

# 16MnR 钢在液氨环境中的应力腐蚀裂纹扩展研究

Stress Corrosion Cracking of 16MnR Low Alloy Steel  
in Anhydrous Ammonia Service

卢志明, 陈冰冰, 高增梁

(浙江工业大学 机械制造及自动化教育部重点实验室, 杭州 310032)

LU Zhiming, CHEN Bingbing, GAO Zengliang

(The MOE Key Laboratory of Mechanical Manufacture and

Automation, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310032, China)

**摘要:** 采用 T 形楔形张开加载(T-WOL) 恒位移试样, 进行 16MnR 钢在无水液氨环境的应力腐蚀实验。实验中采用了 8 只预裂纹试样, 分别加载到不同应力强度因子  $K_{I1}$  值, 放入盛有液氨的实验容器中。试样定期取出测量裂纹的长度, 经总共 3450h 应力腐蚀实验, 测得各试样的裂纹扩展速率在  $0.08 \times 10^{-8} \sim 3.54 \times 10^{-8} \text{ mm/s}$  之间。结果表明: 16MnR 材料在无水液氨环境中裂纹基本没有扩展, 其应力强度因子临界值  $K_{ISCC}$  大于  $90 \text{ MPa} \sqrt{\text{m}}$ 。同时分析了应力腐蚀开裂机理和影响其应力腐蚀行为的介质与材料因素。

**关键词:** 液氨; 应力腐蚀; 16MnR 钢; 临界应力强度因子

中图分类号: TG172 文献标识码: A 文章编号: 1001-4381(2007)10-0007-04

**Abstract:** The stress corrosion crack tests of 16MnR steel in anhydrous ammonia service have been done with the T shape wedge opening loading (T-WOL) constant displacement specimens. A group of eight specimen was used in the tests, every specimen was loaded by loading bolts to the desired  $K_{I1}$  value and then put into a special ammonia storage tank. The specimen were taken out from the tank periodically for crack length measurements. After total 3450 hours tests, the crack growth rate of the specimen were  $0.08 \times 10^{-8} \sim 3.54 \times 10^{-8} \text{ mm/s}$ . Based on the tests and analysis, it can be concluded that the cracks of the 16MnR steel specimen in anhydrous ammonia service almost did not grow, threshold stress intensity factors  $K_{ISCC}$  are higher than  $90 \text{ MPa} \sqrt{\text{m}}$ . The stress corrosion crack mechanism and the effecting factors were also analyzed.

**Key words:** anhydrous ammonia; stress corrosion crack; 16MnR steel; threshold stress intensity factor

应力腐蚀是指金属构件在一定的应力和特定的腐蚀环境下, 造成的低应力脆性破坏现象。产生应力腐蚀必须具备三个要素: 敏感的材料、特定的工作介质和一定的应力水平, 三者相互影响, 协同作用。液氨是一种容易引起钢材应力腐蚀的工作介质之一, 国内外已公布了多起关于储存液氨的压力容器的开裂事故报道<sup>[1-4]</sup>。这些开裂的容器往往是大型的液氨球罐, 裂纹一般位于焊缝和热影响区, 表现为明显的应力腐蚀开裂形态特征。事故原因分析表明, 造成容器在液氨环境中应力腐蚀开裂的原因主要有两个: 一方面是材料因素, 各国报道的开裂球罐一般采用本国的高强度钢制造, 如 CF-62, HT-60 等, 其强度级别较高, 但其韧性较差, 裂纹敏感性相对较高; 另一方面, 是热处理因素, 焊缝部位未进行热处理或热处理不当, 导致结构内

部存在较高的残余应力, 故促进了应力腐蚀开裂。16MnR 钢作为一种综合力学性能良好的低合金钢, 其强度低于高强钢, 却具有良好的可焊性和较高塑性, 同时具备较低裂纹敏感性, 被广泛用于制造各类压力容器。

