连多硫酸溶液中奥氏体不锈钢的应力腐蚀开裂

李志强

(中国科学院金属腐蚀与防护研究所 沈阳 110015)

摘 要 评述了奥氏体不锈钢在连多硫酸溶液中的应力腐蚀开裂. 叙述环境、钢中碳含量、热处理、应力等因素的作用.讨论防止应力腐蚀开裂的措施.

关键词 应力腐蚀,奥氏体不锈钢,连多硫酸

在许多工业部门,如炼油、煤液化、核能工业中,连多硫酸容易引起敏化的奥氏体不锈钢(主要是 304、316 不锈钢)应力腐蚀开裂. 国内外一些学者曾对此进行了失效分析[1-9]. 并在实验室中用 Samans 溶液(连多硫酸溶液)研究了不锈钢的电化学行为[10-13, 18],并用 U 形试样研究了应力腐蚀开裂[14-22].

1 连多硫酸的生成和应力腐蚀开裂特征

在炼油工业中,如在氢脱硫装置中处理含硫原油时,不锈钢处在 H_2-H_2S 气氛中,在其表面生成硫化物. 工厂停产时,设备暴露在大气中,这些硫化物就与水汽、空气相互作用,形成连多硫酸. Brophy[15]、Ahmad[18]的试验结果表明,在形成连四硫酸的条件中,FeS 和 O_2 是重要的条件,并提出连四硫酸可按下式形成:$8FeS+11O_2+2H_2O \rightarrow 4Fe_2O_3+2H_2S_4O_6$.实际上形成的是连多硫酸混合液 $H_2S_xO_6$($X=2,3,4,5,6$). 连多硫酸溶液使敏化的不锈钢发生应力腐蚀开裂,所有的裂纹都是沿晶发展的[23].

我国一些连多硫酸应力腐蚀事例,如下所示:

装置	材料	断口	补救措施	文献
制氢装置变换气旋风分离器入口管	SUH330	沿晶裂纹,有硫氧的特征分布		[4]
催化裂化装置再生烟气管道膨胀节	1Cr18Ni9Ti	沿晶断裂、断口含 6.6~8.0%S	900℃×20 分空冷	[5]
转油线	1Cr18Ni9Ti	沿晶界形成硫的网络		[6]
合成氨空气用管道	1Cr18Ni9Ti	裂纹尖端 S%=0.94%		[7]

收到初稿: 1993-09-26, 收到修改稿: 1994-07-23

© 1994-2012 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

2 实验室中连多硫酸溶液的制备[18]

向装有 0℃的两次蒸馏水中,通入 SO_2 气体约 4 小时,当看到气泡从溶液中冒出,停止通入,接着以每秒 30–40 个气泡的速度向溶液中通入 H_2S 约 3.5 小时,使得到的黄色液体沉淀,滤掉沉淀物,滤液即为连多硫酸溶液.此溶液含连多硫酸 0.13M; 也可向亚硫酸溶液中以每秒 30–40 个气泡的速度通入 H_2S 气体,约 4 小时制得.ASTM G35–88[24]中已对用这种溶液进行应力腐蚀试验方法作了规定. 一些研究者也用酸性连多硫酸盐水溶液进行试验[15, 25].

3 环境因素的作用

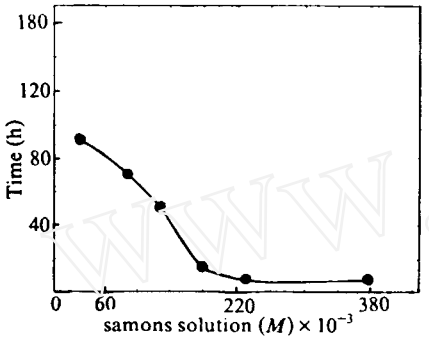


Fig. 1 Effect of polythionic acid concentration on stress corrosion life of sensitized 304 austenitic stainless steel

3.1 酸溶液组成和酸浓度的影响[18]

连多硫酸浓度对敏化不锈钢晶间应力腐蚀开裂的影响如图 1 所示. 当浓度从 0.03M 增加到 0.18M 时, 试件的断裂时间迅速缩短, 浓度进一步增大, 影响不大.研究了连多硫酸混合液中, 各连多硫酸的作用, 试验表明,连四硫酸是导致敏化不锈钢应力腐蚀破裂的主要因素.

