

三效连续蒸发结晶装置中 TA10 换热器的失效分析

陈兵¹, 阮英浩¹, 姜楠²

(1.西安石油大学 机械工程学院, 西安 710065; 2.中国石油长庆石化分公司, 陕西 咸阳 712000)

摘 要: **目的** 针对国内某化工厂氯化铝生产线上三效连续蒸发装置中换热器发生的换热管束泄漏事故, 进行相应的失效分析, 找出其原因, 以避免相似的腐蚀失效事故再次发生。**方法** 采用宏观检测方法确定发生腐蚀的位置及腐蚀的宏观形貌, 由全浸试验确定 TA10 合金在管、壳程工况下的耐蚀性, 通过电镜扫描观察表面腐蚀的微观形貌, 最后借助能谱分析和 X 射线衍射的方法确定腐蚀产物的成分。**结果** 换热器中挡流板被腐蚀, 其表面金属发生大面积不规则剥落, 换热管束外侧发生严重腐蚀, 金属大面积剥落, 管程出口处只有焊缝处发生明显腐蚀。TA10 合金在管程工况下不会发生腐蚀, 而在壳程工况下, 会发生较为严重的腐蚀, 腐蚀表面呈现出多层状结构, 且表面形状无规则, 生成的腐蚀产物为 TiH_2 。**结论** TA10 合金在壳程工况下, 并不能达到良好的耐蚀效果, 现有工艺条件下, 露点的产生使换热管外侧有高浓度盐酸产生, 其会和 TA10 合金发生严重的吸氢反应, 从而导致氢致开裂以及吸氢脆化, 伴随气体的冲刷, 便出现了金属大面积剥落现象, 换热管与管板在连接处发生缝隙腐蚀, 缝隙内钛作为阳极发生溶解。最后针对性地提出了防腐蚀建议。

关键词: 换热器; 腐蚀; 失效分析; TA10; 全浸试验; 能谱分析; X 射线衍射

中图分类号: TG172 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2016)06-0180-06

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2016.06.027

Failure Analysis of TA10 Heat Exchangers in the Three-effect Continuous Evaporation and Crystallization Device

CHEN Bing¹, RUAN Ying-hao¹, JIANG Nan²

(1.School of Mechanical Engineering, Xi'an Shiyou University, Xi'an 710065, China;

2. Changqing Petrochemical Branch Company of Petro China Company Limited, Xianyang 712000, China)

ABSTRACT: **Objective** In order to avoid similar corrosion failure accidents, the failure analysis of the heat exchanger tube bundle leakage occurred in the three-effect continuous evaporation and crystallization device was carried out to find the cause of failure. **Methods** The macro morphology of corrosion and the location of corrosion were determined by using macro detection method. The corrosion resistance of TA10 alloy in tube and shell was determined by full immersion test. Microscopic morphology of surface corrosion was observed by SEM. Finally, the components of the corrosion products were determined by the methods of EDS and XRD. **Results** In the heat exchanger, the baffle plate was corroded, and irregular flaking occurred to its metal surface. Severe corrosion occurred outside the tube bundle, and the corrosion of the tube exit only occurred in the Weld line;

收稿日期: 2016-01-03; 修订日期: 2016-05-25

Received: 2016-01-03; Revised: 2016-05-25

作者简介: 陈兵 (1969—), 女, 硕士, 教授, 主要研究方向为石油石化装备腐蚀与防护技术。

Biography: CHEN Bing (1969—), Female, Master, Professor, Research focus: corrosion and protection technology for petroleum and petrochemical equipments.