对于 16MnR 钢在无水液氨环境下的应力腐蚀敏感性, 前人研究较多的是关于储存液氨的压力容器应力腐蚀开裂失效分析, 并提出了改进热处理工艺和采用热喷涂表面处理技术等预防措施, 但对该钢在无水液氨环境下的应力腐蚀系统实验研究比较少<sup>[5,6]</sup>。本研究采用楔形张开加载 WOL 预裂纹试样, 进行 16MnR 钢在无水液氨环境的应力腐蚀实验; 测定应力腐蚀裂纹扩展速率和临界应力强度因子  $K_{ISCC}$  值, 并分析了应力腐蚀开裂机理和影响其应力腐蚀行为的各种因素。

1 材料与实验方法

1.1 材料性能

16MnR 试样材料取自某炼化公司经服役 13a 后退役的液化石油气储罐板材。储罐设计压力

2 MPa, 设计温度为常温, 筒体直径  $\phi 2600\text{mm}$ , 壁厚 22mm, 介质为液化石油气。材料的化学成分和力学性能分析结果如表 1 和表 2。为了检验材料服役后的退化行为, 表中同时列出了国标 GB6654- 86《压力容器用碳素钢和低合金钢板》中规定值。

表 1 16MnR 钢化学成分(质量分数/ %)

Table 1 Chemical composition of 16MnR steel( mass fraction/ %)

Element	C	Mn	Si	S	P
Base material	0. 168	1. 31	0. 412	0. 017	0. 019
GB6654- 86	≤0. 20	1. 2- 1. 6	0. 2- 0. 6	≤0. 035	≤0. 035

表 2 16MnR 钢力学性能

Table 2 Mechanical property of 16MnR steel

Item	$\sigma_s$ / MPa	$\sigma_b$ / MPa	$\delta_5$ / %	$\psi$ / %	$A_{KV}$ / J
Base material	324	544	28. 83	57. 43	46. 0
GB6654- 86	325	500- 650	≥20		≥27

表 1 和表 2 中, 试样采用的 16MnR 材料化学成分和力学性能在标准规定的数值范围内, 即经过 13a 服役后没有发生材料的退化现象, 采用该钢材进行应力腐蚀实验, 其结果具有一定的代表性。

1.2 实验方法

实验依据为国家标准 GB/ T15970- 1998《金属和合金的腐蚀、应力腐蚀试验》。考虑构件在实际使用过程中可能存在的缺陷对应力腐蚀敏感性的影响, 采用了预裂纹试样。这种试样根据加载方式不同分为恒位移试样和恒载荷试样, 本研究采用了自加载的 T 形楔形张开加载( T- WOL) 恒位移试样。该试样利用加载螺栓自身加载, 不需额外加载装置, 比较经济, 而且试样结构紧凑, 便于在实际工作环境下进行暴露试验。

试样照片如图 1 所示, 其几何尺寸见表 3。表中 B 为试样厚度, mm; W 为试样宽度, mm;  $a_0$  为初始裂纹长度, mm;  $C_1$  为端面离加载线距离, mm。

表 3 试样几何尺寸

Table 3 Geometry of the specimen

No	B/ mm	W/ mm	$a_0$ / mm	$c_1$ / mm
1	26. 08	65. 54	23. 70	16. 34
2	26. 16	65. 34	24. 44	16. 82
3	26. 12	65. 60	26. 50	16. 19
4	25. 70	65. 13	26. 10	16. 59
5	26. 06	65. 64	25. 62	16. 30
6	26. 12	65. 67	25. 45	16. 27
7	26. 08	65. 16	24. 80	16. 60
8	26. 09	65. 65	26. 46	16. 33

