

日 本

化学工业的腐蚀和防腐蚀技术

化学工业部科学技术情报研究所

目 录

化学工业的腐蚀和防腐技术

化学工业出版社 北京 100011

前 言

化学工业中的腐蚀问题十分严重，尤其是近年来化工装置在向大型化、高压化、高温化及超低温化等方向发展，操作条件愈加苛刻，各种化工装置的腐蚀事故更加频繁，这就严重地影响到化工装置的长期、高效及安全运转，因此，解决化工装置的腐蚀问题已成为高速度发展化学工业的当务之急。

本资料从分析化学工业中的腐蚀损失和危害入手，剖析了化学工业中所发生的各类腐蚀事故及其解决途径，比较系统而详细地介绍了化学工业中所采用的各种防腐蚀技术的现状及其发展。

本资料的特点是内容全面、联系实际，适合从事化工防腐蚀工作的技术人员、管理人员及操作人员阅读。

编 者

1981年3月10日

目 录

一、日本化学工业的腐蚀危害	(1)
(一) 腐蚀损失	(1)
1. 新建化工设备的腐蚀损失额	(2)
2. 原有化工设备的腐蚀损失额	(2)
(二) 化学工业中各类腐蚀事故	(4)
(三) 腐蚀原因分析	(5)
1. 化工腐蚀分类	(5)
2. 应力腐蚀破裂	(7)
3. 高温腐蚀	(17)
二、日本化学工业中所采用的防腐蚀技术	(20)
(一) 耐蚀材料	(20)
1. 金属材料	(20)
2. 非金属材料	(26)
(二) 有机覆盖层防腐蚀	(30)
1. 防腐蚀涂料	(30)
2. 有机材料衬里	(36)
3. 防腐蚀带防腐蚀	(36)
(三) 电化学防腐蚀	(38)
1. 牺牲阳极法	(38)
2. 外部电源方式	(42)
(四) 缓蚀剂防腐蚀	(51)
1. 缓蚀剂分类	(51)
2. 缓蚀剂的应用	(54)
3. 日本的水质稳定技术	(59)

三、日本化学工业中的防腐蚀设计.....	(64)
(一) 材料设计的重要性	(64)
(二) 防腐蚀设计的内容	(64)
(三) 材料选择	(65)
1. 选材时应考虑的几个问题	(65)
2. 选择材料的顺序	(66)
(四) 防腐蚀结构设计的一般原则	(66)
1. 结构越简单越好	(66)
2. 避免残留水分	(67)
3. 联接与焊接时应注意的问题	(68)
4. 考虑腐蚀引起的尺寸变化	(69)
5. 针对腐蚀因素的防腐蚀结构	(69)
(五) 防腐蚀强度设计	(74)
1. 对于均匀腐蚀的腐蚀余量的取法	(74)
2. 腐蚀环境下的强度设计	(74)
四、日本化学工业中的防腐蚀管理.....	(75)
(一) 试车管理	(75)
(二) 生产(正常)运转管理	(75)
1. 运转条件的管理	(77)
2. 腐蚀状况的检测方法	(77)
(三) 停车管理	(84)

日 本

化学工业的腐蚀和防腐蚀技术

在世界范围内，腐蚀问题是一个很普遍很严重的问题，腐蚀遍布各个行业，目前已成为国民经济中的最大灾难。日本作为一个工业发达国家，为高速度发展化学工业，对其腐蚀与防腐蚀的研究十分重视，目前具有比较高的技术水平，有很多地方值得我们参考。

一、日本化学工业的腐蚀危害

(一) 腐蚀损失

日本化学工业中腐蚀问题非常严重，据1976年调查〔1〕，日本化学工业及其关联工业的腐蚀损失额达一兆零三百七十七亿日元，其中化学工业的腐蚀损失额为一千五百四十三亿日元，约占腐蚀损失总额的15%，机械工业（包括化工机械）的腐蚀损失额约为四千二百八十亿日元，约占41%，其它工业的腐蚀损失额约为四千五百五十四亿日元，约占44%（详见表1）。

