

氟化工不锈钢材料腐蚀失效分析及发生机理研究

王金嫦 (捷普精密工业(广州)有限公司, 广东 广州 510000)

摘要: 传统产业结构的转型, 产品的升级换代需借助新型的氟化工配套材料, 为我国经济的发展锦都提供重要材料基础。目前, 氟化工不锈钢材料在使用过程中, 面临着腐蚀所引发的材料失效现象, 一方面需投入大量成本购买更换设备, 另一方面也加重环境负荷。因此本文主要以回流塔冷凝器失效分析及失效影响因素探究为例, 分析腐蚀失效发生原因, 并采取保护措施规避此类问题, 并通过研究腐蚀失效的机理, 改进氟化工行业设备技术, 为设备的安全运行保驾护航。

关键词: 不锈钢管道; 失效分析; 腐蚀机理; 局部腐蚀

1 氟化工不锈钢材料的腐蚀机理

1.1 点蚀

点蚀指的是敏感类材料在含侵蚀性的离子介质中被腐蚀, 表面呈现点状或麻状局部腐蚀形式。点蚀腐蚀经常发生在金属表面, 线性腐蚀过程包含钝化膜的溶解破裂、亚稳态点蚀、稳态点蚀生长(或者点蚀区域金属表面再钝化)几个阶段, 此外, 点蚀数量少且随机, 再加之尺寸小, 发展速度快, 因此点蚀位置无法精准的预测^[1]。

1.2 晶间腐蚀

晶间腐蚀理论含两种: 一是贫铬理论, 二是晶界处杂质或第二相选择溶解理论。前者主要是晶界及其成其周围区域铬被消耗量补充不及时引发贫铬现象, 形成晶间腐蚀; 不锈钢材料经过晶间腐蚀后, 不易被发现, 不锈钢材料表面仍非常光亮。

1.3 应力腐蚀开裂

应力腐蚀开裂又被称为 SCC, 主要受制于拉应力及介质共同作用引发腐蚀开裂现象。作为隐蔽腐蚀的一种, 易引发安全事故影响金属材料使用寿命。经研究表明, 点蚀坑是引发腐蚀疲劳破裂的主要起源。应力腐蚀开裂应力来源于内外压力差应力、温差应力及焊接残余应力等, 破坏钝化膜, 受氢氟酸环境影响, 产生微裂纹于应力集中部位, 使材料发生应力腐蚀失效^[2]。

1.4 缝隙腐蚀

在表面腐蚀物、附着物的影响下, 金属及非金属开始出现缝隙, 介质进入生成缝隙腐蚀。氟化工行业焊接产生的裂纹、零部件接触有缝隙都会给予氢氟酸等腐蚀性介质渗入的机会, 缝隙腐蚀严重并呈现大阴极小阳极特性, 导致设备失效。

2 回流塔冷凝器失效分析及失效影响因素探究

2.1 失效情况概述

某化工企业使用的换热型压力回流塔冷凝器在使用 4 个月后, 位于冷凝器上部引水出口接管的三根冷凝管出现泄漏。冷凝器直径 600mm, 容器高 7299mm, 换热面积达到 100m²。根据下图可以看出, 冷凝管失效部位位于盐水出口处顶部, 表面腐蚀痕迹严重, 因此为了能

够分清三根冷凝管, 可按照 1~3 号对冷凝管进行编号。管 1 裂纹中部孔洞较小, 裂纹长度达到 3cm, 从而贯穿整个管道; 管道 1 和管道 2 是最先泄露的两根冷凝管, 而两者的区别在于管道 1 裂纹中部孔洞较小, 整个裂纹长度达 3cm, 并贯穿整个管道; 管道 2 具有宏观较小孔洞; 而管道 3 不仅泄漏面积要晚于前两根管道, 同时泄漏腐蚀面积以及穿孔部位也呈现最大化。

