

不锈钢截止阀波纹管组件腐蚀开裂失效分析

明卫平^{1,2}, 张怡悦³, 王传志^{1,2}, 许元^{1,2}, 刘欣芳^{1,2}, 熊金平^{1,2}

(1. 北京化工大学 碳纤维与功能高分子教育部重点实验室, 北京 100029;

2. 北京化工大学 材料电化学过程与技术实验室, 北京 100029;

3. 北京科技大学 土木与环境工程学院, 北京 100083)

摘要:目的 针对某炼油厂波纹管截止阀中双层不锈钢 304 波纹管组件发生开裂,造成截止阀失效的现状,通过失效分析,寻找腐蚀开裂的原因。方法 对失效开裂的不锈钢截止阀双层波纹管组件进行外观检查,采用金相显微镜和直读光谱仪分别对失效组件的金相组织和化学成分进行分析,用电子显微镜观察组件断口形貌与特征。结果 波纹管组件外层管壁断口上可以观察到解理面和解理台阶,并且能看到腐蚀产物的存在,这是奥氏体不锈钢发生应力腐蚀断裂的典型特征;内层管壁断口上有韧窝存在,属于机械断裂。金相组织和化学成分分析表明,波纹管组件使用的不锈钢材质合乎设计与使用要求。导热油介质检测结果显示,导热油中含氯 55 mg/kg,总硫含量 350 mg/kg,有害离子含量较高。结论 双层波纹管组件的内层管壁和外层管壁的失效机制不同:外层管壁是由 Cl^- 导致的应力腐蚀开裂;内层管壁是由于外层管壁失效引起波纹管组件失稳,造成抗压强度和寿命急剧降低,在应力的作用下出现韧性断裂。建议降低导热油中有害离子含量,使用耐蚀性更好的材质。

关键词: 不锈钢;失效分析;波纹管组件;导热油;应力腐蚀开裂;平面失稳;韧性断裂

中图分类号: TG172.9; TG111.91 文献标识码: A 文章编号: 1001-3660(2016)02-0028-06

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2016.02.005

Failure Analysis of Corrosion Cracking of Bellows Subassembly in Stainless Steel Sealed Valves

MING Wei-ping^{1,2}, ZHANG Yi-yue³, WANG Chuan-zhi^{1,2}, XU Yuan^{1,2}, LIU Xin-fang^{1,2}, XIONG Jin-ping^{1,2}

(1. Key Laboratory of Carbon Fiber and Functional Polymer, Ministry of Education, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China; 2. Beijing Key Laboratory of Electrochemical Process and Technology for Materials, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China;

3. School of Civil and Environmental Engineering, University of Science & Technology Beijing, Beijing 100083, China)

ABSTRACT: **Objective** To find out the causes for corrosion cracks by failure analysis in the condition that the bellows subassembly made of 06Cr19Ni10 stainless steel in the sealed valves cracked which resulted in the failure of sealed valves. **Methods** The

收稿日期: 2015-10-31; 修订日期: 2015-12-16

Received: 2015-10-31; Revised: 2015-12-16

作者简介: 明卫平(1991—),男,硕士研究生,主要研究金属材料的腐蚀与防护。

Biography: MING Wei-ping(1991—), Male, Master graduate student, Research focus: corrosion and protection of metal material.

通讯作者: 熊金平(1963—),男,博士,教授,主要研究方向为金属材料腐蚀与防护。

Corresponding author: XIONG Jin-ping(1963—), Male, Ph. D., Professor, Research focus: corrosion and protection of metal material.