表 1 化学工业及其关联工业的腐蚀损失额

工 业 部 门	腐 蚀 损 失 额 (亿日元)	比 率 (%)
化 学 工 业	1543.0	14.9
机 械 工 业 (包括化工机械)	4279.9	41.2
其 它 工 业 (包括能源、运输、建设、冶金)	4554.51	43.9
合 计	10377.41	100

此次调查的范围极其广泛，但有很多方面的腐蚀损失因遗漏而未计算在内，据分析，仅防腐涂料及施工费一项遗漏数额就约达一兆日元，考虑到各种遗漏，日本腐蚀调查委员

会估计，化学工业及其关联工业等的腐蚀损失额将达到二兆五千五百多亿日元，加上间接损失，其腐蚀损失总额约为四兆日元〔2〕，占日本1976年国民生产总值的3%左右。

化学工业的腐蚀损失额包括以下几个方面：

1. 新建化工设备的腐蚀损失额

此项腐蚀损失额是按炼油，石油化工，有机合成，纯碱，合成树脂，汽车轮胎，化肥，无机产品等行业进行统计的，1974年度新建化工设备的腐蚀损失额约为九百五十亿日元，相当于设备总投资额的7.2%，其中包括使用特殊材料（其中不锈钢使用量为十六万吨，造成的腐蚀损失额为六百四十亿日元，钛材为一千吨，造成的腐蚀损失额为六十亿日元，等等）的腐蚀损失额约为七百九十亿日元；包括由于部件腐蚀而更换的材料的腐蚀损失额为九十二亿日元和使用防腐蚀涂料及其施工的腐蚀损失额约为六十六亿日元。（详见表2）

表 2 新建化工设备的腐蚀损失额

	设备投资额		使用特殊材料的腐蚀损失额		部件腐蚀而替换的材料的腐蚀损失额		防腐涂料及施工费	
	%	金额 (亿日元)	%	金额 (亿日元)	%	金额 (亿日元)	%	金额 (亿日元)
炼 油	34	4502	3	135	1	45	0.5	22.5
石油化工	23	3043	5	152	0.6	18.2	0.5	15.2
有机合成	9	1197	10	120	0.3	3.6	0.5	6.0
纯 碱	9	1183	20	236	0.3	3.5	0.4	4.7
合成树脂	7	932	5	46.6	0.6	5.6	0.5	4.7
汽车轮胎	4.8	634	2	12.7	0.7	4.4	0.7	4.4
化 肥	4.1	538	5	26.9	0.6	3.2	0.5	2.7
无机产品	3.4	459	7	32.1	0.5	2.3	0.5	2.3
其 它	5.7	758	4	30.2	0.8	6.1	0.5	3.8
合 计	100	13246		791.5		91.9		66.3

2. 原有化工设备的腐蚀损失额

(1) 炼油厂的原有化工设备及贮罐的腐蚀损失额

此项腐蚀损失额包括维修费中有关防腐蚀的费用（包括防腐涂料及其施工费）及其它有关防腐的费用（如缓蚀剂的费用等），据调查，1974年炼油厂原有的化工设备的腐蚀损失额为二百一十四点七亿日元，贮罐的腐蚀损失额为十八点一亿日元，两项腐蚀损失额合计约为二百三十三亿日元。

(2) 原有一般化工设备的腐蚀损失额

据统计整个化学工业1974年度的总销售额为七兆二千亿日元，原有一般化工设备的总维修费约为一千三百九十五亿日元，其中用于防腐费用约为三百六十亿日元，占总维修费的25.8%。（详见表3）。