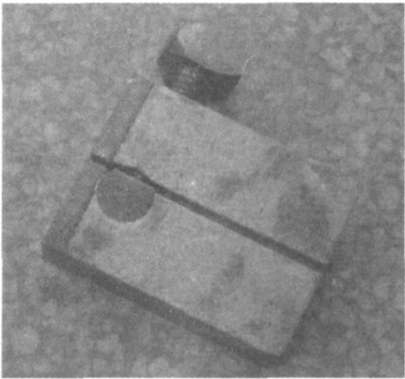


图 1 试样的外形结构

Fig 1 The photograph of specimen

试样加工后, 在空气环境下通过疲劳试验机在缺口处预制疲劳裂纹, 并使疲劳裂纹的长度满足 GB/ T15970 标准中规定的平面应变条件。为了抑制裂纹分叉, 在试样两侧各加工一条 5% 试样厚度的侧槽。

在恒位移实验条件下, 随着裂纹的扩展, 应力强度逐渐降低, 所以原则上单个试样就可以测定  $K_{ISCC}$ , 但为了缩短实验时间, 减少实验过程中偶然误差, 本实验采用一组 8 个试样进行实验。每个试样分别通过加载螺栓加载到不同的  $K_v$  值( $i$  为试样号), 见表 4。加载线上的挠度  $V_y$  通过测量位于试样端面上的引伸计挠度  $V$ , 由式(1)换算得到。根据挠度  $V_y$  查 T- WOL 试样的典型柔度定标曲线可得载荷  $P$ 。

$$V_y = (\frac{a}{a + c_1})V$$

(1)

式中:  $V_y$  为加载点轴线上的挠度, mm;  $V$  为试样端面上的挠度, mm;  $a$  为裂纹长度, mm;  $c_1$  为试样端面离开加载线的距离, mm。

根据 GB/T 15970 标准, T 形楔形张开加载 (T-WOL) 恒位移试样的应力强度因子由下式计算:

$$K_I = \frac{YP}{B \sqrt{a}} \tag{2}$$

式中:  $K_I$  为应力强度因子, MPa  $\sqrt{m}$ ;  $P$  为施加的载荷, N;  $B$  为试样厚度, mm;  $W$  为试样宽度, mm;  $Y$  为应力强度因子系数:

$$Y = 30.96 \left(\frac{a}{W}\right) - 195.8 \left(\frac{a}{W}\right)^2 + 730.6 \left(\frac{a}{W}\right)^3 - 1186.3 \left(\frac{a}{W}\right)^4 + 754.6 \left(\frac{a}{W}\right)^5 \tag{3}$$

实验在专用容器内进行, 实验介质为无水液氨, 其液氨的纯度不低于 99.99% (质量分数, 下同)。实验温度为常温, 容器内液氨介质的压力为 2 MPa。

根据 16MnR 材料在大气环境中的临界应力强度因子  $K_{IC}$  值约为 140 MPa  $\sqrt{m}$ , 初步确定本实验各试样  $K_{II}$  取值范围为 30~ 90 MPa  $\sqrt{m}$ 。实验开始时将 8 个试样分别加载到预定的  $K_{II}$  值, 然后立即放入实验容器中。打开液氨阀充装液氨, 充满后通过回收系统泄

放液氨, 如此反复 3, 4 次, 以排净实验系统中的杂质和空气, 并从充装液氨时开始实验计时。

实验持续一定时间后, 定期将试样从容器中取出, 监测裂纹的长度。参考 GB/T 15970 标准, 实验持续时间取决于所研究的材料和环境, 对于 16MnR 材料在无水液氨环境中的应力腐蚀实验, 取持续实验时间为 500~ 600h。当监测到裂纹停止扩展后, 即可结束实验, 取出试样测量裂纹的最终长度并计算应力强度因子。裂纹终止扩展速率值一般取  $10^{-7} \sim 10^{-9}$  mm/s。旋转加载螺栓, 将裂纹打开, 分别测量 25%  $B$ , 50%  $B$  和 75%  $B$  三个位置上的裂纹长度, 取三个测量值的平均值作为计算应力强度因子  $K_I$  的有效裂纹长度。