The corrosion behavior of TA10 alloy did not happen under the condition of the tube pass, but it happened under the condition of the shell pass. The corrosion surface had a multi-layer structure, and the surface shape was irregular. The corrosion product was TiH_2 . **Conclusion** TA10 alloy could not achieve good corrosion resistance in shell side. Under the existing technological conditions, the generation of the dew point led to generation of a high concentration of hydrochloric acid outside the heat exchanger tube, which would react with the TA10 alloy resulting in severe hydrogen absorption and consequently hydrogen induced cracking and absorbing hydrogen embrittlement. With the erosion of gas, a large area of metal peeling phenomenon appeared. The crevice corrosion occurred in the connecting place of the heat exchange tube and the tube plate, and Titanium was dissolved as an anode in the crevice. Finally, some suggestions were put forward to prevent corrosion.

KEY WORDS: heat exchanger; corrosion; failure analysis; TA10; full immersion test; energy spectrum analysis; X ray diffraction

钛 (Ti) 是一种具有耐蚀特性的结构金属, 而钛合金更是具有强度高、耐蚀性好、耐热性高的特点^[1]。由于钛合金耐蚀性出众, 所以对于在苛刻腐蚀环境中工作的化工装置, 通常优先考虑使用钛合金作为设备材料。TA10 (Ti-0.3Mo-0.8Ni) 合金是一种近 α 钛合金, 其特点是显著提升了纯钛抵抗缝隙腐蚀的性能。TA10 合金中加入了 Mo 元素和 Ni 元素, 添加这两种元素可以强化 TA10 合金, 并使 TA10 合金在高温、酸性氯化物或弱还原性酸的环境中, 具有良好的抗缝隙腐蚀性能。TA10 合金的抗腐蚀性能显著优于纯钛, 甚至可以和 TA9 合金媲美。对于制造业而言, TA10 合金的工艺塑性和焊接性能比其他钛合金好, 因而在腐蚀环境苛刻的化工行业中, TA10 合金已经成为化工设备的首选材料^[2-3]。三效蒸发结晶装置主要用来处理由酸浸法得到的相应铝盐的酸性水溶液, 将酸性水溶液蒸发、浓缩、结晶后得到六水氯化铝晶体。三效蒸发结晶装置中的换热器主要用于将前一效蒸发产生的二次蒸气的热量, 传递给后一效的酸性水溶液, 从而减少生蒸气的消耗量, 提高蒸发装置的经济性^[4-5]。换热器壳程中含有大量的水蒸汽和盐酸蒸气, 若壳体出现泄漏, 会对操作人员的安全造成重大威胁。

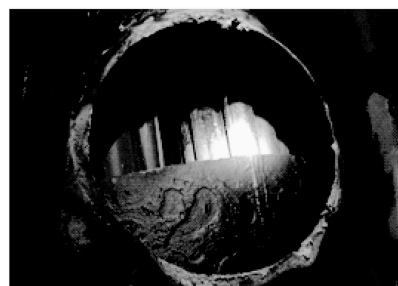
1 工程实例

某化工厂的六水氯化铝生产车间有一套三效蒸发结晶装置, 其中的第三效蒸发结晶装置中有一台 TA10 合金材质的固定管板式换热器。换热器的工艺参数为: 管程入口温度 $70\text{ }^{\circ}\text{C}$, 运行压力为负压, pH 值约为 1.5, 介质为水、氯化铝晶体、盐酸及微量氯化铁; 壳程入口温度 $110\text{ }^{\circ}\text{C}$, 运行压力为常压, 介质为水蒸汽、盐酸蒸气。该换热器工作

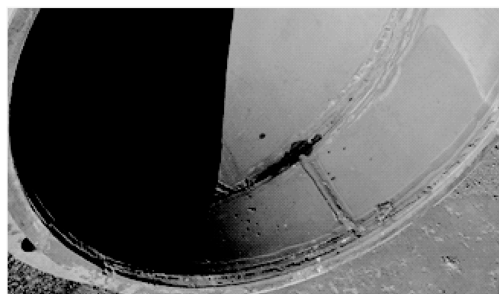
一周后, 接管的焊缝处发生腐蚀泄露, 工作两周后, 换热管束也发生腐蚀泄露, 两次泄露已经严重影响正常生产。相应的检测结果表明, 泄漏管束约占总管束数量的三分之一, 且焊缝周围腐蚀严重, 同时发现挡流板也被严重腐蚀, 其表面金属出现大面积剥落。为查明换热器腐蚀泄露的原因, 对其进行腐蚀失效分析, 以便采取相应的腐蚀防护措施。