3.2 溶液中氧和氯离子的作用

Ahmad[18]研究了氧在应力腐蚀中的作用结果表明,向含 0.38M 连多硫酸中通氧后,连四硫酸浓度由 $2.1\times10^{-1}M$ 增加 $2.6\times10^{-1}M$, 应力腐蚀开裂加剧.煤液化时,氯含量可高达 0.3%(重量百分浓度),且在溶化和氢化前很难去除;在炼油设备中所使用的水也含一些氯化物. 装置中混入几 ppm Cl^-也是很难避免的 .Blom[26], Baylor[20],Brophy[15]等籍加入 NaCl. $CaCl_2$, NH_4Cl 研究了氯离子的作用. 但都限于研究开裂形貌. 从断口形貌可看出, 在沿晶开裂中常混有穿晶开裂.

4 材　料

在连多硫酸环境中, 不锈钢应力腐蚀开裂与其敏化有密切关系.所谓敏化, 即不锈钢在 400–700℃加工制造(如焊缝热影响区)或长期使用时, 由于晶界析出富铬碳化物, 形成贫铬区, 使其耐蚀性能变差. 正如 Piehl[14]指出的, 如能避免敏化, 就能防止连多硫酸应力腐蚀开裂. 目前人们已逐渐认识了敏化的本质, 并建立了预测敏化程度的方法和防止敏化的措施.

4.1 敏化的评定

Saman[14]研究了热处理对含有不同碳含量的 304 不锈钢在酸性硫酸铜溶液中的晶间腐蚀性能和在连多硫酸溶液中晶间应力腐蚀开裂性能的影响, 其结果用时间–温度–敏化曲线(TTS 曲线)表示如图 2. 由图可看出, 在较低的温度部分两种方法所得到的结果十分一致, 但在较高的热处理温度时,酸性硫酸铜溶液更为苛刻.该图也示出了含碳量不同的 304 不锈钢的敏化行为. Baylor[20]用硫酸亚铁溶液评价材料在连多硫酸溶液中的晶间腐蚀开裂性能. 他认为

© 1994-2012 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

这种方法较用连多硫酸溶液试验更为苛刻.

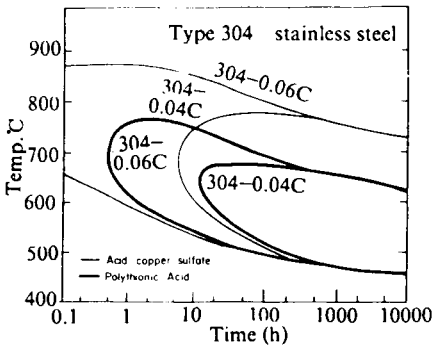


Fig. 2 Effect of heat treatment-temperature and time-on intergranular corrosion in acid copper sulfate solution and IGSCC in polythionic acid solution for Type 304 stainless steel containing different carbon contents

Nishida[19]用电化学再活化法(EPR)研究了321不锈钢的连多硫酸应力腐蚀开裂.用再活化比 $i_r / i_a \times 100$ 表示敏化程度,其中 i_a-阳极最大电流密度, i_r-逆向最大电流密度,确定321不锈钢的连多硫酸应力腐蚀开裂敏感性的敏化阀值为13.1和21%.

上述几种方法都可用来预示不锈钢在连多硫酸溶液中的晶间应力腐蚀敏感性.

4.2 碳含量和热处理[27-29]

奥氏体不锈钢的晶间应力腐蚀开裂敏感性与贫铬区的形成有关,也就是说和不锈钢中固溶碳含量有关.通常固溶碳量在0.015—0.020%时可防止开裂.一些研究者用的钢材(表1)和结果表明(表2),采用低碳或超低碳不锈钢,或用经过一定热处理的钛、铌稳定化的不锈钢可显著改善其耐连多硫酸应力腐蚀开裂性能.小若正伦等[27-29]较详尽地研究了321和347不锈钢中碳含量、Ti/C比值Nb/C比值、固溶处理温度、稳定化处理温度对连多硫酸应力腐蚀开裂的影响.他们发现钢中固溶碳量和固溶处理温度有关(图3).在固溶温度高时,碳化物溶解,固溶碳含量增多,如在1200℃处理时,钢中固溶碳量达0.04%.若此钢进一步受到敏化处理,则有碳化物在晶界析出,形成连续的贫铬区,导致晶间应力腐蚀开裂敏感性增大.若固溶处理温度低于1050℃,则固溶碳量降低到0.01%以下.在进一步敏化处理时,析出的碳化物少,应力腐蚀开裂敏感性减小.但降低固溶处理温度会引起晶粒度减小,高温强度下降.因此在选择热处理温度时,必须从腐蚀和强度两个方面考虑.

