

不锈钢螺栓法兰连接失效分析及预防措施

黄玲艳, 唐强, 张波

(北京航天发射技术研究所, 北京 100076)

摘要: 目的 研究低温环境下不锈钢法兰螺栓连接失效机理。方法 采用宏观检测、微观检测和化学成分分析、能谱分析等方法, 对不锈钢螺栓材质的化学成分及断口处腐蚀产物的成分进行分析。结果 引起螺栓断裂的主要原因为低温环境下引起的应力腐蚀开裂。结论 根据不锈钢螺栓应力腐蚀的主要影响因素提出了低温加注系统中螺栓应力腐蚀的预防措施。

关键词: 不锈钢螺栓; 应力腐蚀; 失效分析

DOI: 10.7643/issn.1672-9242.2017.01.001

中图分类号: TJ07; TG174

文献标识码: A

文章编号: 1672-9242(2017)01-0001-04

Analysis and Preventive Measures on Connection Failure of Stainless Steel Bolt Flange

HUANG Ling-yan, TANG Qiang, ZHANG Bo

(Beijing Institute of Space Launch Technology, Beijing 100076, China)

ABSTRACT: Objective To study the mechanism on connection failure of stainless steel bolts in low-temperature environment. **Methods** Methods such as macro and micro detection, chemical component analysis and energy spectrum analysis were adopted to analyze chemical components of stainless steel bolts and ingredients of corrosion products in fracture. **Results** The analysis indicated that the main reason was the stress corrosion cracking in low-temperature environment. **Conclusion** Preventive measures on stress corrosion of bolts in low temperature filling system are proposed based on main influencing factors for stress corrosion of stainless steel bolts.

KEY WORDS: stainless bolt; stress corrosion; failure analysis

螺栓是工业生产中常用的紧固件, 不锈钢螺栓相比碳钢螺栓、合金钢螺栓, 无论在低温、高温环境, 其应用范围更为广泛, 因此在石油、化工、冶金、能源、宇航工程和海洋开发等领域得到广泛应用。不锈钢螺栓失效断裂的事故在各石化企业时有发生, 一旦管道阀门螺栓出现问题造成密封不严, 导致有毒或易燃易爆介质泄漏, 如及时发现处理, 很容易发生重大事故, 因此不锈钢螺栓的使用安全是石化企业、低温设备安全管理的主要内容^[1]。由于奥氏体不锈钢中镍的质量分数在 8% 以上, 具有强烈的奥氏体稳定性, 在低于 -196 °C 的环境下不会发生奥氏体向马氏体相转变, 具有较高的组织稳定性和零部件的尺寸稳

定性^[2]。因此, 基于奥氏体不锈钢具有以上优异的组织稳定性, 在室温和低温下工作具有极高结构稳定性和耐蚀性, 是连接部件的理想材料。螺栓零件的横截面与最大应力方向垂直, 在螺纹处应力比较集中, 往往没有明显的塑性变形, 不会发生断裂^[3]。

某低温加注系统进行调试时, 管路法兰连接处发生泄漏, 经检查发现, 法兰连接处的 6 个螺栓中 1 个螺栓已断裂, 在拆卸其他 5 个螺栓的过程中, 1 个在触碰下断裂, 另外 2 个在用扳手拆除时断裂, 4 个螺栓均为根部断裂。螺栓断面呈现锈蚀痕迹, 螺栓材料为 M12×70, 其制造标准为 GB/T 5782—2000。为了防止断裂现象的再次发生, 对不锈钢螺栓在室温/低

温循环交替环境下的失效原因进行了分析, 得出了导致不锈钢螺栓应力腐蚀的主要影响因素, 并提出低温加注系统中螺栓应力腐蚀的预防措施。

1 理化检验与结果

1.1 螺栓宏观检查

对螺栓断口进行宏观及微观分析是寻找断裂原因最有效的方法^[4-7]。对更换下来的6根螺栓(编号1#—6#)及同批次1根未使用的螺栓进行观察, 宏观形貌如图。从图1中可以看出, 6根螺栓大部分表面及断面均存在不同程度的腐蚀现象, 腐蚀区域存在灰黑色及棕红色腐蚀产物, 其中4根(编号1#—4#)螺栓断裂部位均在头部与螺杆部相连的直角处。采用体视显微镜对螺栓断口进行观察, 发现4个断裂螺栓断口宏观形貌相似: 断口较平齐, 断口与螺栓轴线垂直, 断口处布满棕黄色的腐蚀产物, 整个口的宏观特征为解理断口螺帽上有明显点蚀坑和点蚀孔, 如图2所示。