appearance of the failed bellows subassembly was examined by naked eyes, the metallographic structure and the chemical components were analyzed respectively by the metallographic microscope and direct reading spectrometer; the morphology and fracture of the failed subassembly were observed by SEM. **Results** Cleavage plane, cleavage steps and corrosion products were seen on the fracture of the outer wall, which was the typical feature for stress corrosion cracking of austenitic stainless steel. Some dimples were observed on the inner wall fracture, which indicated that the inner wall had ductile fracture. The analysis showed that the quality of microstructure and chemical composition of the bellows subassembly met the requirements on design and usage. The medium test results showed that the content of harmful ions was relatively high in the heat transfer fluid (HTF) which contained 55 mg/kg chloride ion and over 350 mg/kg sulfur. **Conclusion** The main fracture causes of outer and inner wall of the double-layer bellows subassembly were different; the failure of outer wall was due to the stress corrosion related to the high content of chloride ion, while the fracture of inner wall was ductile fracture, which was due to the significant decrease in compressive strength in the result of the plane instability cause by the failure of outer wall. It is proposed that the content of harmful ions should be reduced in HTF and the stainless steel with better corrosion resistance should be used.

KEY WORDS: stainless steel; failure analysis; bellows subassembly; HTF; stress corrosion cracking; plane instability; ductile fracture

不锈钢截止阀由于其结构简单、合理,密封性能可靠,被广泛应用于蒸汽、导热油等易燃、易爆有毒介质的管路上。其内部采用波纹管结构,波纹管组件下端焊接在阀杆上,在阀杆与阀体内的工艺流体之间提供了可轴向移动的金属壳体,形成动密封,以防止工艺流体浸蚀阀杆;另一端置于阀体和阀盖之间,构成静密封^[1-2]。该波纹管组件在承受阀杆压缩与拉伸的同时,承受着介质的压力、温度和腐蚀,极易发生开裂或者断裂^[3]。

某炼油厂家波纹管不锈钢截止阀失去密封作用,经检查发现,截止阀中双层波纹管组件在接近阀盖焊接部位发生大面积开裂,损坏严重。该波纹管组件的材质牌号为 06Cr19Ni10,其接触介质为某型导热油,工作温度为 230 ℃。为了寻找波纹管组件腐蚀开裂的原因,对该开裂的波纹管组件进行了失效分析。

1 分析方法

1.1 SEM 分析

分别从失效波纹管组件内外层管壁断口处截取样品,经除油清洗后,采用 LEO-1450 型扫描电子显微镜观察外层管壁和内层管壁的断口微观形貌。

1.2 金相分析

从波纹管组件上截取试样,用环氧树脂进行镶嵌,然后依次用 240#, 360#, 600#, 800#, 1000# 水砂纸打磨,再经抛光机抛光后,分别用无水乙醇和蒸馏水洗净,在王水酒精溶液中浸蚀 3 min^[3],采用 4XC 型金

相显微镜观察其组织结构。

1.3 管材化学成分和腐蚀产物分析

在波纹管组件内外层管壁上分别截取试样,用德国 OBLF 公司的 QSN 750 型直读光谱仪进行成分检测,不锈钢中常量元素全部采用火花放电。采用能谱仪对内外层管壁断口上的腐蚀产物成分进行分析,并对外层管壁断口侧面进行氯元素分布扫描。

2 分析结果

2.1 断口宏观形貌

失效截止阀及其波纹组件的断口宏观形貌见图 1,波纹管组件断裂区位于波纹管组件与阀杆、阀盖上端焊接处,如图 1a 箭头所指位置。波纹组件由内外两层较薄的管壁构成,单层厚度为 0.3 mm。由图 1b

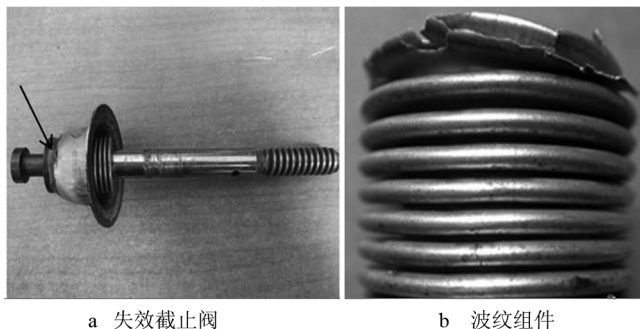


图 1 失效样品及其断口宏观形貌
Fig.1 Macrograph of the failed sample: a) the failed sealed valves, b) the bellows subassembly