Table 1 Composition of studied alloys (wt%)

Steel	Cr	Ni	Mo	C	Si	Mn	
302	17–19	8–10	–	0.15	1.0	2.0	
304	18–20	8–10.5	–	0.08	1.0	2.0	
304L	18–20	8–12	–	0.03	1.0	2.0	
308	19–21	10–12	–	0.08	1.0	2.0	
310	24–26	19–22	–	0.25	1.5	2.0	
316	16–18	10–14	2.0–3.0	0.08	1.0	2.0	
316L	16–18	10–14	2.0–30	0.03	1.0	2.0	
321	17–19	9–12	–	0.08	1.0	2.0	(5×C)Ti
347	17–19	9–13	–	0.08	1.0	2.0	(10×C)(Nb+Ta)
347AP	17–19	9.0–11.5	–	<0.02	0.1–0.5	<2.0	Nb/C<15, N<0.1

© 1994-2012 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

Table 2 Intergranular stress corrosion cracking of austenitic stainless steel in polythionic acid solution at room temperature

Steel	Solution annealed		Solution Annealed+ sensitized		Solution Annealed + stabilization annealed + sensitized	
	No SCC	SCC	No SCC	SCC	No SCC	SCC
302				14		14
304	3,10,15,21			3,10,15,21	14,15	3
304L	3,10,15,21		3,10,15	21	3,15	
310	3			3	3	
316	3,10,21		3	10,21	3	
316L	3,10,21		3,10,21		3	
321	3,10,15,21		3,10,15,21		3,15	
347	3,10,15		3,10,15		3,15	

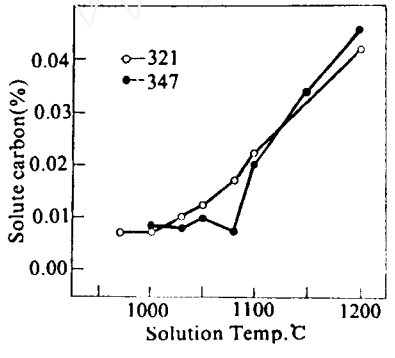


Fig. 3 Solute carbon content of Type 321 and Type 347 stainless steels as a function of solution temperature

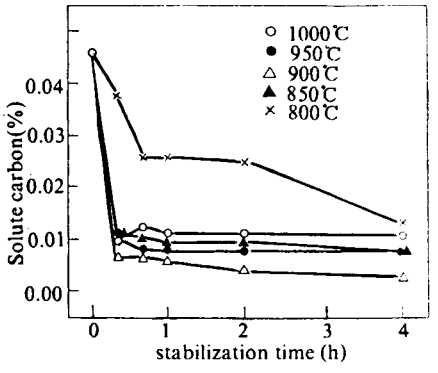


Fig. 4 Solute carbon content of Type 347 stainless steels as a function of stabilization temperature (solution treatment：1200℃ × 30min WQ)

对焊接后或在使用过程中发生敏化的不锈钢，需经稳定化处理，图 4 表示 347 不锈钢的稳定化处理时间和固溶碳量的关系. 在 1200℃ 固溶处理后，再在 900℃ 稳定化处理，保温 20 分钟以上时，固溶碳含量可降到 0.01%以下. 有效地阻止了晶间应力腐蚀开裂，但随着固溶处理温度的降低，它的作用也减小.

图 5 示出了在连多硫酸溶液中，347 不锈钢(18−8Nb)中碳含量和 Nb／C 比值对晶间应力腐蚀开裂的影响. 对 321 钢(18−8Ni)也得到了类似的关系. 由图确定出防止晶间应力腐蚀开裂的临界 Ti／C、Nb／C 比值，并指出此比值随着含碳量减少而增大，如对含 0.05−0.08%C

© 1994-2012 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

的 321 和 347 钢，Ti／C、Nb／C 比值应分别大于 7 和 10，而对含 0.02–0.03%C 的钢，则 Ti／C、Nb／C 的比值应分别大于 10 和 15.

近年来，日本研制出 347AP 不锈钢[29-31]. 它含碳量很低(<0.02)，但含氮量较高 (约 0.08%). 氮含量增多抑制了碳氮化物在晶界的析出，提高了焊缝抗晶间应力腐蚀性能，不需焊后热处理. 氮含量增多还补偿了由于碳含量降低而引起的强度损失.