图1 断裂螺栓宏观形貌

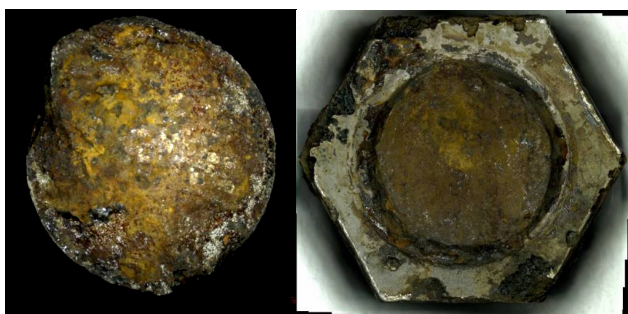


图2 螺栓断口宏观形貌

2.1 螺栓断口的微观检测

利用扫描电镜对螺栓断口进行分析, 观察断口的表面微观形貌和表面腐蚀产物成分。螺栓断口的微观形貌如图3所示, 断口上的腐蚀产物能谱如图4所示。

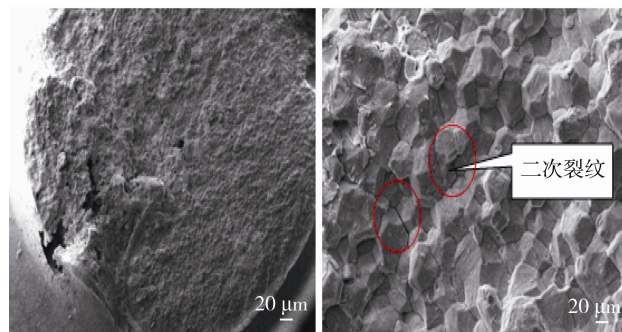


图3 螺栓断口微观形貌分析

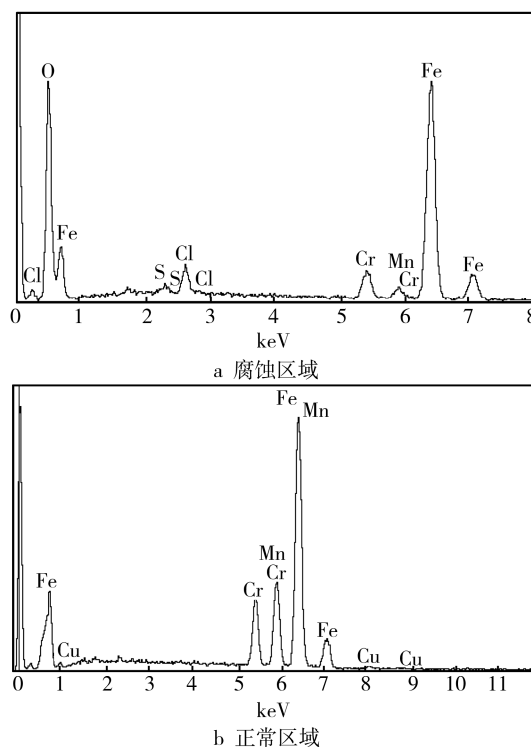


图4 螺栓材料能谱分析

从图3中可以看出, 螺栓断口的微观形貌均为沿晶特征, 晶粒间的二次裂纹清晰可见, 断口材料能谱分析结果表明: 断口表面及螺栓表面腐蚀区域的成分基本一致, 均主要含有Fe, Cr, Mn, O, S, Cl元素, 无腐蚀产物覆盖区域主要含有Fe, Cr(9.8%), Mn(17.6%), Cu(1.2%)元素, 对比螺栓断口表面与无腐蚀产物断口表面, 发现奥氏体不锈钢腐蚀产物主要富集元素Cl和S, 说明氯化物和硫化物直接促进奥氏体不锈钢的腐蚀。

2.2 螺栓的材质成分检测

制造失效螺栓的奥氏体不锈钢化学成分(GB/T 1220—2007)的成分区间见表1, 同时给出了发生断裂螺栓的化学成分分析结果。

表 1 螺栓材料化学分析结果

%

项目	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Cu
GB/T 1220—2007 要求成分	≤0.1	≤1	≤2	≤0.05	≤0.03	15~20	8~19	≤4
失效螺栓实测值	0.04	0.42	17.8	0.016	0.007	9.32	0.07	1.16