可知,在外层管壁外表面发生了较为严重的腐蚀,可以看到明显的蚀坑和裂纹;内层管壁表面则无明显的腐蚀痕迹。同时可以观察到,波纹管组件的变形程度在轴向上发生偏移,出现了失稳的现象,并且波纹管组件断裂于波纹管第一波纹波峰斜向至波谷的位置,断口形状不规则。

2.2 断口微观形貌

观察从失效波纹管组件内外层管壁断口处截取的

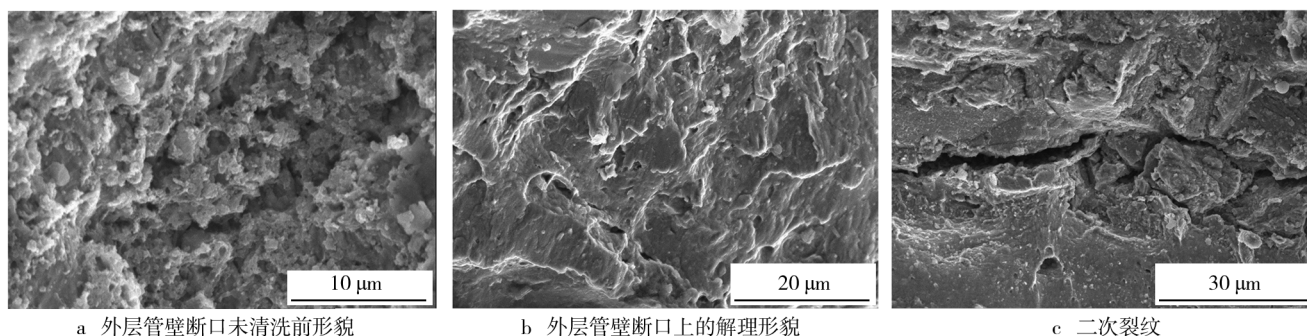


图2 波纹管组件外层管壁断口微观形貌

Fig. 2 Micrograph of the fracture at the outer wall of bellows subassembly:

a) fracture surface of outer wall before cleaning, b) the cleavage fracture on the outer wall, c) the secondary crack on the outer wall

内层管壁断口的微观形貌如图3所示,断口上的韧窝清晰可见,说明波纹管组件内层管壁的断裂属于韧性断裂。

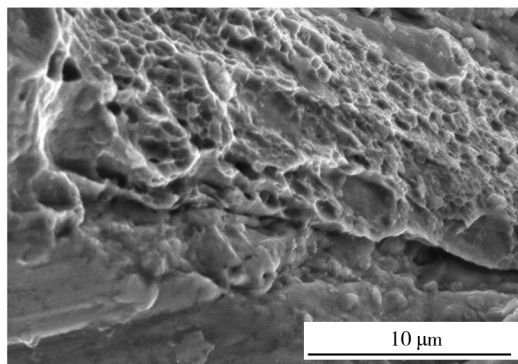


图3 波纹管组件内层管壁断口微观形貌

Fig. 3 Micrograph of the fracture at the inner wall of bellows subassembly

2.3 腐蚀产物和氯元素分布

对内外层管壁断口上的腐蚀产物进行能谱分析,结果见表1。从表1数据可以看出,该型钢为18-8不锈钢,腐蚀产物中除含有Fe、Cr、Ni、Si、Mn外,还含有来自于氧化物中的O和吸附自空气中的O。内层管壁的断口上检测到Cl元素的存在,质量分数仅为

样品,外层管壁断口的微观形貌如图2所示。图2a显示,断口表面靠近介质的一侧存在一层疏松的腐蚀产物膜,有明显腐蚀的特征;图2b显示了断口表面的河流状花样,断口上清晰可见解理面和解理台阶,并且还能观察到腐蚀产物的存在,这是奥氏体不锈钢发生应力腐蚀断裂的典型特征;图2c中可以观察到明显的二次裂纹迹象,裂纹分叉扩展,相互交割,形成了脆性断口,这些也是应力腐蚀开裂断口的典型特征。