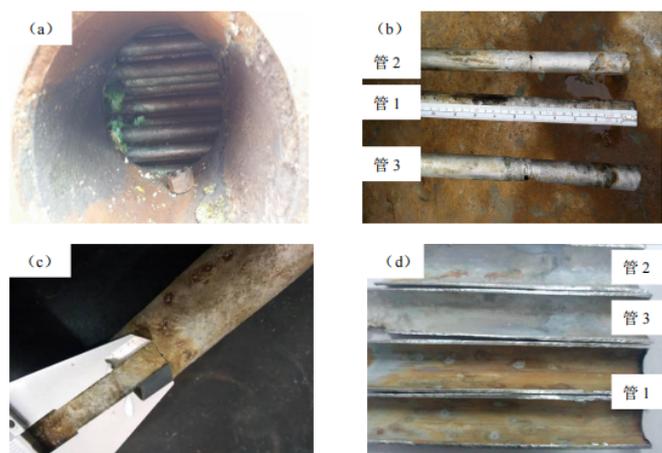


图 1

2.2 腐蚀原因分析

关于三根冷凝管道腐蚀的原因主要有以下几点原因: 第一, 管道 1 当中所富含的碳含量超标, 再加之受到氯离子的侵蚀, 引发点蚀腐蚀并在拉应力的双重作用下, 转换成腐蚀开裂管道 1 失效, 导致大量的介质流入管道 2 管道 3; 第二, 管道 2 失去效用主要原因是碳含量不达标且碳含量要高于管道 3, 从而引发穿透现象。在进行修复的过程当中, 也无法避免少量的介质流入管道 3, 最终引发管道泄漏 3 并失效; 第三, 从整体上来看三根冷凝管没有使用标准的材料制作, 随着盐水出口处温度的逐渐升高, 加剧了出口处点蚀敏感度, 最终爆发腐蚀反应^[3]。

2.3 失效影响因素研究

在本文中为了研究冷凝器不锈钢管道发生失效的影响因素, 采用电化学测试手段, 使用 304L 不锈钢、316L 不锈钢以及 2205 不锈钢, 分明测试不锈钢在不 CaCl₂、

HF、HCl 以及不同温度下点蚀敏感性以及钝化膜稳定性的研究。

表 1 304L 不锈钢在不同温度和不同 CaCl₂ 浓度下的点蚀电位

温度	浓度	Eb/V
2℃	30CaCl ₂	0.1368
	35CaCl ₂	-0.1378
	40CaCl ₂	-0.1391
6℃	30CaCl ₂	-0.0542
	35CaCl ₂	-0.1484
	40CaCl ₂	-0.1609
10℃	30CaCl ₂	-0.0669
	35CaCl ₂	-0.1568
	40CaCl ₂	-0.2129

实验方法为：在管道 1 和管道 2 的盐水出口处使用浓度为 30%、35% 以及 40% 的氯化钙，并运用电化学手段分析在不同氯化钙浓度影响下管道的点蚀敏感性；实验温度对点蚀敏感性的影响，可使用单孔恒温水浴锅控制温度，并将盐水出口处的温度设定为 2℃、6℃ 以及 10℃，以防温度失控可在水浴锅中填入冰块。对以上两者因素的分析可采用正交设计方式做深入研究；分析 HF 和无水 HCl 介质，可借助浸泡法在 30% CaCl₂ 的基础上，分别加入 1% HF+0.5% HCl、2% HF+1% HCl、4% HF+2% HCl，在 5℃ 环境下，研究 HF 和 HCl 浓度对 304L 及 316L 不锈钢耐蚀性的影响。

2.4 试验结果及分析

2.4.1 温度和 CaCl₂ 浓度对耐蚀性的影响

下述实验数据表明，受制于 2205 双相不锈钢良好的自我修复能力，维持相同的氯化钙浓度，2205 双相不锈钢在温度的持续上升状态下，点蚀敏感性降低；而当温度不变，氯化钙浓度上升时，点蚀敏感性无明显变化。其点蚀电位高，溶液浓度对其影响小，在一定温度范围内，温度对其点蚀电位影响不大。