2 宏观检测

在设备停工维修期间, 进行现场调查。对失效换热器的封头、壳程出入口以及连接换热器管程和壳程的管道进行拆卸, 并进行宏观腐蚀形貌观察。具体腐蚀部位及腐蚀状况如图 1 所示。腐蚀部位以



a 壳程入口处



b 管程出口处

图 1 换热器宏观腐蚀形貌

Fig.1 Macro corrosion morphology of the heat exchanger:

a) the inlet of the shell side; b) the outlet of the tube side

及现场的工况条件为：1) 换热器壳程入口管口及换热管外侧腐蚀严重。挡流板表面可见不规则形状剥落，管口和壳体的焊缝处有较强烈腐蚀。2) 换热器管程出口焊缝处腐蚀。管口只有在焊缝处出现明显腐蚀，其他部位未发现明显腐蚀。

3 全浸试验及测试分析

3.1 全浸试验

选用实验室模拟浸泡试验来研究 TA10 合金的腐蚀状况。试验按照标准^[6]的要求进行，试验条件依现场参数设定，不考虑氧的溶解度的影响。试样为薄圆片状 TA10 合金材料，圆薄片直径为 38 mm，厚度为 5 mm，底面面积为 11.3354 cm²。制作试样时用环氧树脂包裹薄圆片的一个底面和圆周面，仅露出一个底面，使暴露的底面与溶液接触。

制作 3 个平行试样，将制作好的试样进行干燥，然后打磨试样表面至设备金属表面粗糙度，用去离子水冲洗表面污垢，再用丙酮和酒精除去金属表面油污，干燥后用分析天平进行称量，并记录数据。

将 3 个试样分别放进烧瓶，采用水平放置，使暴露底面朝上，以便随时观察金属表面状态而无需取出试样。按照标准为每个试样配制 300 mL 腐蚀溶液。将烧瓶密封后，全部放入恒温水浴锅，水浴锅温度调整至设备的工作温度。浸泡 20 天后取出试样。

3.2 宏观形貌

3.2.1 壳程浸泡试验分析

浸泡后试样的宏观形貌如图 2 所示。通过图 2 的对比可知，浸泡后的试样表面不光滑，失去金属光泽，呈现出灰黑色，局部有小坑。浸泡溶液由无色透明变成紫色。称量后发现，浸泡后试样质量较浸泡前有所减少。使用失重法计算，发现年腐蚀速率高达 500 mm/a。

3.2.2 管程浸泡试验分析

浸泡后试样的宏观形貌如图 3 所示。通过图中对比可知，浸泡后试样表面光滑，有金属光泽，未见有明显腐蚀坑。浸泡溶液始终呈现淡黄色。浸泡后试样表面光亮程度较浸泡前柔和。称量后发现浸泡后试样质量较浸泡前有所增加，浸泡前

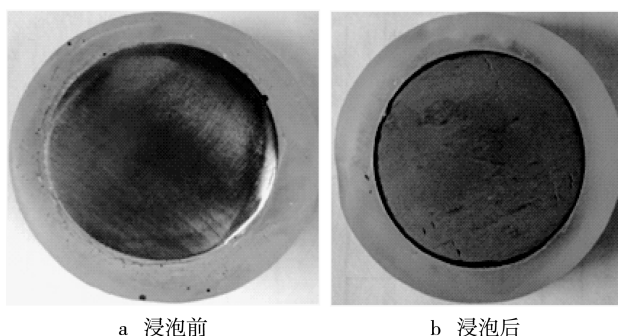


图 2 壳程工况下浸泡前后试样表面形貌

Fig.2 Surface morphology of the specimen in shell working conditions: a) before immersion; b) after immersion