表1 断口腐蚀产物EDS分析结果

Tab.1 EDS analysis results of corrosion products at the fracture

位置	质量分数/%						
	O	Si	Cl	Cr	Mn	Fe	Ni
外层管壁断口	25.07	0.57	1.94	23.36	0.66	39.48	8.92
内层管壁断口	19.07	0.62	0.09	20.08	0.88	50.74	8.52

0.1%;外层管壁断口上的Cl元素含量较内层管壁断口上的高,质量分数接近2%。

对外层断口侧面进行面扫描,分析Cl元素在断口附近的分布,结果如图4所示。综合图4a和b可以看出,Cl元素在侧面靠近断口处和出现二次裂纹的地方分布较为密集,在裂纹处出现富集,这充分说明了波纹管组件外壁的开裂是由于Cl⁻导致的应力腐蚀开裂。

2.4 金相组织和化学成分

为了验证失效材料是否为合格的不锈钢材料,对其进行了金相组织与化学成分分析。首先,在波纹管组件断口附近截取金相样品,进行粗磨、细磨、抛光,

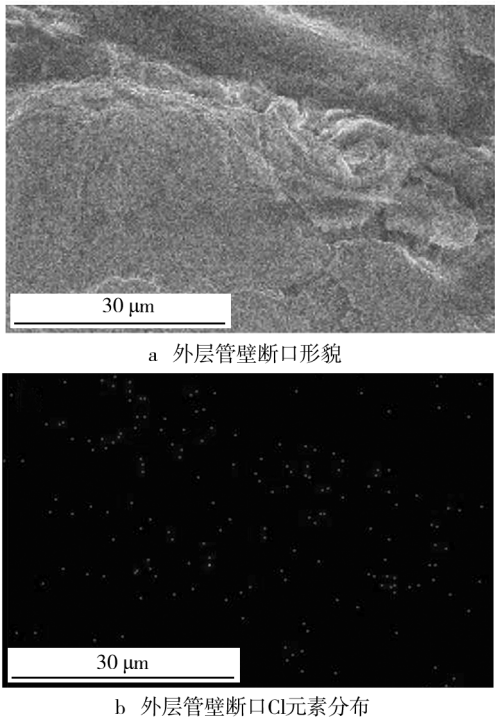


图 4 波纹管组件外层管壁断口侧面 Cl 元素分布
Fig.4 Chlorine distribution on the side face of fracture at the outer wall of bellows subassembly: a) micrograph of the fracture at the outer wall, b) EDS mapping of Cl element at the fracture

经硫酸铜盐酸水溶液蚀刻后,在金相显微镜下观察其金相组织^[4],如图 5 所示。从图 5 中能观察到奥氏体组织,并有少量孪晶,晶粒大小较均匀。

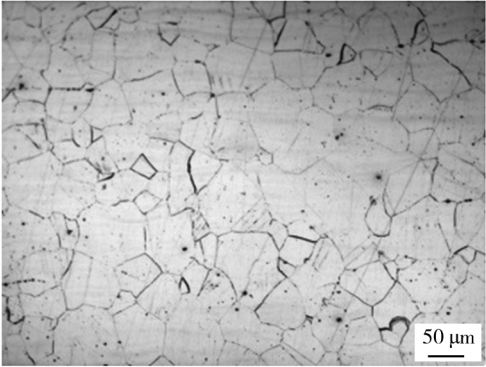


图 5 波纹管组件的金相组织
Fig.5 Metallographic microstructure of the bellows subassembly

其次,采用直读光谱仪对波纹管组件进行化学成分分析,分析结果见表 2。从表 2 可知,该波纹管组件的化学成分符合 GB/T 20878—2009《不锈钢和耐热钢 牌号及化学成分》中 06Cr19Ni10(304)牌号的规定。

表 2 波纹管组件化学成分
Tab.2 The chemical composition of bellows subassembly

样品种类	质量分数/%						
	C	Si	Mn	S	P	Cr	Ni
标准试样 ^[5]	≤0.08	≤1.00	≤2.00	≤0.030	≤0.045	18.00~20.00	8.00~11.00
失效试样	0.063	0.37	1.01	0.005	0.037	18.41	8.19

