [3] 于勇.冀东铁矿资源综合利用[D].北京:北京科技大学博士论文,2004.
- [4] 王津平.烧结矿矿物组成与结构对其强度的影响[J].包钢科技,1999,(4):29-32.
- [5] 许满兴.我国高炉炉料结构的进步[J].炼铁,2001,20(2):24-26.

(上接第11页)

应力腐蚀性能更好的钼含量更高的317L或者奥氏体-铁素体双相不锈钢(如SAF2205).

5) 严格按照操作规程操作,加强设备管理,做好容器的定期检验,以保证容器在合理的寿命期限内安全运行.

参考文献

- [1] 张其枢,堵耀庭.不锈钢焊接[M].北京:机械工业出版社,2000:84-93

- [2] Donald Peckner, Bernstein I M. 不锈钢手册[M].顾守仁,周有德,沈万慈,译.北京:机械工业出版社,1987:101-110.
- [3] 张振东.钢铁金相图谱.金相图谱[M].北京:中国科技文化出版社,2005:466-468.
- [4] 隋郁.氯离子对压力容器腐蚀的影响及预防措施[J].太原科技,2001,(4):18-21.
- [5] 张振杰.奥氏体不锈钢应力腐蚀破裂探讨[J].石油化工腐蚀与防护,2005,23(2):48-51.
- [6] 张震.OCr18Ni9Ti奥氏体不锈钢焊接接头应力腐蚀行为的研究[J].木工机床,2002,(3):22-26.