表 3 一般化工设备的腐蚀损失额

	1974年度 总销售额 (亿日元)	1974年 总维修费 (亿日元)	维修费中的 防腐蚀费 (亿日元)	维修费的种类(%)		
				维 修	涂 料 及施工	其 它
石 油 化 工	24648	495	99	70	10	20
焦 油 { 杂酚油	84.4	4	0.72	70	10	20
	沥 青	122	0.72	70	10	20
合 成 纤 维	7000	32	9.6	77	16.5	6.5
合 成 氨	2220	67	17	70	25	5
尿 素	1320	27	7.5	77	19	4
硫 酸 铵	260	6.7	2.3	70	29	1
烧 碱、氯 气	1700	87	51	85	11	4
甲 醇	481	11.5	1.9	66	15	19
甲 醛	111.1	1.67	0.34	74	22	4
其 它	34053	663	171			
合 计	72000	1395	360			

* 此其它项包括电化学防腐蚀，缓蚀剂等。

据以上各项调查，1974年化学工业总的腐蚀损失额达一千五百四十三亿日元。（详见表4）。

表 4 1974年化学工业腐蚀损失总额

设 备	腐 蚀 损 失 额 (亿日元)
新建化工设备	950
炼油厂原有化工设备及贮罐	233
原有一般化工设备	360
合 计	1543

另外，就其金属腐蚀量来估计，如按钢铁年产量的20%计算，日本每年所造成的钢铁损失相当于两千多万吨。日本是一个资源贫乏的国家，大部分钢铁原料依赖于进口，其中98%的铁矿石、80%的焦炭需要从国外输入。两千万吨的钢铁损失对于日本的资源、能

源来说是一个巨大的损耗。(详见表5)。

表 5 2000万吨钢所需要的原料资源

原料资源	数 量 (万 吨)
铁 矿 石	600
烧 结 矿	2200
焦 炭	900
电 力	40000 (万度)
水	10 (亿吨)

毫米,相当于阿拉伯国家平均腐蚀率的八十倍。再加上化学工业特有的高温、高腐蚀性环境,设备的腐蚀就更加严重了。据测试,若材料的厚度被腐蚀减少1%,那么它的强度则降低5~10%。因此,由于腐蚀经常发生设备破坏事故。

从表5统计来看,仅其中10亿吨水的损耗就相当于拥有一千万人口的东京200天的用水量。可见因腐蚀所造成的损失是多么巨大。

腐蚀不仅造成巨额的经济损失,而且严重影响安全生产。日本是一个气候潮湿的国家,其相对湿度在70%以上的时间,一年之内达八个月之久,钢铁在大气中的腐蚀率相当高,一年的平均腐蚀率达0.16

表 6 化工装置的破坏类型

	破 坏 类 型	件 数	比 例 %
腐 蚀 损 伤	全 面 腐 蚀	113	14.56
	局 部 腐 蚀	134	17.27
	点蚀、间隙腐蚀	66	8.50
	应力腐蚀破裂	292	37.63
	氢 脆	21	2.17
	侵 蚀	36	4.64
	干 蚀	53	6.83
	腐 蚀 疲 劳	34	4.38
	其 它	27	3.48
	合 计	776	100.00
机 械 损 伤	脆 性 破 坏	61	12.05
	疲 劳	221	43.67
	延 展 性 破 坏	31	6.13
	高 温 破 坏	115	27.73
	焊 接 缺 陷	31	6.13
	劣 化 等	47	9.29
	合 计	506	100.00

表 7 各种材料的破坏件数

	材 质	件 数	比 例 %
腐 蚀 损 伤	碳 钢	213	27.45
	低 合 金 钢	47	6.06
	铁 素 体 不 锈 钢	30	3.86
	奥 氏 体 不 锈 钢	372	47.94
	高 合 金 钢	24	3.09
	非 铁 金 属 等	90	11.60
	合 计	776	100.00
机 械 损 伤	碳 钢	132	26.09
	低 合 金 钢	137	27.07
	铁 素 体 不 锈 钢	41	8.10
	奥 氏 体 不 锈 钢	128	25.30
	高 合 金 钢	41	8.10
	非 铁 金 属 等	27	5.34
	合 计	506	100.00