3 结果讨论

波纹管内外层管壁的微观断口形貌呈现不同的断裂特征:外层管壁断口上出现解离断口和二次裂纹,同时有明显腐蚀的痕迹,与奥氏体不锈钢在含氯介质中发生应力腐蚀开裂的特征相同^[6];而内层管壁断口上出现韧窝,符合韧性断裂的特征^[7]。

3.1 失效因素分析

一般来讲,材料的应力腐蚀开裂都是材质、环境介质和应力三者作用的结果,而韧性断裂一般与材质和应力有关,与介质关系不大。为此,可以从以下三个方面对该波纹管组件的断裂失效进行分析,从而获知其失效断裂的原因。

3.1.1 材质因素

由金相显微组织(见图 5)和化学成分分析(见表 2)可知,该波纹管组件金相组织上的晶粒大小分布均匀,有少量孪晶存在,且其化学成分处在国标所要求的化学成分范围内,所使用的不锈钢材质应为 18-8 型 06Cr19Ni10 奥氏体不锈钢,合乎设计与使用要求。由此认为,波纹管组件的失效开裂与材质的使用不当无关。但是,这种 18-8 型奥氏体不锈钢在一些环境中容易出现局部腐蚀,所以不能排除材质因素。

3.1.2 腐蚀因素

检查波纹管组件内外层管壁表面后发现,外层管壁外表面上存在明显的腐蚀坑点和裂纹(见图 1b),但内层管壁表面未看到明显的宏观腐蚀和裂纹。在工况下,波纹管组件的外层管壁与工作介质相接触。工作介质为导热油,厂家提供的检测分析结果表明,

导热油中氯含量为 55 mg/kg, 总硫含量为 350 mg/kg, 同时含有微量(约为 0.06%)的水分。从腐蚀产物分析结果(表 1)可知, 断口表面检测到 Cl 的存在, 且外层管壁断口上氯元素的质量分数达到 1.94%, 从断口侧面元素分布(图 4)来看, 氯元素在靠近断口处和二次裂纹处出现富集。考虑到该波纹管组件属于 18-8 型奥氏体不锈钢, 该型不锈钢在含氯和 H_2S 的含水介质中易形成点蚀, 对应力腐蚀敏感, 易构成裂纹发生的起源^[8], 因此认为工作介质极有可能是波纹管组件失效的介质因素。

3.1.3 应力因素

对于外层管壁来说, 其断口上呈现出解理断口和二次裂纹(图 2), 且有明显腐蚀痕迹, 这都是奥氏体不锈钢应力腐蚀开裂的典型特征, 说明失效件承受了一定的应力作用。从受力情况分析, 波纹管组件下端焊接在阀杆上, 上端接于阀盖, 阀门在开启或关闭状态时, 波纹管分别处于压缩和拉伸状态, 承受轴向压应力和拉应力; 同时, 该波纹管组件工作温度在 230 °C, 承受的导热油蒸汽压力约为 1 MPa, 当波纹管组件处于拉伸状态时, 波纹侧壁段发生倾斜, 波峰的直径保持不变, 当拉伸位移较大时, 侧壁段倾斜的角度较大, 侧壁与波峰圆弧的连接处同时受到因倾斜产生的弯矩和载荷, 形成局部应力集中^[9-10]; 此外, 在加工过程中会形成残余应力^[11]。当三者叠加达到引起波纹管应力腐蚀开裂的临界应力 σ_{sc} , 即满足了应力腐蚀的应力条件。

对于内层管壁, 其断口上出现了韧窝形貌(见图 3), 属于韧性断裂, 说明内层管壁经过一定阶段塑性变形后, 由于裂纹扩展到一定长度, 使构件的有效截面减少, 从而造成了一次性快速断裂^[12]。在外层管壁未出现裂纹时, 内层管壁与外层管壁的受力状况一致; 但当外层管壁由于应力腐蚀开裂形成裂纹时, 在内压产生的子午向弯曲应力和周向膜应力的合力作用下, 波纹管组件发生塑性变形, 出现平面失稳, 位移被集中在某一个或某几个波纹上, 大大降低了波纹管组件的寿命和抗压能力^[13]。因此, 内层管壁也满足了开裂的应力条件。