试样平均质量为 10.28 g，浸泡后试样平均质量为 10.38 g，由此可知试样在管程浸泡试验中平均增重 0.1 g。

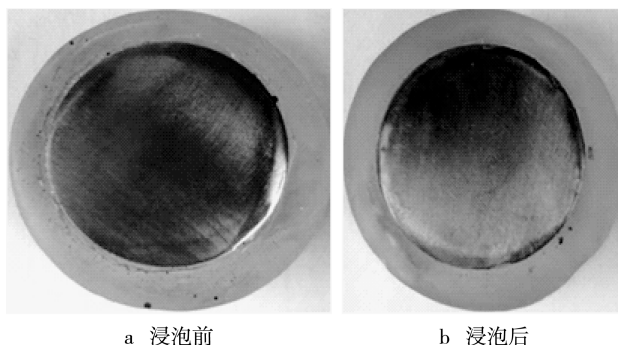


图 3 管程工况下浸泡前后试样表面形貌

Fig.3 Surface morphology of the specimen in tube working conditions: a) before immersion; b) after immersion

3.3 扫描电镜观察及能谱分析

利用 JED-2200 Series 型扫描电子显微镜（日本电子株式会社），对全浸试验中壳程工况下的试样表面进行扫描分析。图 4 为试样表面形貌，从低倍显微照片看出，浸泡后的试样表面不平整，深浅不一（深的地方在图中颜色较深）。进一步放大试样表面，发现试样表面呈现出多层状结构，表面形状无规则，一些地方有较深的孔洞。

对试样表面进行能谱成分分析（EDS），如图 5 所示。由图 5 可知，试样表面的主要成分（以质量分数计）为：Ti 97.91%，Al 0.02%，Cl 0.43%，Mo 1.24%，Cr 0.01%，Fe 0.04%。结果表明钛材表面覆盖物的主要成分为 Ti，有些部位还含有微量的其他元素。Mo 为 TA10 合金中添加的合金元素，所以较其他元素含量大，Al、Cr 和 Fe 均为 TA10