而通过 304L 不锈钢、316L 不锈钢的对比研究不同温度及不同 CaCl₂ 浓度对不锈钢点蚀敏感性的影响，可以发现，前者在一定浓度的 CaCl₂ 环境下，温度的逐渐升高也会同步增高蚀敏感性，降低点蚀电位。因此导致管道失效部位集中在盐水出口处；而后者 CaCl₂ 浓度没有对点蚀敏感性造成过大腐蚀影响，因此温度成为其点蚀敏感性的主要影响因素。再加之 316L 不锈钢耐点蚀性能优于 304L 不锈钢，因此可以有效提升材料耐腐蚀性^[4]。

总的来说，316L 和 2205 不锈钢在低温条件下，点蚀电位高，304L 受温度影响相对较大。但是冷凝器实际温度在 -35℃ ~0℃，因此低于 0℃ 环境，不锈钢应点蚀电位高，因此在管道较高温度处易发生腐蚀。

表 2 316L 不锈钢在不同温度和不同 CaCl₂ 浓度下的点蚀电位

温度	浓度	Eb/V
----	----	------

2℃	30CaCl ₂	0.8934
	35CaCl ₂	0.9013
	40CaCl ₂	0.9231
6℃	30CaCl ₂	0.6867
	35CaCl ₂	0.4761
	40CaCl ₂	0.3811
10℃	30CaCl ₂	0.5119
	35CaCl ₂	0.3939
	40CaCl ₂	0.1128

2.4.2 CaCl₂ 溶液中 HF 和 HCl 对不锈钢耐蚀性的影响

根据下述表格数据可以看出 304L 不锈钢浸泡 14d 时阻抗值达到最小，表明钝化膜易发生点蚀腐蚀，316L 不锈钢在浸泡中一直遭到 Cl⁻ 侵蚀，但是随着其自身逐渐修复点蚀核，破坏力度不大；2205 不锈钢钝化膜在浸泡期间呈现稳定状态。此外，三种不锈钢浸泡初期膜阻值逐渐增大，但是 304L 不锈钢在 7d 时，阻值达到最大后并开始降低，2205 双相不锈钢膜阻值一直趋于稳定^[5]。

表 3 2205 双相不锈钢在

不同温度和不同 CaCl₂ 浓度下的点蚀电位

温度	浓度	Eb/V
2℃	30CaCl ₂	0.9248
	35CaCl ₂	0.9223
	40CaCl ₂	0.8332
6℃	30CaCl ₂	0.8932
	35CaCl ₂	0.9029
	40CaCl ₂	0.9088
10℃	30CaCl ₂	0.8944
	35CaCl ₂	0.8989
	40CaCl ₂	0.9175

3 结论

综上所述，本文通过研究冷凝器氟化工装置不锈钢材料，通过研究其因不同因素导致腐蚀所引起的失效状况，采取实验进行深入探究。在降低不锈钢选材经济损失的同时，通过有效措施防护不锈钢的腐蚀现象，规避材料腐蚀所引起得安全隐患，为企业的正常生产保驾护航。

参考文献：

- [1] 曾洪涛, 向嵩, 刘松林, 何勇刚等. 904L 不锈钢在氢氟酸和浓硫酸混合液中的腐蚀行为 [J]. 中国腐蚀与防护学报, 2013, 33(3).
- [2] 龚利华, 张欢, 程东亮等. 焊接工艺及焊后固溶处理对双相不锈钢钝化膜稳定性的影响 [J]. 焊接学报, 2013, 34(10): 109-112.
- [3] 李壮, 党晓雨, 梁平等. Q235 钢在不同温度和浓度下氢氟酸中的腐蚀性研究 [J]. 全面腐蚀控制, 2014(8): 60-62, 70.
- [4] 罗亚敏. 我国含氟材料产业现状和发展趋势 [J]. 化工新型材料, 2010, 38(1): 31-34.
- [5] 韩永奇, 韩晨曦. 氟化工：“黄金”产业缘何没有显现黄金效应 [J]. 化工新型材料, 2010, 38(1): 31-34.