3.2 失效分析

该波纹管材料为 06Cr19Ni10(304)奥氏体不锈钢, 这种材料在拉应力和适当的活性介质共同作用下, 有较强的应力腐蚀开裂倾向。导热油中 Cl 和 S 的含量较高, Cl⁻ 存在会破坏不锈钢表面的钝化膜, 使

表面形成蚀坑, 产生应力集中, 加速裂纹的萌生与扩展。有实验表明, 对于 18-8 型不锈钢, 介质中的 Cl⁻ 含量达到 25 mg/kg 时就会发生应力腐蚀^[14-15], 而该组件所处介质中 Cl 含量达 55 mg/kg, 高于此条件。同时, 该波纹管组件工作温度为 230 °C, 而该材质不锈钢发生应力腐蚀的温度在 70 ~ 300 °C, 通常温度越高, 应力腐蚀敏感性越大^[16]。另外, 当波峰上受到的轴向应力与残余拉应力叠加, 达到引起波纹管应力腐蚀开裂的临界应力 σ_{sc} 时, 即满足了应力腐蚀的应力条件。因此, 在导热油介质中 Cl⁻, S 和轴向残余拉应力的共同作用下, 对应力腐蚀开裂敏感的 18-8 不锈钢发生了应力腐蚀开裂而失效。

对于波纹管外层管壁来说, 其外表面与腐蚀介质相接触, 腐蚀介质含有 Cl⁻, 且工作温度处于奥氏体不锈钢的应力腐蚀敏感区间, 满足不锈钢应力腐蚀的条件, 断口形貌又符合应力腐蚀的特征, 所以可以推断, 波纹管外层管壁的断裂为 Cl⁻ 导致的应力腐蚀开裂。

对于波纹管内层管壁来说, 与腐蚀介质不直接接触, 其断口形貌为韧性断裂形貌。由于外层管壁破裂, 波纹管组件失稳, 位移被集中在靠近阀盖的波纹上, 波纹管的抗压能力和使用寿命急剧降低, 会导致波纹管很快断裂或者开启阀门几次后即出现断裂, 所以认为内层管壁的断裂是由于波纹管失稳引起使用寿命和抗压能力降低造成的。

4 结论

内外层管壁的失效断裂模式不相同: 外层管壁的失效是 Cl⁻ 导致的应力腐蚀开裂所致; 内壁开裂是由于波纹管组件失稳引起使用寿命和抗压强度降低造成的。导热油介质中氯和硫与组件的应力出现是导致其失效的主要介质因素和力学因素。

为了防止实际工况条件下波纹管组件再次发生此类开裂失效情况, 建议: 降低导热油中有害离子的含量; 避免应力的集中或者存在; 使用耐蚀性更好的材质, 例如 316L 不锈钢来制造波纹管组件。

参考文献

- [1] 高开科. 金属波纹管阀门的设计[J]. 阀门, 2005(2): 9—10.
GAO Kai-ke. Design for Metal Bellow Sealed Valve[J]. Valve, 2005(2): 9—10.
- [2] 操松林, 郭宏彬, 卢小东, 等. 金属波纹管机械密封在特

