

压力设备腐蚀失效案例统计分析

Corrosion Failure Cases about Pressure Vessels and Pipes

宋光雄, 张晓庆, 常彦衍, 张 峥, 钟群鹏

(北京航空航天大学材料科学与工程学院, 北京 100083)

SONG Guang-xiong, ZHANG Xiao-qing,

CHANG Yan-yan, ZHANG Zheng, ZHONG Qun-peng

(School of Material Science and Engineering,

Beijing University of Aeronautics and Astronautics, Beijing 100083, China)

摘要: 收集整理近年来有关压力容器管道的腐蚀失效案例, 并对其进行了归纳与分析。从整体的腐蚀情况来看, 应力腐蚀及其它应力作用下的腐蚀失效形式是压力容器管道比较突出的腐蚀失效问题, 同时奥氏体不锈钢、碳钢及低合金钢三种材料的腐蚀失效较严重。

关键词: 腐蚀失效; 压力容器; 压力管道; 失效分析; 金属材料

中图分类号: TG172 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381 (2004) 02-0006-04

Abstract: To survey the situation of corrosion failure about pressure vessels and pipes, more than 400 reports and articles related are collected, which concern petro-chemical industry, chemical industry, petroleum industry. The parts that occur corrosion failure include container, piping, heat exchanger, boiler, vessel, tank. The corrosion failure modes concerned are hot corrosion, pit corrosion, crevice corrosion, galvanic corrosion, intergranular corrosion, selective corrosion, stress corrosion cracking, corrosion fatigue, hydrogen attacks, blistering, hydrogen induced cracking, impinging corrosion.

Key words: corrosion failure; pressure vessel; pressure pipe; failure analysis; metal material

腐蚀失效遍及国民经济各个部门, 给国民经济带来巨大损失, 危及生产和人身安全, 腐蚀消耗大量的资源和能源, 造成环境污染, 妨碍新工艺、新技术的发展。因此, 腐蚀失效研究关系到资源和环境保护, 能源和材料节省, 保证生产和生命财产安全, 发展新技术等一系列重大的社会和经济问题。

金属腐蚀失效的起因涉及多方面的因素, 收集腐蚀失效案例, 并加以系统整理, 认真地分析和研究, 找出其中的规律性是很有必要的。日本三菱公司曾对1965-1975年间所发生的腐蚀案例进行了调查统计, 美国杜邦化学公司对1968-1971年的管道及设备腐蚀失效情况进行了调查统计^[1]。这些国外大企业对企业内部的设备腐蚀情况进行统计分析, 为设备的防腐蚀研究提供了可靠的依据。日本材料协会收集发生在本国的有关应力腐蚀及腐蚀疲劳250余例, 对其进行调查分析发现涉及应力腐蚀的材料60%以上是不锈钢, 碳钢占14%, 低合金钢占10%^[2]。

本研究在收集历年压力设备腐蚀失效案例400余例的基础上, 对压力设备腐蚀失效进行了统计分析, 腐蚀案例涉及石油、化工及工程建设等行业, 设备有锅炉、制氢装置、再生塔、反应釜等, 腐蚀破坏

部件包括管道、管线、热交换器、水箱等。

1 压力容器、管道腐蚀失效

金属腐蚀失效类型很多, 一般就环境而言, 可分为湿润环境下的湿腐蚀及高温气体环境下的高温腐蚀。湿环境腐蚀可分为均匀腐蚀和局部腐蚀, 局部腐蚀又可分为点腐蚀、缝隙腐蚀、电偶腐蚀、晶间腐蚀、选择性腐蚀、应力腐蚀、腐蚀疲劳、氢损伤(氢鼓泡、氢诱发裂纹、氢脆、氢腐蚀)、冲刷腐蚀。通过对所收集腐蚀失效案例的统计分析, 各类腐蚀失效所占的比例如图1所示。

从另一项中国石油化工企业调查统计的310件腐蚀失效事例来看, 均匀腐蚀占13%, 高温腐蚀占5%, 局部腐蚀占82%。其中, 局部腐蚀案例中的应力腐蚀案例占全部腐蚀案例的41.6%。日本三菱化工机械公司对1965-1975年间所发生的166件损坏事故调查统计来看, 均匀腐蚀占8.5%, 高温腐蚀占4.9%, 局部腐蚀占86.6%。杜邦化学公司于1968-1971年管道及设备腐蚀失效情况, 如图2所示。上述国内、国外的腐蚀失效情况表明, 80%~90%的腐蚀

