

制氢装置水分离器入口法兰及三通失效分析

熊金平 左禹 田梅¹

(北京化工大学应用化学系 北京 100029)

(1 齐鲁石化公司胜利炼油厂 淄博 255434)

摘要 应用光学显微镜、扫描电镜、光电子谱、显微硬度仪、铁素体测量仪等对开裂失效试样进行分析。结果表明,三通和法兰开裂失效是由于氢致开裂所致;同时也具有明显的氯化物应力腐蚀破裂敏感性。

关键词 不锈钢 三通与法兰 开裂 失效

中图分类号 TG172.9 **文献标识码** A **文章编号** 1002-6495(2000)01-0054-03

FAILURE OF TEE AND FLANGE OF HYDROGEN PRODUCING SET

XIONG Jinping, ZUO Yu, TIAN Mei¹

(Dept. of Applied Chemistry, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029)

(1 Shengli Oil Refinery Plant, Qilu Petrochemical Company, Zibo 255434)

ABSTRACT Failure samples of tee and flange were examined by using microscope, SEM, XPS, micro-hardness meter and ferromagnetic meter. The results showed that the crack of tee and flange were attributed to the hydrogen induced crack (HIC), and the samples were sensitive to chloride stress corrosion crack. In the case of environment with high H₂ pressures, hydrogen was the main factor, and work hardening and increasing in stress and hardness at weld zone were inducing factors for the crack of tee and flange. The protective measures are proposed.

KEY WORDS stainless steel, tee and Flange, crack, failure

胜利炼油厂二制氢装置水分离器 V-110 入口法兰及三通管, 材质为 1Cr18Ni9Ti 奥氏体不锈钢, 规格为 $\varnothing 377 \text{ mm} \times 9 \text{ mm}$; 介质为 H₂、H₂O、CO、CO₂、CH₄ 混合气体, 压力 2.3 MPa, 温度 160℃. 介质中所含水分 pH 值为 6.2, 杂质含量很少, 氯离子仅含 $4 \times 10^{-6} \sim 6 \times 10^{-6}$. 法兰及三通使用 1.5 a 后, 内壁出现裂纹. 为查明原因, 寻求防护对策, 进行失效分析.

1 检验结果

裂纹金相观察 送检样品表面微呈黑色, 没有明显的腐蚀产物层. 图 1 和图 2 分别为开裂失效的法兰和三通试样的金相照片. 裂纹源起于内壁, 并垂直于内壁向外壁延伸, 大部分裂纹仅观察到主干, 没

有分支, 仅个别裂纹尖端有细小分支; 两种材料中裂纹均为穿晶开裂, 在裂纹起源处未观察到腐蚀孔等缺陷.

法兰材料的组织为等轴奥氏体(图 1). 其中有少量铁素体存在, 对于 1Cr18Ni9Ti 不锈钢来说属于正常组织. 三通材料组织为沿轧制方向伸展的奥氏体组织(图 2), 表明了材料经历了较强烈的加工变形.

断口分析 取失效法兰试样的断裂面, 于扫描电镜下分析断口形貌, 如图 3 显示断裂为穿晶型, 断口上可看到平坦的解理面及解理台阶, 大部分断口呈解理与准解理的混合类型. 图 3 显示了断口上的二次裂纹. 在断裂面上没有明显的腐蚀产物及腐蚀坑, 也未观察到泥状花样.

腐蚀产物分析 法兰失效试样断裂工件内表面微呈黑色, 但无明显的腐蚀产物层, 部分表面区域仍保留金属光泽, 材料表面腐蚀程度轻微. 由裂纹侧面

* 收到初稿: 1998-04-10, 收到修改稿: 1999-06-27

作者简介: 熊金平, 男, 1963 年出生, 副教授, 博士

Table 1 Main elements composition of corrosion products on side of crack (%)

Sample	Cl	Ni	Cr	Fe	Mn	Ti	Ca	S	P	Si	Al
Tee	13.53	5.34	19.87	48.57	0.94	2.03	0.58	0.89	0.22	1.59	1.26
Flange	2.52	7.68	17.48	60.46	1.29	0.71	1.08	0.35	0.01	0.79	0.39

Fig. 1 Microstructure of failed flange. $\times 500$ Fig. 2 Microstructure of failed tee. $\times 500$ 

Fig. 3 SEM of fracture of failed flange

扫描电镜能谱分析结果可知:裂纹侧面上的腐蚀产物主要含 Si、Al、Cl、Ca 等杂质,且 Cl 含量甚至可达到 13.53%,如表 1 所示.但是从断裂面的能谱图分析来看,裂面上基本不含 Cl,即断口上没有氯或氯化物存在,由此看来裂纹侧面腐蚀产物中的 Cl 很可能是试样存放期间引入的污染所致.