(二)化学工业中各类腐蚀事故

据日本住友化学工业公司所统计的从1955年到1979年发生的1282件化工装置损伤事故

表 8 各种化工装置的破坏件数

	装置类型	件数	比例%
腐 蚀 损 伤	反应器、裂解炉	137	17.66
	蒸发器、热交换器	243	31.31
	分离塔、吸收塔	52	6.70
	干燥塔	36	4.64
	输送设备	60	7.73
	配管	159	20.49
	贮槽	57	7.35
	其它合计	32	4.12
机 械 损 伤	反应器、裂解炉	105	20.75
	蒸发器、热交换器	37	7.31
	分离塔、吸收塔	29	5.73
	干燥机、粉碎机	21	4.15
	输送设备	174	34.39
	配管	78	15.42
	其它	62	12.25
	合计	506	100.00

中，腐蚀损伤776件，占全部损伤事故60.5%，机械损伤506件，占39.5%〔3〕。其破坏类型、各种材料的破坏件数及各种化工装置的破坏件数详见表6，表7及表8所示。

日本住友化学工业公司爱媛制造所研究部的武川哲也，石丸裕等人还专门对从1955年到1976年十七年间石油化工装置所发生的306起腐蚀损伤事例进行了详细分析，分析结果详见表9、表10〔4〕。

由于设备的腐蚀破坏事故，除造成经济损失和影响正常生产外，还会造成严重的公害和危及人身安全。如横滨一合成氨厂，曾因分离塔的配管腐蚀而引起爆炸，造成死1人，伤23人的重大事故。

(三) 腐蚀原因分析

1. 化工腐蚀的分类

从以上各表可见，造成化工装置腐蚀损伤的原因很多，据分析主要有：①选择

表 9 石油化工装置损伤事例 (以装置分)

腐 蚀 类 型	装 置	反 应 器 、 裂 解 炉	蒸 溜 塔 、 热 交 换 器	分 离 塔 、 吸 收 塔	结 晶 器 、 干 燥 器	粉 碎 机	输 送 设 备	配 管	贮 槽	构 造 物	其 它	件 数	比 率 %
均匀腐蚀		5	17	1	1	1	3	8	3		1	40	13.07
点蚀、间隙腐蚀		7	17	2	2		2	7	2			35	11.44
局部腐蚀		10	17	3	2		4	10	3		1	50	16.34
流动腐蚀		1	5				5	2			2	15	4.90
干燥腐蚀		10	3	1	1			1				16	5.23
氢蚀		2	2	1			1		1		1	9	2.94
应力腐蚀破裂		27	30	18	9	3	4	27	7	2	2	129	42.16
腐蚀疲劳			3	1			2	1				7	2.29
熔融盐腐蚀		3			1						2	5	1.63
合计		61	94	27	16	4	21	56	16	2	9	306	100.00
比率%		19.93	30.72	8.82	5.22	1.31	6.86	18.30	5.23	0.66	2.94		

表 10

石油化工装置腐蚀事例 (按材料分类)

腐 蚀 类 型	碳 钢	低 合 金 钢	奥 氏 体 不 锈 钢	不 锈 钢	高 合 金 钢	Cu 系	Al 系	Ti 系	非 铁 金 属	无 机 材 料	有 机 材 料	其 它 数	比 率 (%)
均匀腐蚀	16	3	1	14	1	1			4			40	13.07
点蚀、间 隙 腐 蚀	11	2	4	17					1			35	11.43
局部腐蚀	13	1	1	22	4	4		3		2		50	16.34
流动腐蚀	6		1	2	1	3	1	1				15	4.90
干 蚀	3	5		6	2							16	5.23
熔融盐腐蚀				1	2	1	1					5	1.63
氢 脆	2	5			1				1			9	2.94
应力腐 蚀 破 裂	17	7	4	90	5	6						129	42.16
腐蚀疲劳	2			3			2					7	2.29
合 计	70	23	11	155	16	15	4	4	6	2		306	
比率 (%)	22.88	7.52	3.59	50.65	5.23	4.90	1.31	1.31	1.96	0.66			