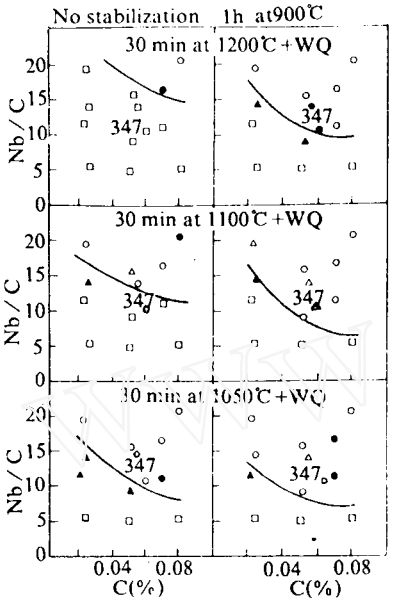


Fig. 5 Effect of carbon content and Nb／C ratio on the IGSCC susceptibility of 18Cr–8Ni–Nb stainless steels (sensitized at 600 ℃ for 500 h) in polythionic acid solution for different stabilization and solution annealing treatments

○ <20μm ●20–50μm
△ 50–100–μm ▲ 100–500μm
□ >500μm

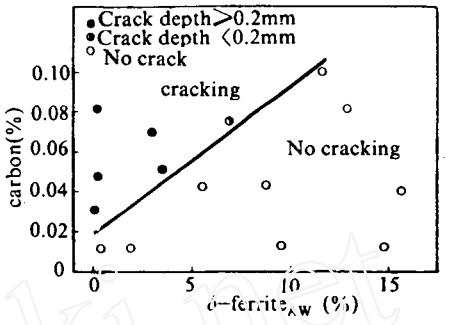


Fig. 6 Effect of carbon and delta ferrite content on polythionic acid IGSCC after PWHT at 690℃ fo 20 h

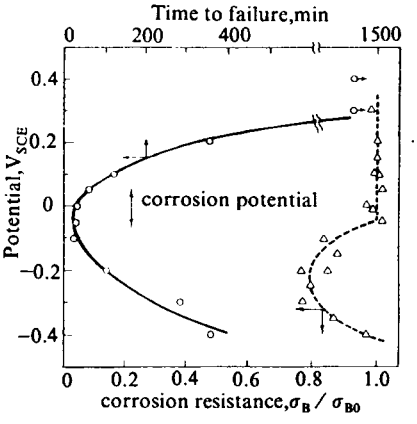


Fig. 7 Time to failure under a nominal stress of 245 MPa and intergranular corrosion susceptibility (without stress) as a function of potential for sensitized (at 650℃ for 5 h) Type 304 stainless steel in polythionic acid solution at room temperature

4.3 组织的影响[16, 22, 32]

奥氏体不锈钢铸件或焊缝，随着 δ 铁素体相的增多，它的耐连多硫酸应力腐蚀性能也相应提高(图 6). 当焊缝中没有 δ 铁素体时，要防止晶间应力腐蚀，则需把碳含量降至 0.011%，若焊缝中含 5%δ 铁素体，含碳量在 0.04%时，就可防止. 文献[22]认为随着 δ 铁素体含量的增多，抑制了 γ／γ、γ／δ 晶界铬的贫化，它不仅阻止了裂纹的萌生，也阻止裂纹的扩展. 但在敏化温度，铁素体易转变成 δ 相，降低了金属的塑性.

© 1994-2012 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

5 电位的影响

松岛[10]和小若正伦[11]研究了敏化的304不锈钢在连多硫酸溶液中，电位对晶间应力腐蚀开裂的作用.图7示出了连多硫酸溶液中，敏化的304不锈钢在加载应力为245MPa时，断裂时间和电位的关系(图中实线)以及在不受力情况下晶间腐蚀敏感性和电位的关系(图中虚线).不受力情况下晶间腐蚀敏感性用浸泡后的抗拉强度 δ_B / 浸泡前的抗拉强度 δ_{B0} 表示. 由图看出，在加载应力为254MPa时晶间应力腐蚀开裂在−0.4到+0.2V(相对SCE)区间发生，而在±0.05V(相对SCE)，即在腐蚀电位，晶间应力腐蚀开裂敏感性最大，无论电位正移或负移，开裂敏感性减小，断裂时间增长. 当电位高于0.3V后，不发生晶间应力腐蚀开裂. 非受力状态下，在−0.2V左右，晶间腐蚀敏感性最大，电位在−0.05V以上时不发生晶间腐蚀.