裂纹附近显微硬度分析 测量了裂纹附近区域的显微硬度,并与基材的显微硬度进行了对比,结果如表 2. 基体硬度差别较大,法兰基体的硬度在奥氏体组织正常硬度范围内,而裂尖的硬度超过基体大约 1 倍.三通的基体硬度大大超过正常奥氏体的硬度,其原因可归结于加工形变导致的强化作用.其裂

Table 2 Micro-hardness of failed samples (N/m^2)

Sample	Base	Root of Crack	Side of Crack
Flange	9.5	18.5	11.0
Tee	25.6	33.1	30.9

纹尖端及裂纹附近的硬度也明显偏高,介于奥氏体组织与马氏体组织硬度之间.对于非稳定型的 1Cr18Ni9Ti 奥氏体不锈钢,形变和充氢都有可能致马氏体相形成,因此裂尖的高硬度表明裂尖区域可能存在马氏体相.但裂尖马氏体相的产生仍存在两种可能性:一是由于环境气体压力较高,氢分压亦

较高,特别是裂尖区更容易渗氢,可能发生氢致马氏体相变;另一种可能性是由于发生应力腐蚀,使裂纹尖端区域由于塑性变形而产生形变马氏体相。

试样铁磁相含量分析 用 TSJ-1A 型铁素体测量仪测量了断裂试样的铁磁相含量,结果如表 3。在断裂法兰试样中铁磁相含量为 6.0%,在三通试样中铁磁相含量为 4.8%,而在对比的 316L 不锈钢样品中没有测量到铁磁相。

Table 3 Ferromagnetic phase content of samples

Sample	Tee	Flange	316L
Ferromagnetic phase/ %	4.8	6.0	0

2 分析与讨论

奥氏体不锈钢对氯离子导致的应力腐蚀破裂最为敏感。水分离器介质中含有水蒸汽,温度 160℃,易发生氯离子应力腐蚀破裂,这种条件下 1Cr18Ni9Ti 发生氯离子应力腐蚀破裂的可能性很大。但另一方面,体系也存在着发生氢致开裂的可能性。奥氏体不锈钢一般情况下不易发生氢脆或氢致开裂,其主要原因可归结:(1)奥氏体组织有较高的氢溶解度及较低的氢扩散系数,因此氢不容易扩散进入奥氏体,并且不容易聚集形成分子氢;(2)奥氏体不锈钢表面的钝化膜有较强的阻止氢渗入的能力;(3)奥氏体钢强度低,塑性高,很容易发生塑性变形,因而不易萌生氢致裂纹。但在特殊条件下,奥氏体不锈钢仍有发生氢致开裂的可能。例如,材料经历过高度冷加工或焊接等导致局部高硬度或产生形变马氏体相,在较高氢浓度下就可能开裂。在硫化氢介质中曾多次报道过奥氏体不锈钢氢致开裂事件。

在所分析的条件下,由于焊接导致的热影响区硬度升高以及焊接内应力存在,可能是材料内部开裂的诱因;介质的高 H_2 分压是开裂的环境因素,这种情况下奥氏体不锈钢发生氢致开裂是可能的。

在所分析体系中,奥氏体 1Cr18Ni9Ti 不锈钢发生氯化物应力腐蚀破裂可能性不能排除。但从分析结果来看,材料表面腐蚀轻微,未观察到在氯离子应力腐蚀破裂发生时经常看到的腐蚀产物,断裂源处无腐蚀小孔,裂纹形态为单一垂直裂纹,没有看到氯离子应力腐蚀破裂经常导致的典型树枝状裂纹。在断裂面上没有分析到 Cl 元素,也没有明显的腐蚀产物、蚀坑或泥状花样。另一方面,介质冷凝水分析表明 Cl 含量很低,且不存在显著的氯离子富集条件。上述现象虽然不能排除氯化物应力腐蚀破裂的可能性,并不具备氯化物破裂的典型特征。相反,断裂源处无腐蚀小孔,裂纹垂直向内伸展,几乎没有分支,裂尖区域局部高硬度以及解理与准解理的混合断裂形貌,这些特征更倾向于氢致开裂。应当指出,在所分析体系中,如果存在氯离子浓集条件,则氯化物应力腐蚀破裂和氢致开裂都有可能发生并且会相互起促进作用。

3 结论及建议

根据所提供的样品分析,制氢装置水分离器 V-110 入口 1Cr18Ni9Ti 法兰及三通的开裂,其原因为氢致开裂,加工形变导致材料硬化及焊接区的内应力及硬度升高是开裂的诱因。建议对材料进行适当的加工后及焊后去应力处理以降低材料硬度,消除内应力。本体系同时存在明显的氯化物应力腐蚀破裂敏感性,必须防止材料表面的局部氯离子富集。