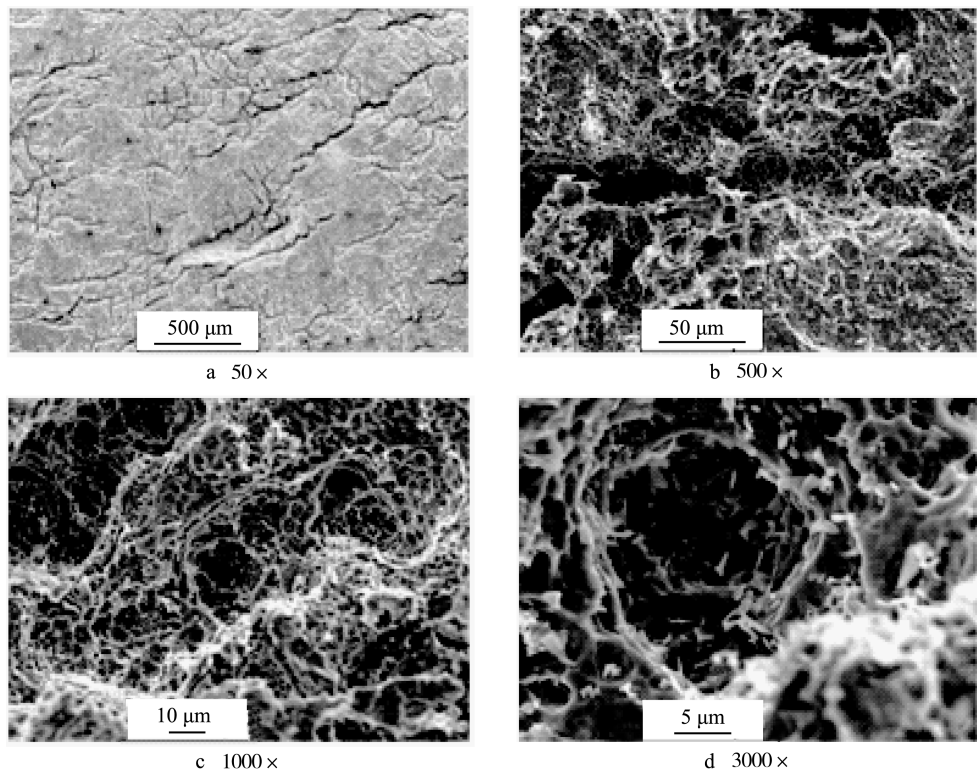


图 4 腐蚀试样表面形貌(SEM)
Fig.4 SEM of the surface of corroded specimen: a) 50 times; b) 500 times; c) 1000 times; d) 3000 times

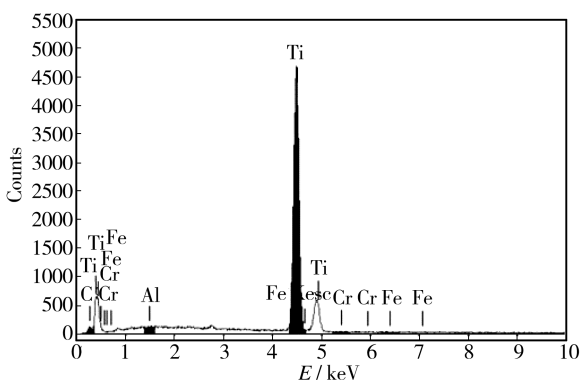


图 5 试样表面能谱分析
Fig.5 EDS analysis of the surface of the sample

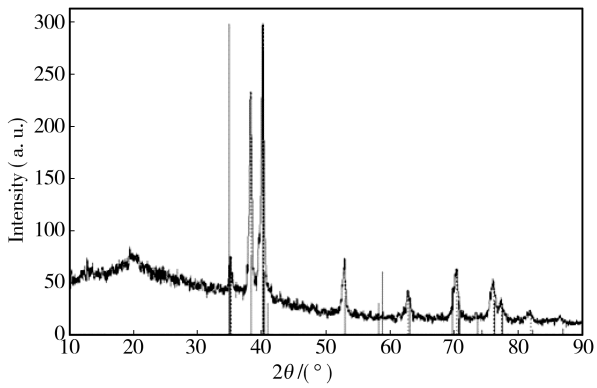


图 6 腐蚀产物 X 射线衍射分析
Fig.6 XRD analysis of corrosion products

合金中本身含有的微量元素，Cl 则应该来自于浸泡溶液中的 HCl。

3.4 X 射线衍射分析

在浸泡试验后的试样表面刮取腐蚀产物，对其进行 X 射线衍射分析(X-ray Diffraction，缩写为 XRD)，结果如图 6 所示。分析结果表明 TiH_{1.924} 为试样表面的主要腐蚀产物，其质量分数高达 25.0983%。实际上，TiH₂ 不能单独存在，所以通常把组成为 TiH_{1.8~1.99} 的固溶体认作为 TiH₂^[7]。

4 分析与讨论

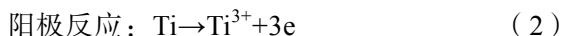
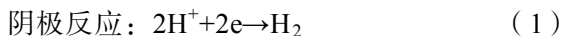
4.1 露点腐蚀

失效换热器属于多效蒸发结晶系统中的设备，由于制备氯化铝的工艺条件所限，换热器在进行管壳程热量交换时，壳程介质中的水蒸汽会在换热管的外壁上发生凝结，并形成露点。虽然壳程介质中的盐酸蒸气腐蚀性不强，但是易溶于水，所以换热管外壁上会结露形成浓盐酸溶液，与 TA10 合金反应，从而产生腐蚀^[8-9]。在浓盐酸的腐蚀下，TA10