- 殊工况下的应用实例[J]. 流体机械, 2012(12): 55—57.
- CAO Song-lin, GUO Hong-bin, LU Xiao-dong, et al. Application Examples of Metal Bellows Mechanical Seal under Special Conditions[J]. Fluid Machinery, 2012(12): 55—57.
- [3] 王春晖. 换热器波纹管失效分析[J]. 失效分析与预防, 2010(2): 98—101.
- WANG Chun-hui. Failure Analysis of Metal Bellows in Heating-exchanging Unit[J]. Failure Analysis and Prevention, 2010(2): 98—101.
- [4] GB/T 13298—91, 金属显微组织检验方法[S].
- GB/T 13298—91, Metal-inspection Method of Microstructure[S].
- [5] GB/T 20878—2009, 不锈钢和耐热钢牌号及化学成分[S].
- GB/T 20878—2009, Stainless and Heat-resisting Steel Designation and Chemical Composition[S].
- [6] 李晓刚. 石油工业环境典型应力腐蚀案例与开裂机理[M]. 北京: 科学出版社, 2014.
- LI Xiao-gang. Case and Cracking Mechanism of Typical Stress Corrosion in Petrochemical Industry[M]. Beijing: Science Press, 2014.
- [7] 王仁智, 吴培远. 疲劳失效分析[M]. 北京: 机械工业出版社, 1987.
- WANG Ren-zhi, WU Pei-yuan. Fatigue Invalidation Analysis[M]. Beijing: Machine Press, 1987.
- [8] 柯伟, 杨武. 腐蚀科学技术的应用和失效案例[M]. 北京: 化学工业出版社, 2006: 473.
- KE Wei, YANG Wu. The Corrosion Failure Case and Application of Corrosion Science and Technology[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2006: 473.
- [9] 郎振华. 多层S型波纹管力学性能分析[D]. 大连: 大连理工大学, 2012.
- LANG Zhen-hua. Mechanical Property Analysis of Multilayer S-shaped Bellows[D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2012.
- [10] 李岚. 金属波纹管式屏蔽密封的研究[D]. 北京: 北京化工大学, 2013.
- LI Lan. Study on Metal Bellow Shield Sealing[D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2013.
- [11] 何少杰, 杨文玉, 郭步鹏, 等. 机加工表面残余应力及其疲劳寿命评价的研究进展[J]. 表面技术, 2015, 44(6): 120—126.
- HE Shao-jie, YANG Wen-yu, GUO Bu-peng, et al. Research Progress on Evaluation of Surface Residual Stress and Fatigue Life of Machined Products[J]. Surface Technology, 2015, 44(6): 120—126.
- [12] 汤安民, 朱文艺, 卢智先. 韧性材料的几种断裂形式及判据讨论[J]. 机械强度, 2002(4): 566—570.
- TANG An-min, ZHU Wen-yi, LU Zhi-xian. Various Fracture Status of Ductile Material and Their Criteria Discussion[J]. Journal of Mechanical Strength, 2002(4): 566—570.
- [13] 王召娟, 胡毅, 胡晓. 外压波纹管失效分析[C]//第十三届全国膨胀节学术会议论文集——膨胀节技术进展. 合肥: 合肥工业大学出版社, 2014: 6.
- WANG Zhao-juan, HU Yi, HU Xiao, et al. Failure Analysis to the Bellows Under External Pressure Pipe[C]//The 13th National Conference on Expansion Joint Academic—Expansion Joint Technology Progress. Hefei: Hefei University Technology Press, 2014: 6.
- [14] 程广全. 浅析不锈钢波纹管补偿器腐蚀开裂原因[J]. 盐业与化工, 2010(2): 52—54.
- CHENG Guang-quan. The Reason of Stainless Steel Bellows Compensator Corrosion Cracking[J]. Journal of Salt and Chemical Industry, 2010(2): 52—54.
- [15] 有移亮, 杨柯, 苏梅, 等. 波纹管失效分析[J]. 金属热处理, 2005(3): 74—77.
- YOU Yi-liang, YANG Ke, SU Mei, et al. Failure Analysis of the Corrugated Pipe[J]. Heat Treatment of Metals, 2005(3): 74—77.
- [16] 熊金平, 左禹, 胡定铸. 波纹不锈钢换热板腐蚀开裂失效分析[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2005(6): 64—66.
- XIONG Jin-ping, ZUO Yu, HU Ding-zhu, et al. Failure Analysis for Corrosion Cracking of a Heat-exchanger of Stainless Steel[J]. Corrosion Science and Protection Technology, 2005(6): 64—66.