腐蚀, ②缝隙腐蚀, ③机械化学作用的腐蚀, ④电化学腐蚀, ⑤化学腐蚀, ⑥生物腐蚀, ⑦高温腐蚀等, 造成腐蚀的主要因素及腐蚀事例如表11所示〔5〕。

表 11

化工装置腐蚀分类表

腐 蚀 类 型	腐 蚀 主 要 原 因	腐 蚀 事 例
选择腐蚀	合金成份的电位差或合金成份浓度不均匀分布	脱锌、石墨化、成分析出, 晶间腐蚀
缝隙腐蚀	在缝隙中化学方式移动 (扩散) 的迟滞	点蚀、缝隙腐蚀、丝状腐蚀、沉积物腐蚀
机械化学作用的腐蚀	由于机械外力作用, 表面膜破坏和金属的塑性变形	应力腐蚀破裂 (活性通路腐蚀)、氢脆、腐蚀疲劳、冲刷和流体冲击腐蚀、气蚀损伤、摩擦腐蚀
电化学腐蚀	由氧化剂 (阴极反应) 和配位子 (阳极反应) 共同作用的局部电池反应	酸腐蚀、碱腐蚀、盐腐蚀、溶解氧腐蚀、电池作用腐蚀、杂散电流腐蚀

续 表

腐蚀类型	腐蚀主要原因	腐蚀事例
化学腐蚀	金属和腐蚀性物质的直接化合反应	无水有机物的腐蚀、干燥气体的腐蚀
生物腐蚀	随着生物的繁殖、生活而产生的腐蚀性物质而引起腐蚀	微生物腐蚀、人体内的腐蚀
高温腐蚀	高温（原子振动能增大）或由于高温液体使表面膜破坏	高温氧化、氢侵蚀、金属粉化、钎腐蚀、局部过热腐蚀、传热壁腐蚀、液态金属腐蚀

2. 应力腐蚀破裂

从腐蚀事故的统计来看，应力腐蚀破裂是设备腐蚀破坏性最大的一种腐蚀类型，如表6、表9所示，应力腐蚀破裂分别占全部腐蚀损伤的37.6%和42.2%，因此已成为当前腐蚀研究中的最大课题。在发生应力腐蚀破坏的设备材料中以奥氏体不锈钢为最多，从表10

表 12 不锈钢设备发生应力腐蚀破裂的情况

设备种类	破裂发生的位置	件数	小计	比率(%)
热 交 换 器	冷却器制冷剂（以水为主）侧传热面	7	22	34.38
	冷却器工艺流体传热面	3		
	加热器加热介质（以蒸汽、温水为主）侧传热面	3		
	加热器工艺流体传热面	4		
	水箱（包括管板及管端焊接区）工艺流体面	5		
塔 槽 类	工艺流体接触面	8	12	18.75
	套管加热或冷却面	1		
	内部装置、补给管等	3		
配 管	工艺流体接触面	11	15	23.44
	保温材料的保温面	2		
	真空管	2		
测 试 仪 表	温度计保护管等有关测试仪表	9	9	14.06
其 它	转 化 管	4	6	9.37
	其它设备	2		
合 计		64		100.00

知，奥氏体不锈钢的应力腐蚀破裂占有所有材料的应力腐蚀破裂事故的70%，而占本身全部腐蚀事故的58%。在发生应力腐蚀破裂的设备中，从表9知，以蒸馏塔、热交换器类为最多，约占23%，其次为反应器和裂解炉，配管等，分别占21%。日本三菱化工机公司泽田忠雄、铃木辉夫统计的64例不锈钢设备所发生的应力腐蚀破裂情况与上述倾向基本相同〔6〕，可详见表12。

从大量的研究中知，引起应力腐蚀破裂的主要原因是应力的存在。据日本三井石油化学工业公司泽田泰至统计〔7〕，在113例应力腐蚀破裂事例中，冷加工残余应力为55例，焊接残余应力为35例，两者比例最高，分别占48.7%和31%。各种应力引起的应力腐蚀破裂件数详见表13所示。