失效是局部腐蚀失效, 均匀腐蚀失效所占的比例相对较小。局部腐蚀的危害性比均匀腐蚀大得多, 局部腐蚀常常是突发性的, 可能引起各类事故, 对局部腐蚀应加以警惕。

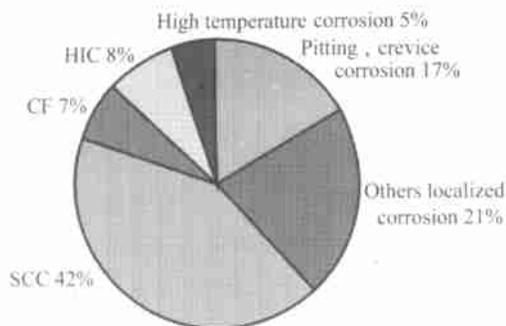


图1 腐蚀案例失效模式分类

Fig.1 Percentage of corrosion failure cases



图2 杜邦化工腐蚀案例失效模式分类

Fig.2 Percentage of corrosion failure cases in DuPont

对比国内外数据表明, 本研究数据中均匀腐蚀失效的比例很低。均匀腐蚀失效的较少是防治均匀腐蚀工作深入及生产水平提高的结果。应认识到压力设备服役过程中, 虽然均匀腐蚀普遍存在但危害较小, 并且在均匀腐蚀发展成失效前因容易被发现, 能够及时采取措施制止。同时防治均匀腐蚀的经验及措施较丰富完善, 有利地遏制了均匀腐蚀失效的发生。另一方面, 压力设备在腐蚀性较强的环境下(如酸、碱、盐类溶液环境), 为防止腐蚀失效常采用不锈钢等耐腐蚀的金属材料, 但这些材料常由于钝化受到破坏而发生局部腐蚀。因此, 压力设备的腐蚀失效主要问题在于局部腐蚀失效, 防腐工作的重点应放在局部腐蚀上, 同时对均匀腐蚀也不能忽视。

压力设备的腐蚀失效中应力腐蚀、腐蚀疲劳及氢致开裂等应力作用下的腐蚀失效情况较突出, 尤其是应力腐蚀失效情况非常严重, 在整个腐蚀失效中所占的比例达到40%以上。这些情况与压力设备服役环境应力载荷情况复杂、腐蚀性强的特点是密切相关的。美国杜邦化工及日本三菱化工腐蚀失效情况数据亦

显示, 应力腐蚀失效占比较大的比例。上述情况也可由另一项中国石化企业的腐蚀失效情况调查得到进一步的证明, 在石油化工企业中绝大多数是压力设备, 这些设备中48%的腐蚀失效是应力腐蚀、腐蚀疲劳及氢致开裂等应力作用下的腐蚀失效, 其中应力腐蚀占41.6%。同时其他材料如碳钢、低合金钢, 在腐蚀性的工作环境及压力容器管道各种应力协同作用下, 都倾向于发生应力腐蚀。这些都说明压力设备的应力作用下的腐蚀失效(尤其是应力腐蚀)是最突出的腐蚀失效问题, 应引起足够的重视。

在腐蚀失效情况中, 点腐蚀、缝隙腐蚀失效比例较高。压力设备服役环境的腐蚀性强, 各种应力(包括工作应力、安装应力、残余应力)较大, 同时设备构件经常在结构或材料方面存在各种缺陷, 这些因素都容易引发点腐蚀、缝隙腐蚀的发生。另外点腐蚀常发展成为穿孔, 有时点蚀坑经常成为应力腐蚀、腐蚀疲劳的起源。

2 腐蚀失效中的材料

奥氏体不锈钢较铁素体及马氏体不锈钢耐蚀性、加工性好, 并具有较好的力学性能, 得到广泛应用。压力设备发生应力腐蚀失效的不锈钢主要是18-8型奥氏体不锈钢, 该种材料使用中的主要危险是氯离子介质引起的应力腐蚀失效。压力设备的环境温度多为50~300, 在此温度范围内 $(1\sim9)\times 10^{-6}$ 的氯离子浓度就可以引起应力腐蚀。氯脆、硝脆、碱脆及由硫化氢等引起的氢致开裂型应力腐蚀是碳钢、低合金钢经常发生的应力腐蚀类型, 例如锅炉常由于碱的富集引起碱性破裂(碱脆)。碳钢和低合金钢材料晶界处碳、氮原子的偏聚或碳化物、氮化物的析出, 和晶界析出物成为位错的障碍, 使位错在晶界处堆积。这些因素使碳钢、低合金钢在一定介质及应力作用下, 产生裂纹、使裂纹进一步发展, 导致应力腐蚀的发生。应力是应力腐蚀发生的必要条件, 调查显示压力设备应力腐蚀失效案例中焊接残余应力是主要应力因素。