合金表面的氧化膜开始发生破损,氧化膜的破损使得 TA10 合金失去了氧化膜的保护,进而直接和浓盐酸接触,浓盐酸中的 H^+ 与金属 Ti 反应,生成钛的氢化物 TiH_2 。腐蚀后试样表面及腐蚀产物的检测结果表明,TA10 合金试样在壳程工况下发生了严重吸氢。

4.2 氢致开裂

失效换热器的壳程是含有盐酸蒸气的临氢环境,而钛是极易吸氢的金属,当氢吸收量达到临界值后就会发生脆化,钛吸氢后生成的氢化物使得其表面通常变为灰黑色。钛的氢化物具有很高的脆性,容易碎裂、粉化和剥落。TA10 合金的腐蚀由钛吸氢造成。从机理上说,钛吸氢包含析氢和吸氢两个过程,所以 TA10 合金发生氢致开裂需要满足三个条件:



在氢扩散速度比较慢 ($<300\text{ }^\circ\text{C}$) 的条件下,钛的吸氢腐蚀一般有两种情况:①脆性氢化物集中在钛表面,从而引起钛表面发生剥落破坏;②在应力作用下,钛基体中的氢发生扩散,扩散直接导致 TiH_2 的形成,生成的 TiH_2 一般聚集在高应力场处,且其体积相比 α -Ti 基体而言,一般要大 18%~23%,这就会在 TiH_2/α -Ti 界面上产生很大的相变应力并形成微裂纹,又由于 TiH_2/α -Ti 界面一般都处在高应力场里,所以形成的微裂纹会加速扩展贯通,从而造成氢致开裂^[10-13]。

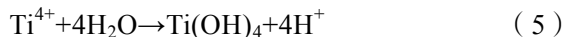
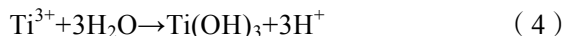
由失效换热器的具体工况及宏观腐蚀形貌可知,挡流板表面的大面积剥落是①和②综合作用的结果,换热管外侧的腐蚀剥落则是由①引起的。

4.3 缝隙腐蚀

观察发现换热管与管板的连接处发生腐蚀。这是由于换热器的制造技术所限,使得换热管和管板间在制造完毕后,仍留有少量缝隙所引起的。研究表明,钛在酸性溶液中发生缝隙腐蚀的概率比较大,且宏观腐蚀形貌一般都是局部腐蚀穿孔,失效换热器的壳程又刚好是酸性环境,所以就更加诱发钛缝隙腐蚀的发生^[1,14]。

就钛的缝隙腐蚀过程来说,一般分为孕育过程

和活性溶解过程:①在孕育过程,缝隙内外发生耗氧腐蚀,随着时间的增加,缝隙处便形成了氧浓差电池,缝隙内氧浓度低且为阳极。②在活性溶解过程,缝隙内的钛开始发生阳极溶解,导致缝隙内的 Ti^{3+} 开始增多并发生式(4)和(5)的水解反应。



水解反应使得缝隙内的钛处于活化状态时,其会和缝隙外钝化的钛构成宏观腐蚀电池,促进缝隙腐蚀的迅速发展,这就是钛缝隙腐蚀的自催化作用。失效换热器壳程的酸性工况条件进一步加剧了缝隙腐蚀的进行^[15-18]。

4.4 涂层保护

虽然钛合金具有良好的耐蚀性,但在高温下,钛容易与 O、N 等元素发生反应,生成不具有保护作用的化合物,使钛合金表面发生点蚀和缝隙腐蚀。且钛合金表面的硬度较低,容易发生粘着磨损,因此可以对钛合金的表面进行处理,使其能够在更恶劣的环境和条件中使用。

目前的研究表明,可以通过表面涂层来增加 TA10 合金耐蚀性,如阳极氧化层及 $TiAl_3$ 、 Al_2O_3 、 SiC 、 $Ni-P-CNTs$ 涂层等。鉴于失效换热器工况,建议使用 $Ni-P-CNTs$ 涂层,因为它可以提高钛合金在含有 Cl^- 酸性介质中的耐蚀性能^[19-21]。