表 13 各种应力引起的应力腐蚀破裂件数

应 力 的 种 类	件 数	比 率 (%)
加工残余应力	55	48.67
焊接残余应力 (包括衬里施工)	35	30.97
操作时的热应力	17	15.05
操作时的作用应力	4	3.54
设备安装紧固时的残余应力	2	1.77
合 计	113	100.00

日本大阪大学向井喜彦对上述113例应力腐蚀破裂事例进行了较详细的分析〔8〕，指出了各种应力在不同设备上引起的应力腐蚀破裂件数，详见表14。

表 14 各种类型应力引起的破坏事故数

应力区分	设备种类	应 力 的 种 类	件数	小计	比率(%)
残余应力	机械装置 的内部或外部配管	焊接残余应力	9		
		由拉伸矫正引起的残余应力	17		
		由弯曲加工引起的残余应力	12		
		由胀管引起的残余应力	5		
		由真空管成型引起的残余应力	6		
		由机械安装紧固时引起的残余应力	2		
	塔槽类 壳体	焊接残余应力（除由衬里引起的）	13	92	81.42
		由衬里施工引起的残余应力	7		
		由成型加工（热加工或冷加工）引起的残余应力	4		

续 表

应力区分	设备种类	应 力 的 种 类	件 数	小 计	比率(%)
残余应力	其 它 机 械 部 件	焊接残余应力	6		
		由冷轧、冷冲加工产生的残余应力	4		
		由钻孔、剪切产生的残余应力	2		
		由弯曲加工产生的残余应力	1		
		由切削加工产生的残余应力	1		
		由铆加工、螺栓加工产生的残余应力	2		
		由锻造产生的残余应力	1		
外部应力	由操作时的内外温度差引起的热应力		14		
	由操作时反复进行加热、冷却产生的热应力		3	21	18.58
	操作时的作用应力		4		
合 计			113		100.0

据研究,在引起材料发生应力腐蚀破裂的原因中,除应力外,某些腐蚀性介质的存在也是一个重要因素。据日本住友金属工业公司森岛达明、太田邦雄等人分析〔9〕,易引起应力腐蚀破裂的腐蚀性介质如表15所示。

在易引起应力腐蚀破裂的腐蚀性介质中,以氯化物引起的破坏事例最多,其次是氢氧

表 15 易引起应力腐蚀破裂的腐蚀性介质

材 料	腐 蚀 性 介 质	材 料	腐 蚀 性 介 质
碳钢和低合金钢	NaOH溶液	奥氏体不锈钢	氯化物水溶液
	NaOH+Na ₂ SiO ₃ 水溶液		海 水
	硝酸盐水溶液		海水+河水
	H ₂ CN水溶液		NaCl+H ₂ O ₂ 水溶液
	H ₂ CN+SnCl ₂ 、AsCl ₂ +CHCl ₃ 水溶液		二 氯 乙 烷
	CH ₃ COOH水溶液		粗NaHCO ₃ +NH ₃ +NaCl水溶液
	NH ₄ Cl水溶液		湿氧化镁绝缘材料
	CaCl ₂ 水溶液		NaCl+0.1%NaCl水溶液液
	H ₂ S水溶液		缩锅炉给水
	NH ₄ CNS水溶液		粗碱、硫酸盐纸浆制造液明
	浓硝酸		矾水溶液
	H ₂ SO ₄ -HNO ₃ 水溶液		H ₂ S水溶液

续 表

材 料	腐 蚀 性 介 质	材 料	腐 蚀 性 介 质
铁素体不 锈 钢	海 水 MgCl ₂ 水溶液 NaCl水溶液 NaCl+H ₂ O水溶液 NaOH水溶液 NH ₃ 水溶液 硝 酸 硫 酸 H ₂ SO ₄ -HNO ₃ 水溶液 H ₂ S水溶液 高温高压水 高 温 碱	特殊合金 (Inconel)	水蒸汽 (500°F) NaOH水溶液 NaOH+硫化物水溶液 H ₂ SO ₄ +CuSO ₄ 水溶液 H ₂ SO ₄ +氯化物水溶液 H ₂ S ₂₋₅ O ₆ 三聚氰胺甲基化液 HF 氟 硅 酸 NaOH水溶液 (500~800°F) 浓缩锅炉水 (500~800°F) 水蒸汽+SO ₂ 浓Na ₂ S水溶液

