



制氢转化炉管材 HP40Nb 的失效分析

谈登来, 魏安安, 陆怡, 汪磊

(江苏工业学院 江苏省油气井口装备技术研究中心, 江苏 常州 213016)

[摘要] 某石化公司制氢转化炉炉管在运行不到40 000 h后突然破裂起火,宏观检测、表面探伤,力学性能测试,能谱、金相、电镜、X射线、应力等分析表明:炉管材料晶界碳化物过多以及疏松空洞的存在削弱了韧性,产生了较多的微观裂纹,加上管外保温材料中存在较多的 Na^+ , Cl^- , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} ,导致下猪尾管到下支耳之间应力较大部位发生应力腐蚀开裂,58号炉管首先开裂泄漏起火,其他炉管在外部火焰烘烤下短时高温损伤、变形鼓包直至开裂。针对失效原因提出了今后使用过程中应采取的防护措施。

[关键词] 炉管失效; 应力腐蚀开裂; 制氢; 转化炉; 原因分析

[中图分类号] TG172 **[文献标识码]** B **[文章编号]** 1001-1560(2008)10-0075-03

0 前言

制氢转化炉是高温下烃类蒸汽转化制氢装置中最重要的设备,而炉管则是这些设备的核心。某石化公司转化炉1998年8月安装投用,断断续续运行至2006年9月,炉膛下部接近猪尾管部位的炉管泄漏并起火。炉管累计服役时间38 700 h,不足设计寿命的40%。本工作对事故的原因进行了分析,并提出了预防措施。

1 事故概况

炉管中物料进口温度为470℃,出口温度880℃,炉管内压力为1.7 MPa,管内介质除含 H_2 、 CO_2 、 CO 、 CH_4 外,还有少量 O_2 和S。炉管共80根,材质为HP40Nb,尺寸为 $\Phi 143.6 \text{ mm} \times 10.8 \text{ mm} \times 14\ 074.0 \text{ mm}$ 。

该炉为侧烧炉,由4段炉管组焊而成。烃类原料和蒸汽混合后在炉管中自上而下,边加热边反应,炉管长度方向各个部位的壁温不同,炉管材料受到的损伤也不同。炉管排成2列呈三角形布置,前1列编为双号,后1列编为单号。停工后检查发现,处在前一列的52,58,60,62号炉管下端出口猪尾管(位于炉膛外部下方约1 m处)下方约200~300 mm处均出现穿透性开裂,其中58号破裂成一个洞,52,60,62号炉管的开裂

部位伴有鼓包,鼓包上有穿透性轴向裂纹,62号的鼓包和开裂最为严重。

2 失效试样综合分析

2.1 宏观检查及表面探伤

2.1.1 炉管取样

对损伤较严重的62号和58号炉管进行取样。58号炉管上(炉外)、中(炉内)、下(炉外,包括开裂部位)部各取一段,编号为58-1,58-2,58-3,在62下部取一段包括开裂部位的样,编号为62。每段取样的长度约为700 mm。

2.1.2 炉管解剖和着色探伤

(1)宏观检查 对以上4段取样外表面肉眼观察发现,其外表面都很粗糙。58-3椭圆形穿孔尺寸为64 mm×42 mm,未找到掉下来的管壁碎片。穿孔附近基本没有明显的塑性变形和鼓包,洞口处的壁厚在11.0~11.4 mm之间,与正常部位壁厚基本相同。62号上有一个明显的鼓包,其径向长120 mm,轴向长130 mm,高度10 mm,鼓包中部有一条长90 mm的轴向穿透裂纹,裂纹四周还有30多条外表面裂纹,基本上是沿轴向分布的。

(2)几何形状检查 经测量,炉管各部位的壁厚在11.2~12.0 mm之间,内径在 $\Phi 121.0 \sim 121.9 \text{ mm}$ 之间,未见明显的不圆和弯曲。

[收稿日期] 2008-06-18

[基金项目] 中石化科研(X503018)资助

(3)内外表面着色探伤 对取样管段内外壁均进行了 100%着色探伤,发现 58-3 外表面穿孔上方有一组轴向密集裂纹,在穿孔的左侧有一个环向裂纹。在内表面有 3 个均有分叉的裂纹。62 外表面无裂纹类缺陷。在鼓包内壁的穿透裂缝两侧发现大量细小裂纹。

2.2 炉管材料 HP40Nb 钢化学成分分析

HP40Nb 钢为高 Cr-Ni 奥氏体不锈钢,即国产的 ZG40Ni35Cr25Nb,抗氧化性好。为了解该炉管的化学成分是否满足标准要求,进行了成分分析,结果见表 1。

表 1 制氢转化炉管化学成分(质量分数) %

试样号	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Nb	W	Mo
58	0.43	1.08	0.98	0.025	0.005	24.87	32.76	0.75	0.32	0.26
62	0.43	0.98	1.11	0.027	0.003	24.06	32.24	0.75	0.23	0.21
标准值	0.35~0.45	<2.00	<2.00	<0.03	<0.03	24.00~27.00	32.00~37.00	0.60~1.50	-	-