试验表明，连多硫酸易引起敏化态304不锈钢应力腐蚀开裂，并不是由于介质环境异常苛刻，以致使不锈钢在室温且在浓度很低的情况下断裂，而是由于304不锈钢的腐蚀电位恰处于此钢在连多硫酸溶液中的应力腐蚀电位区间内. 因此在连多硫酸溶液中，不需外加电位即可引起304不锈钢应力腐蚀开裂.

6 应力的作用

至今尚没有人系统地研究过，施加应力对敏化的不锈钢在连多硫酸中应力腐蚀开裂的作用. Dravnieks[1]首先进行了报导(表3). 此后有关的报导虽然很少，但都指出了应力的作用[10, 11].如在图7中，当电位在−0.05V以上时，敏化的304不锈钢在不受力的情况下，不发生晶间腐蚀，而在±0.05V腐蚀电位范围内，在受力状态下，则发生晶间应力腐蚀，由此可以说，在连多硫酸溶液中，应力促进了贫铬区的阳极溶解.

Table 3 Effect of stress on time to failure of sensitized Type 304 stainless steel in polythionic acid solution[11]

δ, MPa	$\delta / \delta_{0.2}$	Time to failure (h)
468.9	3.57	0.33
379.2	2.89	0.47
263.4	2.01	Overnight
93.1	0.71	No failure in 142 h

$\delta_{0.2}$ = 131MPa

7 应力腐蚀开裂机理[11, 33−35]

奥氏体不锈钢在敏化温度(500−800℃)加热时，在其晶界析出碳化物，形成贫铬区.贫铬区的阳极溶解引起了晶间应力腐蚀开裂. 例如敏化的304不锈钢侵入连多硫酸中后，腐蚀电位由−0.4V跃到−0.05V(图8). 这种电位跃迁被认为是在表面形成了硫化物膜.随铬含量的减少，膜的形成速率减慢. 在施加应力后，腐蚀电位反复起伏，意味着硫化物膜破裂，产生阳极溶解，继而硫化物膜又修复. 在膜的这样反复破坏与修复过程中，裂纹不断扩展.但是

© 1994-2012 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

Horowitz[34, 35], 则认为吸附在金属表面上的硫的化合物,催化了阳极溶解反应, 延迟或阻止了钝化. 由于溶解反应是活性通路溶解反应, 因而促进了晶间应力腐蚀开裂.

尽管对连多硫酸晶间应力腐蚀开裂机理已作了许多工作, 但还有一些问题如裂纹是如何萌生的, 又是如何传播的. 表面膜是怎样形成的, 是元素硫[33]、硫化物[10, 11]、硫的化合物、硫酸盐[33, 34], 还是硫氧化合物[4,5,6,21]. 它们的作用如何等等, 都还需进一步研究.

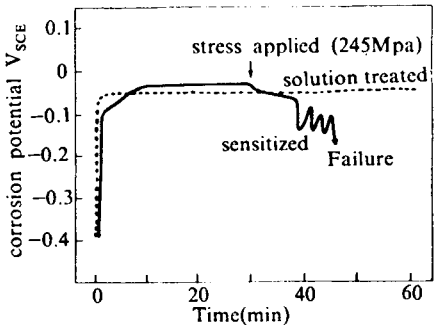


Fig. 8 Corrosion potential as a function of time for Type 304 stainless steel under a nominal stress of 245 MPa in polythionic acid solution at room temperature

8 防止应力腐蚀开裂的措施

(1) 环境控制[36]. 设备停止运行后, 应根据 NACE 标准 RD-01-70(1985 年修订), 采用氮气或惰性气体吹扫, 使与氧(空气)隔绝; 或进行碱洗. 在进行清洗时, 应控制水中 Cl^- 含量; 另外, 亦可利用连多硫酸在高温下不稳定的特点, 在设备停止运行时, 保持加热, 并使温度不低于露点;(2) 选用超低碳不锈钢或经稳定化的不锈钢, 如 321, 347, 347AP, ARMCO Nitronic 50 不锈钢[37];(3) 选择合适的热处理温度. 如对焊接部位, 进行 900℃ / 20 分钟稳定化处理;(4) 设备内表面喷单一铝涂层或复合涂层[38];(5) 设备的热循环次数和振动都应减至最小[9].连多硫酸的应力腐蚀开裂(PASCC)是一种非常危险的破坏形式. 生产实践证明, 采用上述防止措施是有效的. 但迄今为止, 关于连多硫酸应力腐蚀问题无论从理论上还是实践上都有待于进一步地研究和探讨.