应力腐蚀失效案例的材料主要包括碳钢、不锈钢、低合金钢、中合金钢及有色合金, 其中中合金钢及有色合金的应力腐蚀案例较少。各种材料应力腐蚀失效所占比例如图3所示。

从材料上, 压力设备腐蚀失效案例主要涉及五种金属材料: 铸铁、碳钢、不锈钢、低合金钢、中合金及有色合金, 各种材料所占比例如图4所示。

由图4可知, 压力设备的腐蚀失效主要是碳钢、不锈钢、低合金钢三种材料的腐蚀失效, 而中合金、铸铁腐蚀失效较少。调查表明有色合金主要是铜合金、钛合金两种材料的失效。腐蚀失效的材料情况与行业

生产设备的水平及经济因素是密切相关的, 由于国产设备受经济及生产技术水平落后的限制, 材料的选择面窄, 腐蚀环境的服役构件经常选用抗蚀性较差的碳钢、低合金钢材料。相比之下, 美国杜邦化工 1968-1971 年压力容器及设备 90% 以上是不锈钢。中国的这种落后局势决定了设备的腐蚀失效中有较多的碳钢、低合金钢等抗腐蚀性较差的材料。

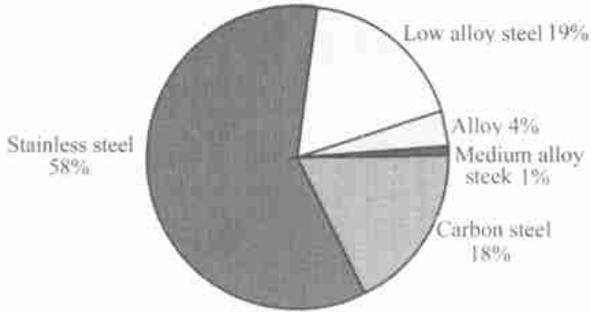


图 3 应力腐蚀失效案例材料分类

Fig. 3 Percentage of materials in SCC cases

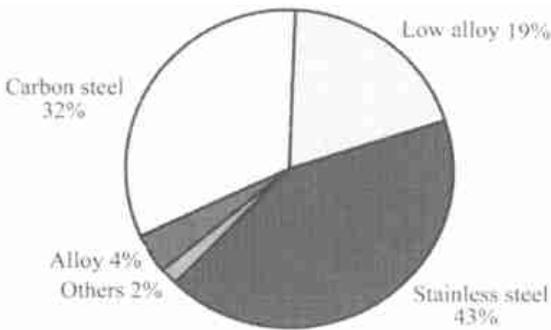


图 4 腐蚀失效材料分类

Fig. 4 Percentage of materials in cases

2.1 不锈钢腐蚀失效

在收集的腐蚀失效案例中, 涉及不锈钢的腐蚀失效案例占全部案例的 2/5 还多。不锈钢材料的选用与工作环境是密切相关的, 图 5 显示了不锈钢材料各种腐蚀失效模式所占的比重。与低合金、碳钢两种材料

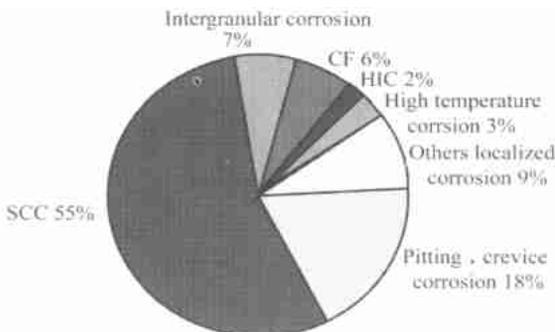


图 5 不锈钢腐蚀失效模式分类

Fig. 5 Percentage of cases in stainless steel

比较, 不锈钢晶间腐蚀案例的数量是较多的。

从材料分类上, 不锈钢的腐蚀失效案例是最多的, 其中奥氏体不锈钢的腐蚀失效最严重, 而其他种类的不锈钢如马氏体、铁素体、双相不锈钢等材料的腐蚀失效较少。发生腐蚀失效的奥氏体不锈钢材料中大部分是 18-8 型不锈钢, 其中 1Cr18Ni9Ti, 0Cr18Ni9 (304), 0Cr17Ni14Mo2 (316) 等三种牌号较为常见。