化钠、高温高压水等，如在日本住友化学工业公司武川哲也、石丸裕等所统计的292例应力腐蚀破裂事例中〔3〕，氯化物水溶液引起的应力腐蚀事例为178件，占61%，其次为碱24件占8.2%，高温高压水23件占7.8%等，详见表16。

表 16 各种介质所引起的应力腐蚀破裂件数

材 质	腐 蚀 性 介 质	件 数	比 率 (%)
碳 钢 低 合 金 钢	硝 酸 盐 水 溶 液	12	4.11
	氰 化 物 水 溶 液	12	4.11
	液 氨	15	5.14
	碱	23	7.88
铁素体不锈钢	高 温 高 压 水	3	1.03
奥氏体不锈钢	氯 化 物 水 溶 液	178	60.96
	连 多 硫 酸	9	3.08
	碱	1	0.34
	高 温 高 压 水	20	6.85
钛	过 氧 化 氮	1	0.34
铜 合 金	淡 水	16	5.48
	大 气	2	0.68
合 计		292	

日本三井石油化学工业公司泽田泰至研究了各种腐蚀性介质易引起的应力腐蚀破裂形态,指出氯化镁易使奥氏体不锈钢发生穿晶裂纹,硫酸铝易产生晶间及穿晶裂纹,硝酸铵易产生晶间裂纹等。各种腐蚀性介质易引起的腐蚀形态详见表17〔7〕。

表 17 各种腐蚀性介质易使奥氏体不锈钢发生的应力腐蚀破裂类型

腐 蚀 性 介 质			腐 蚀 形 态	腐 蚀 性 介 质			腐 蚀 形 态
硫	酸	铝	IT	氯	化	汞	IT
氯	化	铝	IT	氯 代 甲 烷(含 水)			T
硝	酸	铵	I	有 机 酸+氯 化 物			T
氯	化	钡	IT	有 机 氯 化 物			T
氯	化	钙	IT	氯	化	钾	IT
氯	化	钴	T	氢 氧 化 钾			T
氯	乙	烯	IT	铝	酸	钠	IT
硅	氟	酸	T	氢 / 氧 化 钠			IT
氢	氟	酸	IT	硫	酸	钠	IT
氯	化	氢	IT	硫 酸 溶 液*			IT
硝酸、盐酸和氢氟酸			T	亚 硫 酸 溶 液			IT
混 合 溶 液			IT	氯	化	锌	T
氯	化	锂	IT				
氯	化	镁	T				

注: * 含有10克/升 Na_2S 和30克/升 NaOH 的白色溶液

I: 晶间裂纹, T: 穿晶裂纹, IT: 晶间及穿晶裂纹

综上所述,应力腐蚀破裂是金属材料在应力和腐蚀性介质的共同作用下发生的一种腐蚀破坏现象,其破裂形态又因材料种类和腐蚀性介质不同而异。一般来说,应力腐蚀破裂有两个明显特点,一是几乎所有的合金材料在某种介质作用下都发生应力腐蚀破裂,即使在低应力和弱腐蚀性介质条件下也会发生;二是当金属材料表面有膜存在时应力腐蚀破裂最易发生。

下面简单介绍一下几种主要腐蚀性介质引起应力腐蚀破裂的机理,日本化学工业中的一些典型破裂事例及其所采取的措施。

(1) 氯化物破裂

奥氏体不锈钢在高温氯化物水溶液及其蒸汽中,当有空气存在时,非常容易产生应力腐蚀破裂。尤其是在其蒸汽中,氯离子的浓度即使在1PPM以下,也存在发生应力腐蚀破裂的危险性。对化工装置来说,大部分裂纹是发生在易产生冷凝水的部位,引起应力腐蚀破裂的一般条件是250~260℃的温度和10PPM以上浓度的氯离子。应力腐蚀破裂首先是由于应力引起的晶格滑移带产生腐蚀溶解而形成腐蚀沟,在抗拉应力作用下被机械地联结起来形成小裂纹,氯离子的存在加速了腐蚀沟的继续溶解,最后导致破裂。