注:标准值是指 HG/T 2601-94 中对 ZG40Ni35Cr25Nb 的规定值,表 2 同。

由表 1 可以看出,炉管的化学成分符合 HG/T 2601-94 标准^[1]要求,但其中 Cr, Ni 含量处于标准中允许范围的下限附近。

2.3 常温及高温力学性能评定

炉管常温及高温下的拉伸、冲击性能测试结果见表 2,表 3。

表 2 炉管拉伸性能

项目		$\sigma_{0.2}$ /MPa	σ_b /MPa	δ /%
常温	实测	261~373	397~561	1.3~8.1
	标准值	≥ 245	≥ 440	8.0
900 °C 高温	实测	131~160	188~237	20.9~22.6
	标准值	-	>147	>24.0

表 3 炉管材料冲击性能

取样编号	常温冲击平均值/J	900 °C 高温拉伸平均值/J
58-1	6.3	9.3
58-2	4.3	-
58-3	5.5	7.3
62	4.4	6.3

由表 2 可以看出,实测拉伸强度基本符合 HG/T 2601-94 的要求,但塑性指标大部分远低于标准规定值。常温和低温冲击值偏低。

2.4 能谱、扫描电镜、金相、X 射线衍射分析

2.4.1 能谱分析(EDS)

为了分析试样晶粒、碳化物、晶界的成分,对 58-1, 58-2, 58-3, 62 4 分别取样进行能谱分析。结果表明,晶界上主要分布着 2 种粒子,一是黑色的 Cr-C 粒子,其中

含有少量 Mn、Fe;一是白色的 Nb-C-B 粒子,其中溶有少量 Fe、Cr、Ni。这些粒子主要以粗棒状形式存在。比较晶内和晶界的 EDS 可以看出,以溶质原子形式存在的偏析并不严重,晶内成分主要有 C, Cr, Si, Mn, Fe, Ni, 但 Cr, Ni 含量低于合金设计值。这是由于晶界上存在较多的碳化物粒子,从而夺取了晶粒中的合金元素所致。

从取样 62 号的鼓包外表面检测到了质量分数为 4.87%的 Na^+ , 1.07%的 Ca^{2+} , 0.48%的 Cl^- 和 1.02%的 S^{2-} 。从 58-3 上的穿孔断面表面、外表面裂纹尖端、内表面裂纹尖端也检测到了浓度很高的 Na^+ 、 Cl^- 、 Ca^{2+} 等离子。另外,从炉管外的保温材料中检测到了 0.98%的 Mg^{2+} , 0.22%的 K^+ , 1.51%的 Cl^- , 4.14%的 S^{2-} , 42.50%的 Ca^{2+} 。这些元素在停工时遇到空气中的水分就可能使炉管发生应力腐蚀。

2.4.2 扫描电镜(SEM)分析

为了分析碳化物的形态、裂纹和内部疏松等缺陷的形貌,从 58-1、58-2、58-3、62 上各取 1 个样进行扫描电镜分析。这些试样都远离造成事故的鼓包和穿孔。从 SEM 形貌可以看出,晶界上存在较多的空洞和碳化物。这些空洞与碳化物或晶界相交处在张应力作用下,易形成楔形裂纹而产生较大的应力集中,会促进钢在高温下过早断裂。

2.4.3 金相组织分析

为了观察炉管材料的金相组织、晶粒特征以及碳化物、空洞的分布及特征,从 4 个取样管段上远离鼓包、穿孔的正常部位各取 1 个样,从 58-3 上的穿孔周围、62 上的穿透裂纹两侧和表面裂纹所在部位等共取 15 个试样进行了金相组织分析,见图 1。从图 1 可以看出,裂纹形成与扩展主要是沿着晶界进行的,并且具有以下特征:

(1)晶界碳化物过多,沿晶界呈骨架状分布。

(2)存在较多的疏松空洞。这些空洞与晶界碳化物或晶界相交处易形成楔形微裂纹,从而造成应力集中。在应力集中作用下发生沿晶扩展,从而促进钢的过早失效。

58-3 上的穿孔和 62 上的穿透裂纹周围都有明显的短时超温引起的蠕变空洞,62 上有严重的鼓包,说明这两个部位都曾经受过短时超温的影响。

图 1b 中的外表面裂纹具有应力腐蚀开裂特征。

2.4.4 X 射线衍射分析

采用 X 射线衍射法对部分炉管外壁的腐蚀产物和 4 段取样炉管材料的基体组织进行了分析。结果表明,

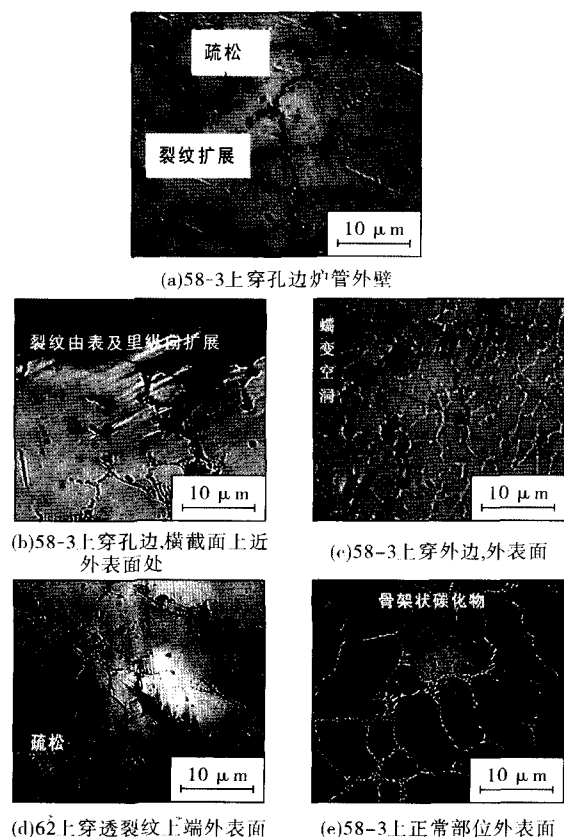


图1 试样不同部位的金相形貌

炉管外壁主要是一些氧化物,基体内部组织主要是 γ -Fe 和 Cr_{23}C_6 。未发现异常组织。

2.5 应力有限元分析

采用 ANSYS 程序静载荷非线性力学分析模块对制氢转化炉炉管进行了分析,结果表明,最大应力 14.2 MPa 出现在支耳与猪尾管之间。

3 失效原因及应对措施

3.1 失效原因

(1) 炉管材料中过多的疏松空洞的存在削弱了其韧性,经过 40 000 h 的使用,材料进一步脆化,并在其中产生了较多的微观裂纹^[2-4]。

(2) 在炉管内表面裂纹尖端发现存在 Na^+ , K^+ , Cl^- 等有害离子,证明炉管内介质中有 Na^+ , Cl^- , K^+ 等腐蚀性介质存在,为应力腐蚀提了供条件。

(3) 炉外环境(保温材料)中存在 Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Cl^- 等有害离子,在停车等条件下吸湿,从而造成腐蚀环境,再加上应力就发生了应力腐蚀,促使外壁产生裂纹并扩展^[5]。炉管外表面裂纹尖端和断口表面均发现浓度很高的 Na^+ , Cl^- , Ca^{2+} 等腐蚀性介质存在,并

且外表面裂纹显示出应力腐蚀开裂的特征,证明保温材料中的有害介质已经引起了应力腐蚀开裂,并在裂纹尖端浓缩。

(4) 猪尾管到下支耳之间的应力较大,使得这个区域的微裂纹比其他区域更容易扩展^[5]。

(5) 58-3 上的穿孔附近和 62 上的穿透裂缝附近都有短时超温引起的蠕变空洞^[6,7]。58-3 穿孔附近材料中的蠕变空洞比其他部位更严重,网状裂纹更多。加之此处应力最大,因而这里应是最先破裂的,由于有网状裂纹存在,所以破裂近似圆孔形。

(6) 58-3 破裂后,氢气外泄引起火灾,其周围的炉管在高温火焰直接烧烤或高温烟气、猪尾管下方被火焰加热的钢板的热辐射下经受了短时高温损伤,其中距离较近的另外 3 个炉管因短时高温而发生明显的鼓包,并在鼓起的过程中因外壁应力较大而在鼓包外壁出现很多裂纹。当然,这些裂纹的产生也与外壁应力腐蚀有关。

(7) 58-3 上引起泄漏的穿孔周围没有明显的变形和鼓包,是因为其在穿孔前还没有受到外部高温损伤。此处的蠕变空洞是泄漏起火后的高温引起的。

3.2 应对措施

(1) 限制保温材料中的 Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Cl^- 等有害元素的存在,在安装使用等环节也要避免炉管与这些腐蚀性介质的接触。

(2) 控制炉管内介质中有害离子的含量。

(3) 提高炉管铸造质量,减少铸造引起的疏松空洞等缺陷。

[参 考 文 献]

- [1] HG/T 2601-94, 高温承压用离心铸造合金炉管[S].
- [2] 姜锡山. 特殊钢缺陷分析与对策[M]. 北京: 化学工业出版社, 2006.
- [3] 王汉军. 制氢转化炉炉管失效分析[J]. 石油化工腐蚀与防护, 2004, 21(3): 23~36.
- [4] 崔海兵, 刘长军, 蒋晓东. 制氢转化炉 HP40 炉管开裂失效分析[J]. 化工设备与管道, 2004, 40(4): 51~52.
- [5] 陆世英, 王欣增. 不锈钢应力腐蚀事故分析与耐应力腐蚀不锈钢[M]. 北京: 原子能出版社, 1985: 81~84.
- [6] 巩建鸣, 涂善东, 陈嘉南. 制氢转化炉炉管长期服役后损伤评价[J]. 南京化工大学学报, 1999, 21(21): 49~53.
- [7] 皮克纳, 伯恩斯坦 著, 顾守仁 译. 不锈钢手册[K]. 北京: 机械工业出版社, 1987.

[编辑: 魏兆军]