参 考 文 献

1 Dravnieks and Samans C H. Proc. API, 1957, Vol. 37, Section Ⅲ, 100.

2 Heller J J and prescott G R. Materials Protection, 1965, **4(9)**:14.

3 Prescott G R, Braun C F and Heller J J. Materials Protection, 1968, **7(3)**: 42.

4 段学章, 张琦. 炼油设计, 1989, **(6)**: 31.

5 余百年, 张洪惠. 物理测试, 1991, **(3)**: 60.

6 段学章, 叶棣. 物理测试, 1991, **(1)**: 42.

7 林秀机. 不锈钢汇编. 中国金属学会特殊钢学术委员会不锈钢专业组, 1985. 67.

8 小若正伦著. 袁宝林等译. 金属的腐蚀破坏与防蚀技术. 北京: 化学工业出版社, 1988, 430.

9 Verma K M, Verma S C, Sinha A K. Br. Corrosion J. 1982, **17(4)**: 315.

10 松岛严. 防食技术, 1973, **22(4)**: 141.

11 小若正伦, 工藤纠夫. 日本金属学会志, 1979, **43(7)**: 595.

12 Ahmad S, Menta M L. Corrosion, 1983, **39(8)**: 330.

13 段学章, 许素珍, 李铁藩. 中国腐蚀与防护学报, 1990, **10(3)**: 271.

© 1994-2012 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

14 Samans C H. Corrosion, 1964, **20(8)**: 256t.

15 Brophy A J. Materials Performance, 1974, **13(5)**: 9.

16 Lendvai-Lintner E. Materials Performance, 1979, **18(3)**: 9.

17 Ahmad S, Menta M L. Corrosion, 1982, **38(6)**: 346.

18 Ahmad S, Menta M L. Corrosion, 1983, **39(8)**: 333.

19 Nishida H, Nakamura K, Takahashi H. Materials Performance, 1984, **23(4)**: 38.

20 Baylor V B and Newsome J F. ORNL / TM-9116, 1984.

21 Singh P M, Malhotra S N. Corrosion, 1987, **43(1)**: 26.

22 Tamaki K, Nakano S, Kimura M. Materials Performance, 1987, **26(8)**: 9.

23 ASM International. Metals Handbook. Ninth Edition, Vol. 13, Corroison, 1987. 1276.

24 ASTM Standard G35-88, Standard Practive for Determining the Susceptibility of Stainless Steels and Related Nickel-Chromium-iron Alloys to Stress Corrosion Cracking in Polythionic Acids.

25 细谷敬三, 山本滕美, 贺川直彦. 防食技术, 1985, **34(10)**: 568.

26 Blom U. Chemical Economy and Engineering Review, 1972, **4(4)**: 47.

27 小若正伦, 工藤纠夫, 太田邦雄. 防食技术, 1976, **25(5)**: 19.

28 Masamichi Kowaka, The Sumitomo Search No. 18 Nov. 1977.

29 Kudo T, et al., Corrosion 85, Paper 169, 1985 NACE Conference.

30 西旭夫. Petrotech., 1990, **13(10)**: 65.

31 Alloy Digest, Sumitomo, 347AP, 1993, August, SS-548.

32 细谷敬三, 山本滕美, 贺川直彦. 防食技术, 1985, **34(12)**: 679.

33 Cragnolino G and Macdonald D D. Corrosion, 1982, **38(8)**: 406.

34 Hugh H Horouwitz. J. Electrochem. Soc. 1985, **132(9)**: 2064.

35 Hugh H Horowitz. Corrosion 85, Paper 61, 1985, NACE Conference.

36 NACE Standard RP-01-70(1985 Revison) Recommended Practice, Protection of Austenitic Stainless Steel from Polythionic Acid Stress Corrosion Cracking During Shutdown of Refinery Equipment.

37 Alloy Digest, 1990, April, SS-304.

38 马圣驷. 炼油设计, 1993, **23(2)**: 55.

STRESS CORROSION CRACKING OF AUSTENITIC STAINLESS STEELS IN POLYTHIONIC ACID SOLUTION

LI Zhiqiang

(Institute of Corrosion and Protection of Metals, The Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110015)

ABSTRACT This paper presents a review of stress corrosion cracking (SCC) of austenitic stainless steels in polythionic acid solution. The influences of several factors, such as environment, carbon content in the steel, heat treatment and stress are described. The mechanism of SCC and the protection measures against SCC are also discussed.

KEY WORDS stress corrosion cracking, austenitic stainless steel, polythionic acid

© 1994-2012 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net