5 结论和建议

TA10 合金在壳程工况下会发生严重腐蚀,而在管程工况下未发生明显腐蚀。

当前的工艺条件,使得换热管束外壁上产生露点,露点在溶解壳程介质中的盐酸蒸气后,形成高浓度盐酸,浓盐酸破坏 TA10 合金的氧化膜,与 TA10 合金直接反应,使换热管束发生腐蚀氢脆,这便直接导致了换热管束的泄露事故。

在壳程工况下,TA10 合金发生明显的吸氢反应,从而导致氢致开裂以及吸氢脆化;壳程入口处,气体的冲刷加剧了挡流板的腐蚀速率。

换热管与管板连接处发生缝隙腐蚀,缝隙内钛作为阳极发生溶解,且换热器的酸性工况加剧了其腐蚀速率。

可以在 TA10 合金表面添加防护层,通过改善

和提高其表面特性来增加其耐腐蚀性。

在腐蚀环境苛刻的情况下,可以考虑金属与非金属搭配使用,例如使用石墨等材料。

参考文献

- [1] 孙禹宏,李竹影,张旺洲,等.钛合金和 95[#] 钢的电偶腐蚀研究[J].装备环境工程,2014,11(2):7—10.
SUN Yu-hong, LI Zhu-ying, ZHANG Wang-zhou, et al. Study on Galvanic Corrosion of Titanium Alloy and 95[#] Steel [J]. Equipment Environmental Engineering, 2014, 11(2): 7—10.
- [2] 李彤,陈晓君,张玉辉.钛换热管的失效分析[J].风机技术,2014(S1):133—135.
LI Tong, CHEN Xiao-jun, ZHANG Yu-hui. Analysis of Titanium Tube Failure[J]. Compressor, Blower & Fan Technology, 2014(S1):133—135.
- [3] 尉北玲.磁场环境对TA10铸锭中镍成分的影响[J].热加工工艺,2014(19):75—76.
WEI Bei-ling. Influence of Magnetic Field Environment on Distribution of Nickel Element in TA10 Ingot[J]. Hot Working Technology, 2014(19): 75—76.
- [4] 王均凤,高文成,李志宝.以粉煤灰为原料制备六水氯化铝绿色工艺的基础研究[C]//第十七届全国化学热力学和热分析学术会议论文集.杭州:中国化学会,2014:45—47.
WANG Jun-feng, GAO Wen-cheng, LI Zhi-bao. Basic Research on the Green Process of Preparing Aluminum Chloride Hexahydrate by Fly Ash[C]// Proceedings of the 17th National Conference on Chemical Thermodynamics and Thermal Analysis. Hangzhou: Chinese Chemical Society, 2014: 45—47.
- [5] 陈晓庆,王娟,韦正帅,等.蒸发结晶装置输送管路运行情况[J].现代化工,2014(8):149—151.
CHEN Xiao-qing, WANG Juan, WEI Zheng-shuai, et al. Operation Analysis on Delivery Pipeline of Evaporative Crystallization Device[J]. Modern Chemical Industry, 2014(8): 149—151.
- [6] GB 10124—1988,金属材料实验室均匀腐蚀全浸试验方法[S].
GB 10124—1988, Full Immersion Test Method for Uniform Corrosion of Metal Materials in Laboratory[S].
- [7] 王耀奇,任学平,侯红亮,等.氢化钛氧化处理及其热分解行为[J].粉末冶金材料科学与工程,2015(1):2—4.
WANG Yao-qi, REN Xue-ping, HOU Hong-liang, et al. Oxidation Treatment and Hot Decomposition Behavior of Titanium Hydride[J]. Materials Science and Engineering of Powder Metallurgy, 2015(1): 2—4.
- [8] POHRELYUK I M, FEDIRKO V M, TKACHUK O V, et al. Corrosion Resistance of Titanium Alloys with Oxynitride Coatings in Concentrated Inorganic Acids[J]. Materials Science, 2014, 50(2): 269—276.
- [9] HWANG K, SONG C H, SAITO K, et al. Experimental Study on Titanium Heat Exchanger Used in a Gas Fired Water Heater for Latent Heat Recovery[J]. Applied Thermal Engineering, 2010, 30(17): 2730—2737.