上世纪七八十年代, 中国奥氏体不锈钢占不锈钢总产量的 80% ~ 85%, 在石油、化工等相关行业的压力设备中用量较大。然而奥氏体不锈钢的使用环境恶劣 (含氯、含碱、含酸环境、温度高) 及使用过程中的不合理工艺 (常带来残余应力), 该钢种发生腐蚀失效的频率较高, 尤其容易发生应力腐蚀、腐蚀疲劳等应力作用下的腐蚀失效。本研究压力设备的奥氏体不锈钢普遍是 18-8 型, 18-8 型奥氏体不锈钢材料经常由于铬和钛、碳含量过高, 使得铁素体含量增加, 影响材料的抗蚀性, 容易发生晶间腐蚀, 并在各种来源的应力条件下发展成为应力腐蚀。

2.2 低合金钢腐蚀失效

低合金钢中, 16Mn 钢腐蚀失效案例所占的比例较大, 占全部低合金钢腐蚀失效案例的 1/2 以上。图 6 显示了低合金钢的各种腐蚀失效模式所占的比例, 有近 3/4 的腐蚀案例是应力腐蚀、腐蚀疲劳及氢致开裂等与应力相关的腐蚀失效案例。与不锈钢及碳钢两种材料相比, 低合金钢材料中氢致开裂等由氢引起的腐蚀失效案例数量较多。

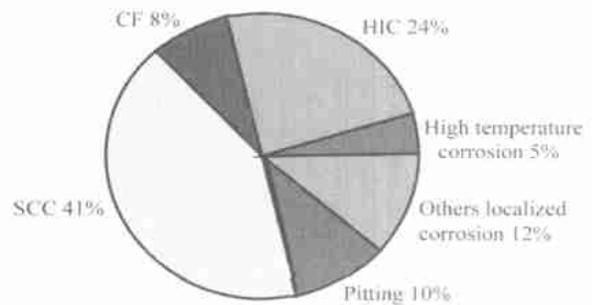


图 6 低合金钢腐蚀失效模式分类

Fig. 6 Percentage of cases in low alloy steel

低合金钢 (如 16Mn) 构件接触的服役环境多为硫化氢或其他富氢溶液, 工作温度较高的环境, 在这种条件下低合金钢较容易发生氢致开裂或发生氢致开裂型的应力腐蚀。在湿的硫化氢环境中, 在 S^{2-} 的毒化作用下, 低合金钢容易引起开裂, 因为低合金钢在上述环境中氢富集的机会较多, 容易引发氢致开裂 (如氢鼓泡), 有时在压力设备各种应力的协同作用下引起氢致开裂型的应力腐蚀。

2.3 碳钢的腐蚀失效

碳钢材料各类腐蚀案例所占的比例如图 7 所示, 碳钢材料中 20[#], 45[#] 及 A3 钢三种材料发生腐蚀失效较频繁。与不锈钢及低合金钢比较, 应力腐蚀、氢致开裂及腐蚀疲劳等三种应力作用下的失效类型所占比例明显减少, 各种局部腐蚀失效的数量明显增多并且较分散, 这些与碳钢材料的特点有密切联系。

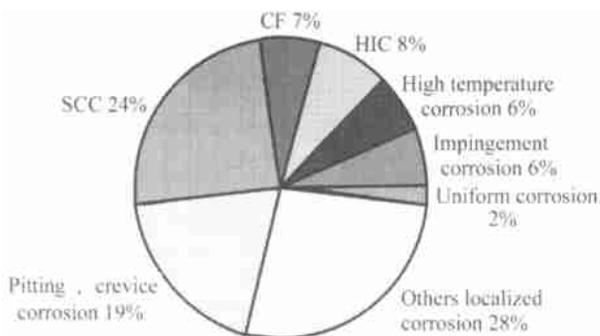


图 7 碳钢腐蚀失效模式分类

Fig. 7 Percentage of cases in carbon steel

碳钢由于价格低廉, 使用广泛、用量较大, 发生腐蚀的情况较多。碳钢材料中铁的负电位最大, 在潮湿大气及水溶液中易生锈。铁锈与材料的表面结合不牢, 不断使材料发生腐蚀。水溶液环境中的氧、氯元素常在各种其他不利因素(温度、应力、腐蚀性介质)的协同作用下, 促使碳钢发生各种局部腐蚀。在石油、化工等行业构件工作环境普遍是酸、碱、盐等具有腐蚀性的溶液环境, 碳钢在这种环境下更容易发生腐蚀。碳钢在酸溶液中浓度不超过某一限度时, 抗蚀性较低; 在碱溶液中, 材料生成保护膜, 但当碱浓度超过一定值时, 保护膜被溶解, 腐蚀加剧, 温度升高腐蚀尤为显著。