从表 1 中可以看出,失效螺栓所用材料的元素组成及含量与 GB/T 1220—2007 中的要求存在一定的偏差。实测值中, Ni 的质量分数为 0.07%, Cr 为 9.32%, 而标准中 Ni 与 Cr 的质量分数分别为 8%~19%和 15%~20%, 同时 Mn 为 17.8%, 严重超出标准值。不锈钢材料中, 铬、镍当量比是决定材料组织结构、力学性能和耐腐蚀性能的重要参数, 钢中的镍含量远远低于标准成分, 奥氏体极不稳定, 在冷却过程中易形成脆性高的马氏体组织。在承受拉应力下, 极易发生脆性断裂。铬是增强耐蚀性的主要元素, 铬与氧结合生成耐腐蚀的 Cr_2O_3 钝化膜, 阻止腐蚀性离子侵入基体, 能够提高不锈钢的耐蚀性能, 因此 Cr 含量越高, 不锈钢的钝化膜修复能力越强, 钝化膜的致密度越大, 一般不锈钢中 Cr 的质量分数必须在 12%以上, 才具有明显的耐腐蚀性。另一方面, 不锈钢中 Ni 元素是主要的奥氏体稳定元素, 镍含量偏低, 奥氏体的稳定性下降, 铁素体和马氏体的含量增加, 材料的塑韧性下降, 从而基体的电学性能不均匀。失效螺栓的元素不合格是导致制造螺栓材质不达标的主要原因, 同时也是导致材料力学性能和耐腐蚀性能不合格的主要原因。钢中的杂质元素超出标准值是导致材料晶间弱化的主要原因。问题螺栓的主要化学成分含量不符合奥氏体不锈钢紧固件化学成分的标准含量, 因此导致了材料的抗腐蚀性能下降, 同时导致螺栓的低温性能下降。

3 讨论与分析

综合上述宏观形貌、微观形貌和化学成分的数据表明, 低温加注系统法兰连接螺栓的失效断裂为低温环境下的应力腐蚀断裂。导致失效的原因主要来自环境和材质本身两方面的因素, 主要包括温度, 工作环境中的氯化物、硫化物, 生产螺栓的材质不合格等因素。奥氏体不锈钢一般具有优良的低温韧性, 是低温环境中的主要结构材料, 但是在锰含量较高的奥氏体不锈钢中发现具有低温变脆的现象^[8]。前苏联学者 Borahe B^[9]研究发现, 高锰奥氏体合金在 -100 °C 左右发生面心立方方向面心四方相变, 并伴随着弹性模量急剧降低, 在此温度附近, 冲击韧性显著降低, 由塑性断裂变为脆性断裂, 因此, 低温相变是高锰奥氏体锈钢低温变脆的主要原因。柴寿森^[9]的研究也证实, Fe-Mn 合金中, 随着合金中锰含量的增多, 冷脆转变

温度增高, 呈沿晶脆断。发现 Mn 沿晶界偏聚, 且 Mn 含量越高, 偏析程度越大。初步分析, 晶界 Mn 富集是造成冷脆的因素。付瑞东^[10]基于第一性原理, 采用 Material Studio 材料计算软件, 以 Fe-38Mn 奥氏体不锈钢为研究对象, 对合金中杂质或溶质原子的晶界掺杂效应进行了理论预测。计算结果表明, 氧、硫、硒、硅、磷等杂质原子的晶界偏聚降低了 Fe-38Mn 奥氏体钢的沿晶断裂功, 显示弱化晶界的倾向, 进而促进沿晶断裂的发生。虽然锰对晶界的弱化能力较小, 但同样会促进 Fe-38Mn 奥氏体合金的沿晶脆性。在失效螺栓中, 锰、硫等元素明显高于标准中的规定数值, MnS 夹杂的含量明显高于合格材料。Muto^[11-12]等利用光电子能谱法研究夹杂物的化学成分和钝化膜表层的化学成分。结果表明, 硫化物夹杂是不锈钢点蚀起始源。Henthorne^[13]研究发现, 富铬硫化物能够抵抗氧化性酸的稀释, 指出 MnS 夹杂比 CrS 夹杂更易引起点蚀。H.Krawiec^[14]等人利用电化学方法研究, 发现 MnS 夹杂在电化学试验中通常沿着界面以很快的速度电化学溶解, 但在自然腐蚀条件下夹杂物并不是沿着界面均匀的溶解, 许多夹杂物是分开独立溶解的。S.J Zheng^[15]等从原子的级别上研究发现, MnS 夹杂物中包裹着纳米级的 MnCr_2O_4 八面体晶体, 这构成了 MnCr_2O_4 -MnS 微区纳米电池, 引起了 MnS 溶解, 并引发点蚀。不锈钢的点蚀机理是闭塞电微电池腐蚀效应^[16]。阳极主要是 Fe, Cr, Ni 等金属的阳极溶解反应, 相邻的金属表面上则发生了阴极还原反应, 形成点蚀坑。孔外的氯化物迁入到钝化膜/不锈钢界面, 这便造成孔内氯离子增高, 与孔内的金属阳离子生成金属氯化物 MCl , 金属氯化物具有较大的体积比。这使得钝化膜破裂, 形成一个侵蚀离子进入通道, 加腐蚀的发生, 形成微裂纹。在轴向拉应力的作用下, 微裂纹扩展。由于失效螺栓的材质是由不合格高锰奥氏体不锈钢形成的, 腐蚀主要发生在杂质偏聚的晶界处, 在拉应力的协同作用下, 裂纹沿晶界迅速扩展, 形成显著的晶界断裂。