- [10] 师红旗,周灿旭,丁毅,等.钛制换热器氢腐蚀破坏失效分析[J].腐蚀科学与防护技术,2009(2):137—139.
SHI Hong-qi, ZHOU Can-xu, DING Yi, et al. Failure Analysis of Hydrogen Corrosion of Chemical Equipments Made of Titanium Alloy[J]. Corrosion Science and Protection Technology, 2009(2): 137—139.
- [11] 张喜燕,赵永庆,白晨光.钛合金及应用[M].北京:化学工业出版社,2015:262—272.
ZHANG Xi-yan, ZHAO Yong-qing, BAI Chen-guang. Titanium Alloy and Application[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2015:262—272.
- [12] ROYCHOWDHURY S, KAIN V, MATCHESWALA A, et al. σ -Phase Induced Embrittlement in Titanium Containing Austenitic Stainless Steel Tie-bars in a Condenser[J]. Engineering Failure Analysis, 2012, 25: 123—132.
- [13] BRIANT C L, WANG Z F, CHOLLOCOOP N. Hydrogen Embrittlement of Commercial Purity Titanium[J]. Corrosion Science, 2002, 44(8): 1875—1888.
- [14] 邹武装.钛手册[M].北京:化学工业出版社,2012:23—27.
ZOU Wu-zhuang. Titanium Handbook[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2012: 23—27.
- [15] ABDULSALAM M I. Crevice Corrosion of Titanium in High Temperature-Concentrated Chloride Environments[J]. Journal of Materials Engineering and Performance, 2007, 16(6): 736—740.
- [16] YAN L, NOEL J J, SHOESMITH D W. Hydrogen Absorption into Grade-2 Titanium During Crevice Corrosion[J]. Electrochimica Acta, 2010, 56(4): 1810—1822.
- [17] 杜小青.典型船用材料在海水中的电偶腐蚀行为研究[D].杭州:浙江大学,2013.
DU Xiao-qing. Study on Galvanic Corrosion Behaviour between Typical Marine Materials in Seawater[D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2013.
- [18] 赵永新,姚禄安,甘复兴.钛缝隙腐蚀行为的研究[J].中国腐蚀与防护学报,1990(3):252—258.
ZHAO Yong-xin, YAO Lu-an, GAN Fu-xing. Study on the Crevice Corrosion Behaviour of Titanium[J]. Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection, 1990(3): 252—258.
- [19] 廉冰娴,许兵.阳极氧化制备氧化钛薄膜原理剖析[J].表面技术,2010,39(4):45—46.
LIAN Bing-xian, XU Bing. Principle Analyses of Preparation Oxide Titanium Film Using Anode Oxidation[J]. Surface Technology, 2010, 39(4): 45—46.
- [20] 李忠盛,吴护林,张隆平,等.钛合金高温防护涂层制备技术研究进展[J].表面技术,2010,39(3):94—96.
LI Zhong-sheng, WU Hu-lin, ZHANG Long-ping, et al. Progress in Elevated Protect Coating Technologies of Titanium Alloys[J]. Surface Technology, 2010, 39(3): 94—96.
- [21] 张海军,赵国刚,周月波. Ni-P-CNTs 化学镀层在酸性溶液中的电化学腐蚀行为[J].表面技术,2009,38(6):13—15.
ZHANG Hai-jun, ZHAO Guo-gang, ZHOU Yue-bo. Electrochemical Corrosion Behavior of the Electroless Ni-P-CNTs Composite Coating in Acidic Solution[J]. Surface Technology, 2009, 38(6): 13—15.