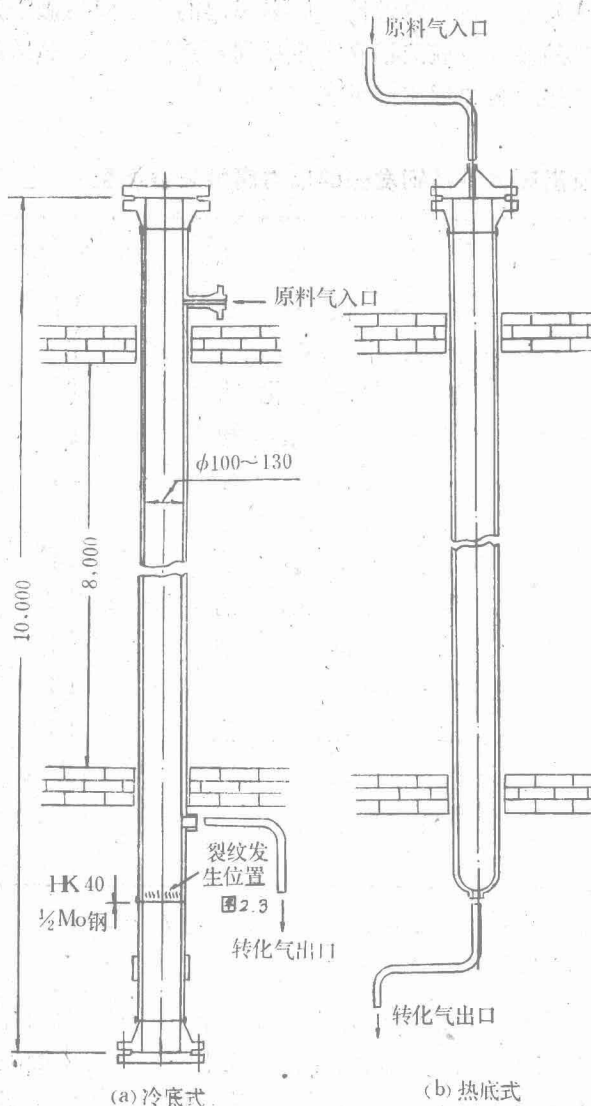


图1 转化炉转化管

②工艺气体用立式冷却器管 (304SS) 冷却水侧的应力腐蚀破裂

冷却器的简图如图2所示。160℃左右的气体从塔顶通入管内,冷却到130℃左右流向底部,而30℃的工业冷却水也从上部进入冷却器,温度上升到45℃左右从下部排出,此冷却器使用一年后发生泄漏。究其原因,一是氯

典型破裂事例及其采取的措施:

①蒸汽转化炉转化管 (HK40) 焊接部位的应力腐蚀破裂

原转化管结构如图1(a)所示,管内流体为轻质烃与水蒸汽,压力15~30公升/厘米²,温度800~900℃,在HK40管与1/2Mo钢管的焊接部位产生了晶内裂纹。运转中接缝部位的温度约为300℃,对冷凝水分析结果PH值为6.5,氯离子约为20PPM,钾离子约为40PPM。经分析应力腐蚀破裂是由氯离子引起的。

曾采取转化管下端加碳钢衬套与电化学防腐蚀联合保护和采取铁素体钢冷底式结构(把铁素体钢焊接在下端低温区,以防止奥氏体耐热钢的应力腐蚀破裂),但未能解决问题。后采用如图1(b)所示那样的不致存留冷凝水的热底式结构(取消下端侧壁的出口管,使转化气直接从底部抽出,去掉了下端的冷凝区),从而解决了此腐蚀问题。

图2 立式冷却器