3 结束语

(1) 压力设备腐蚀失效案例中, 腐蚀疲劳、应力腐蚀及氢致开裂等应力作用下的腐蚀失效模式占 1/2 以上, 点蚀、缝隙腐蚀失效所占的比例较为明显, 点蚀经常引发腐蚀疲劳、应力腐蚀的发生。因此, 局部腐蚀尤其是应力腐蚀应是防腐工作的重点。

(2) 从材料上来看, 碳钢、低合金钢及奥氏体不锈钢是经常发生腐蚀失效的三种主要材料。奥氏体不锈钢应力腐蚀较严重, 16Mn 钢易受氢的影响发生腐蚀开裂, 碳钢应用广泛腐蚀失效类型分散。腐蚀环境下, 压力设备的材料应根据具体情况正确选择并注意选择合适的加工工艺。

参考文献

[1] 中国腐蚀与防护学会金属腐蚀手册编委会. 金属腐蚀手册[M].

上海: 科学技术出版社, 1987.

[2] KENJIRO K. Failure analysis and prevention in SCC and corrosion fatigue cases [J]. Int J Fatigue, 1998, 145-154.
 [3] 肖纪美. 腐蚀总论 [M]. 北京: 化学工业出版社, 1994.
 [4] 刘民治, 钟明勋. 失效分析的思路与诊断 [M]. 北京: 机械工业出版社, 1993.
 [5] 肖纪美. 应力作用下的金属腐蚀 [M]. 北京: 化学工业出版社, 1990.
 [6] 冈毅民. 中国不锈钢腐蚀手册 [M]. 北京: 冶金工业出版社, 1992.
 [7] 左景伊. 腐蚀数据手册 [M]. 北京: 化学工业出版社, 1982.
 [8] 化工部化工机械研究所. 腐蚀与防护手册 [M]. 化工工业出版社, 1989.

基金项目: 国家重点基础研究发展规划资助项目 (G1999065010)

收稿日期: 2002-10-14; 修订日期: 2002-12-13

作者简介: 宋光雄 (1973-), 男, 博士研究生, 主要从事失效分析、人工智能、专家系统研究, 联系地址: 北京航空航天大学材料学院 (100083)。

* * * * *

(上接第 5 页)

参考文献

[1] 方禹声, 朱吕民. 聚氨酯泡沫塑料 [M]. 北京: 化学工业出版社, 1994. 496-505.
 [2] 王建华, 芦艾, 周秋明. 短切玻璃纤维增强硬质聚氨酯泡沫塑料的压缩性能 [J]. 高分子材料科学与工程, 2001, 17 (3): 150-156.
 [3] 周秋明, 王建华, 等. 空心玻璃微珠复合聚氨酯泡沫塑料的泡孔结构与性能 [J]. 聚氨酯工业, 2002, 17 (2): 13-15.
 [4] 卢子兴, 王建华, 谢若泽, 等. 增强聚氨酯泡沫塑料力学行为的研究 [J]. 复合材料学报, 1999, 16 (2): 39-45.
 [5] KYOTANIT, SONOBE N, TOMITA A. Formation of Highly Orientated Graphite From Polyacrylonitrile by Using a Two-dimensional Space Between Montmorillonite Lamellae [J]. Nature, 1988, 331: 331.
 [6] WANG S, LONG C, WANG X, LI Q, QI Z. Synthesis and Properties of Silicone Rubber /Organomontmorillonite Hybrid Nanocomposites [J]. J Appl Polymer Sci, 1998, 69: 1557.
 [7] 罗忠富, 黄锐, 芦艾. 纳米 CaCO₃ 增强增韧 DHPE 复合材料的研究 [J]. 中国塑料, 2000, 14 (8): 25-29.
 [8] 芦艾, 黄锐, 王建华, 等. 碳酸钙增强聚氨酯泡沫塑料的形态与性能 [J]. 中国塑料, 2001, 15 (4): 32-35.
 [9] FU B X, HSIAO B S, et al. Structural Development during Deformation of Polyurethane Containing Polyhedral Oligomeric Silsesquioxanes (POSS) Molecules [J]. Polymer, 2001, 42: 599-611.

收稿日期: 2003-08-01; 修订日期: 2003-11-11

作者简介: 高四 (1975-), 男, 硕士研究生, 主要从事纳米复合材料研制工作, 联系地址: 湖南长沙国防科学技术大学航材学院 CFC 国防科技重点实验室 (410073)。