2 实验结果

从试样放入实验容器时开始计时, 每隔 500~ 600h 监测一次裂纹的长度, 共监测了四次, 总计腐蚀试验时间为 3450h。每次监测结果表明, 试样的裂纹长度变化均很小, 考虑到实验时间已足够长, 故认为裂纹基本没有扩展。裂纹的最终长度和应力强度因子计算值如表 4 所示。

表 4 试样的裂纹长度和应力强度因子计算  
Table 4 Crack length and stress intensity factors of the specimen

No	$V$ / mm	$a_0$ / mm	Original $K_{II}$ / MPa $\sqrt{m}$	Final $a$ / mm	Crack grow rate / $10^{-8} (mm \cdot s^{-1})$	Final $K_{II}$ / MPa $\sqrt{m}$
1	0.599	23.70	86.02	23.81	0.89	86.03
2	0.454	24.44	66.78	24.50	0.48	66.64
3	0.591	26.50	80.10	26.61	0.89	79.94
4	0.426	26.10	56.25	26.12	0.16	56.22
5	0.386	25.62	50.27	25.63	0.08	50.26
6	0.281	25.45	38.27	25.65	1.61	38.12
7	0.294	24.80	39.66	24.90	0.81	39.58
8	0.586	26.46	88.66	26.90	3.54	87.91

实验结束后, 将试样沿裂纹扩展方向打开, 分析断口形貌。如图 2 为 No7 试样裂纹宏观断口, 其余试样的断口与 No7 试样类似。

从上述裂纹宏观断口可以看出, 发现裂纹尖端基本上为一直线, 除了疲劳裂纹扩展痕迹外, 没有发现应力腐蚀扩展的迹象。

由表 4 可见, 各试样的裂纹扩展速率在  $0.08 \times 10^{-8} \sim 3.54 \times 10^{-8}$  mm/s 之间, 即可以认为应力强度因子  $K_{II}$  在 30~ 90 MPa  $\sqrt{m}$  范围内, 试样裂纹没有扩展。由此可以断定 16MnR 材料在无水液氨环境中的  $K_{ISCC}$  应大于 90 MPa  $\sqrt{m}$ 。



图 2 No7 试样裂纹宏观断口  
Fig. 2 The macro fracture of No7 specimen

### 3 讨论

从环境因素考虑, 纯净的液氨本身并不会发生应力腐蚀开裂 (SCC), 当液氨中含有空气 ( $O_2$ ,  $N_2$ ) 和  $CO_2$  时才发生应力腐蚀<sup>[3]</sup>。这是因为 16MnR 材料在无水液氨环境中的应力腐蚀机理属于阳极溶解型, 当液氨中混入微量的氧等杂质后, 可以使金属表面形成含氧的薄膜, 在应力作用下表面膜破裂, 造成局部的阳极溶解, 从而导致应力腐蚀裂纹不断扩展。而在液氨中加入 0.2% 左右的水将有效降低钢材在液氨环境中的应力腐蚀倾向, 因为少量的水可以使遭受膜破坏的金属重新钝化<sup>[4, 7, 8]</sup>。本实验在开始时, 液氨在实验容器中反复冲装和排放了 3, 4 次, 已基本去除了实验系统中的空气和  $CO_2$  等杂质, 所以 16MnR 试样在相对纯净的无水液氨环境中不易引起应力腐蚀开裂。

从材料因素来看, 钢材的抗拉强度愈高, 应力腐蚀的敏感性愈高。文献<sup>[7]</sup>指出, 防止液氨压力容器发生应力腐蚀的关键是对制造容器的材料加以限制, 推荐采用对液氨环境应力腐蚀不敏感的屈服强度较低的低合金钢。芬兰检测技术中心针对压力容器在液氨环境中预防应力腐蚀的研究, 提出了 TTK-P2-93 指令: 推荐盛放液氨的压力容器用钢屈服强度最大值为 350 MPa, 屈服强度超过 450 MPa 的钢不适用于制造盛放液氨的压力容器<sup>[8]</sup>。16MnR 材料屈服强度为 350 MPa, 没有超过上述指令规定的最大值限制, 所以在无水液氨环境中的应力腐蚀倾向较低。