4 结论

综合上述分析和讨论, 可以得出低温加注系统法兰连接螺栓应力腐蚀失效的原因及预防措施如下:

1) 失效螺栓的材质成分不合格, 偏高的锰含量升高了奥氏体不锈钢的韧脆转变温度, 使得材料在低

温环境下服役的脆性增加, 增加断裂倾向。

2) 失效螺栓材料中硫、锰形成的夹杂物弱化晶间结合能, 是引起材料脆化的因素之一, 夹杂物的存在也是引起点蚀的主要冶金因素。

3) 失效螺栓材料中铬含量低于标准中的数值, 降低了不锈钢的钝化能力, 使得点蚀长大, 成为微裂纹; 镍含量远低于标准中的数值, 奥氏体组织极不稳定, 在低温环境下, 使钢基体由面心立方体心四方结构发生转变, 降低了材料的韧性。

4) 针对该加注系统的工况环境, 建议选取高镍、低锰符合标准规定范围的 A2-70 奥氏体不锈钢, 提高材料的低温韧脆转变温度, 高时在标准数值内, 铬含量取上限值, 增加材料的耐蚀性能。

参考文献:

- [1] 李玲. 管道阀门螺栓断裂的原因分析[J]. 机械工程材料, 2013(5): 106—110.
- [2] 孙小炎. 合金钢螺栓的氢脆[J]. 航天标准化, 2012(1): 5—13.
- [3] 小若止伦. 金属的腐蚀破坏与防蚀技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 1988.
- [4] 杨永, 张宏明, 吴朝华, 等. 起落架用 300M 超高强度钢应力腐蚀分析与防护[J]. 装备环境工程, 2016, 13 (1): 68—72.
- [5] 吕凤军, 傅国如. 某型飞机对接螺栓微动疲劳裂纹分析[J]. 装备环境工程, 2011, 8(5): 74—76.
- [6] 何家胜, 崔好选, 朱晓明, 等. 螺栓(35CrMoA)在湿 H₂S 环境中应力腐蚀试验研究[J]. 压力容器, 2007, 24(2): 19—23.
- [7] 杨镇. 某氢气管道阀门紧固螺柱断裂原因分析[J]. 压力容器, 2014, 31(3): 56—61.
- [8] MORRIS J W, HWANG S K, YUSHEHENKU K A, et al. Fe-Mn Alloys for Cryogenic Use: A Brief Survey of Current Research[J]. Advances in Cryogenic Engineering, 1978(24):91—102
- [9] 柴寿森. 奥氏体 Fe-Mn 合金的低温脆性[J]. 金属学报, 1988, 24(1): 39—53.
- [10] 付瑞东. 高锰奥氏体钢低温沿晶脆性的产生原因及抑制方法的研究[D]. 秦皇岛: 燕山大学, 2003.
- [11] MUTO I, KUROKAWA S, HARA N. Microelectrochemistry on CrS and MnS Inclusions and Its Relation with Pitting Potentials of Stainless Steels[J]. ECS Transactions, 2009, 16(52): 269—279.
- [12] PARDO A, MORENO F, OTERO E, et al. Influence of pH and Chloride Concentration on the Pitting and Crevice Corrosion Behavior of High-Alloy Stainless Steels[J]. Corrosion Engineering Section. 2000, 56(4): 411—418.
- [13] HENTHORNE M. Corrosion of Resulfurized Free-Machining Stainless Steels[J]. Corrosion, 1970, 26(12): 511—528.
- [14] KRAWIEC H, VIGNAL V, HEINTZ O, et al. Influence of the Dissolution of MnS Inclusions under Free Corrosion and Potentiostatic Conditions on the Composition of Passive Films and the Electrochemical Behaviors of Stainless Steels[J]. Electrochimica Acta, 2006, 51(16): 3235—3243.
- [15] ZHENG S J, WANG Y J, ZHANG B, et al. Identification of MnCr₂O₄ Nano-octahedron in Catalysing Pitting Corrosion of Austenitic Stainless Steels[J]. Acta Materialia, 2010, 58(15): 5070—5085.
- [16] 刘道新. 材料的腐蚀与防护[M]. 西安: 西北工业大学出版社, 2005.