### 4 结论

(1) 当应力强度因子  $K_{II}$  在 30~90 MPa  $\sqrt{m}$  范围内时, 16MnR 材料 T 形楔形张开加载 (T-WOL) 预裂

纹试样的裂纹扩展速率在  $0.08 \times 10^{-8} \sim 3.54 \times 10^{-8}$  mm/s 之间, 即可以认为试样裂纹没有扩展。

(2) 16MnR 材料在无水液氨环境中应力强度因子临界值  $K_{ISCC}$  大于 90 MPa  $\sqrt{m}$ 。其确切数值有待于采用更大应力强度因子, 并在液氨介质中加入少量空气进一步实验确定。

(3) 综合考虑介质和材料因素, 16MnR 钢材在无水液氨环境中的应力腐蚀敏感性较低。

#### 参考文献

- [1] 肖纪美. 应力作用下的金属腐蚀[M]. 北京: 化学工业出版社, 1990.
- [2] 马继国. 压力容器抗应力腐蚀设计的讨论[J]. 化工设备与管道, 2000, 37(6): 48-53.
- [3] 杨金富, 吴如庆, 汤晓英, 等. CF-62 钢制无水液氨球罐的应力腐蚀[J]. 压力容器, 1999, 16(6): 5-8.
- [4] 竺国荣. 大型液氨球罐检验分析[J]. 压力容器, 1997, 14(6): 47-65.
- [5] LUNDE L, NYBORG R. Prevention of stress corrosion cracking of carbon steels in ammonia[J]. Ammonia Plant Safety (and Related Facilities), 1990, (30): 60-75.
- [6] 马圣骧. 金属热喷涂在炼油设备中的应用[J]. 炼油设计, 1993, 23(2): 55-57.
- [7] 张纯南, 王志文. 高强钢液氨球罐防止应力腐蚀的可行性分析[J]. 化工机械, 1999, 26(1): 55-58.
- [8] Technical Inspection Center. Prevention of stress corrosion cracking in pressure vessels containing anhydrous ammonia TTK directive P2-93[A]. Proceedings of the International Conference on Pressure Vessel Technology [C]. Montreal: ASME, ICPVT, 1996. 467-471.

收稿日期: 2006-10-30; 修订日期: 2007-07-20

作者简介: 卢志明(1966—), 男, 副教授, 博士, 主要从事压力容器与管道技术的研究, 联系地址: 浙江工业大学机电学院(310032)。

## 大型飞机关键技术高层论坛暨中国航空学会 2007 学术年会成功举行

由中国航空学会和中国工程院机械与运载工程学部主办的大型飞机关键技术高层论坛暨中国航空学会 2007 学术年会于 2007 年 9 月 2 日~5 日在广东省深圳市成功举行。来自航空系统、民航、空军、高等院校及国内外相关企事业单位近 600 名专家学者参加了此次盛会。

北京航空材料研究院曹春晓院士在高层论坛上结合大型飞机关键材料应用的发展趋势作了“一代材料技术, 一代大型飞机”的特邀报告。由中国航空学会材料工程分会和复合材料分会共同承办的年会材料专题分会场上, 北京航空材料研究院、北京航空航天大学、南京航空航天大学、同济大学、哈尔滨工业大学、第一飞机设计研究院、兰州理工大学及美国华盛顿大学的 12 位专家分别就大型飞机用复合材料、铝合金、钛合金、刹车装置、风档透明材料等方面的研究及制造技术的发展作了精彩的学术报告。

会议期间, 部分与会代表还参观了在香港举办的 2007 亚洲国际航空展览会。

(中国航空学会材料工程分会)