

石化装置 寿命预测与失效分析 工程实例

◎ 谭毅 王来 赵杰 主编



化学工业出版社

石化装置 寿命预测与失效分析 工程实例

◎ 谭毅 王来 赵杰 主编



化学工业出版社

· 北京 ·

本书精选了 50 多个工程实例，分上下两篇介绍石油化工装置的寿命预测与失效分析，所有实例都是各个专家多年来在与石油化工企业合作解决生产实际问题的过程中总结出来的，具有较强的代表性与实用性。

每个实例先简要介绍了装置的运行情况及出现的问题，然后通过深入详细的检测与分析，得到材料的预测寿命或找出材料失效的原因，并提出相应的改进措施与建议，可为石油化工企业的设备更新、维护及安全运行提供有价值的依据和重要借鉴。

本书对从事石油化工装置及材料设计、制造、寿命预测与失效分析的技术人员具有较强的启发性及参考价值。

图书在版编目(CIP)数据

石化装置寿命预测与失效分析工程实例/谭毅, 王来, 赵杰主编.
北京: 化学工业出版社, 2007.7
ISBN 978-7-122-00677-6

I. 石… II. ①谭…②王…③赵… III. ①石油化工-化工设备-寿命预测②石油化工-化工设备-失效分析 IV. TE96

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2007) 第 087843 号

责任编辑: 丁尚林
责任校对: 陈 静

装帧设计: 韩飞

出版发行: 化学工业出版社 (北京市东城区青年湖南街 13 号 邮政编码 100011)
印 装: 北京云浩印刷有限责任公司
787mm×1092mm 1/16 印张 25 字数 622 千字 2007 年 7 月北京第 1 版第 1 次印刷

购书咨询: 010-64518888 (传真: 010-64519686) 售后服务: 010-64518899

网 址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书, 如有缺损质量问题, 本社销售中心负责调换。

定 价: 48.00 元

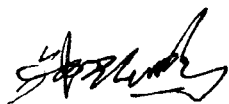
版权所有 违者必究

序

失效分析是通过对失效样品的检测与解剖分析，得出失效模式、失效原因和失效机理的准确判断，为采取相应的补救或改进措施、提高产品的使用可靠性和安全性提供科学依据。失效分析预测预防发展成为一门新兴分支学科——失效学，它主要由失效诊断、失效预测和失效预防三部分组成。作为认识客观事物本质和规律的逆向思维过程，失效分析工作是推动高科技发展的积极因素之一，是变失效为成功的必由之路。从全面贯彻科学发展观、实现可持续战略发展的高度，和失效分析预测预防相关的安全问题应当与人口、资源和环境一样成为我国的一项基本国策。

失效分析是一个非常复杂的系统工程，而产品及设备的失效事故，轻者造成经济损失，重者可能导致人员伤亡和环境污染，产生严重的社会影响。因此，对失效分析人员有极高的要求，既需要广泛的知识和扎实的理论功底，又需要有丰富的实践经验和正确的思维方法。还要求与不同学科背景和实践经验的研究者紧密合作和集思广益，实事求是地开展探索和研讨，才能得到正确的结论，逐渐认识客观事物的本质。

大连理工大学材料科学与工程学院失效分析中心是中国机械工程学会失效分析分会批准的为数不多的全国失效分析网点之一，多年来在石油化工装置的失效分析和寿命预测方面投入了很大的力量，为国内企业进行了大量失效分析和故障诊断工作，在失效分析研究的理论和实践方面取得了优秀的成果。本书是他们对多年来从事石油化工装置典型失效分析和寿命预测的实例进行的概括总结，为我国石油化工装置设备的更新、维护和安全使用运行提供了有价值的资料。希望此书的出版能进一步加强我国失效分析工作者同行之间的交流，一同提高我国失效分析研究水平和工程实践能力，并使之发挥更为有效的促进作用。



钟群鹏

2007年6月

前 言

随着国民经济的不断发展,三十多年以来我国不断引进和自行设计了许多石油化工装置,它们工作环境条件苛刻,有的在高温、高压状态下工作,有的承受各种振动、冲刷、磨损,很多装置处于各种腐蚀介质中运行。石油化工装置由失效引起的损失是非常惊人的,不仅会造成巨大的经济损失,有时还会造成无可挽回的人员伤亡。石油化工装置所产生的经济效益非常巨大,一个大型合成氨装置或一个乙烯裂解装置因事故停产一天,直接经济损失将高达百万元以上。因此,进行石油化工装置寿命预测方法、失效分析及预防措施的研究,对保证设备安全运行、提高生产和经济效益具有极其重要的意义。

大连理工大学材料科学与工程学院从20世纪80年代开始在石油化工装置的故障及失效分析方面投入了很大的力量,并建立了大连理工大学失效分析暨可靠性评估中心。多年来为国内乙烯裂解装置、大型合成氨装置、大型炼油装置、各种高温高压容器、锅炉蒸汽管道、石油化工泵阀及轴类等进行了大量失效分析和故障诊断工作,找出了失效和故障原因,提出了改进措施,解决了许多实际生产问题,为石油化工装置的安全运行及使用寿命延长做出了应有的贡献。由于在失效分析研究方面的成果,1986年以来一直为中国机械工程学会失效分析分会全国失效分析网点,2007年又被延续确认为中国机械工程学会失效分析分会网点单位。

为了与国内失效分析工作同行交流,共同努力,一同提高我国失效分析研究水平,同时也应诸多石油化工企业及工程技术人员的要求,我们将多年来从事石油化工装置寿命预测和典型失效分析的实例进行概括总结。在我们二十多年的失效分析工作过程中,王富岗教授对大连理工大学这一领域的发展付出巨大努力,奠定了良好基础,值王富岗教授七十岁寿辰之际,编者借此机会,向王富岗教授表达由衷的敬意和感谢。

书中的部分内容曾在一些学术期刊上发表过,绝大部分内容是根据失效分析报告改编而成。希望这本书的出版能满足有关石油化工企业工程技术人员的期望,更希望能对我国石油化工装置设备的更新、维护、使用和安全运行提供有价值的依据和借鉴。

本书由谭毅、王来、赵杰主编,参加编写工作的还有李德俊、张俊善、谭家隆、韩双起、马海涛、黄明亮、许富民和丁晓非等。

书中失效分析工作还得到了中国石油化工集团公司、中国石油天然气集团公司以及石油和化学工业协会所属的企业以及其他化工企业和有关同志的大力支持,并提出许多宝贵意见,谨此表示诚挚谢意。

由于编者水平所限,书中疏漏之处难免,恳请读者批评指正。

编者

2007年6月

目 录

上篇 寿命预测

| | | |
|-------|--------------------------------------|----|
| 实例 1 | 二硫化碳反应辐射炉管焊接裂纹分析及炉管剩余寿命预测 | 1 |
| 实例 2 | 主蒸汽管道状态评估及寿命预测 | 10 |
| 实例 3 | 制氢炉炉管状态分析与剩余寿命预测 | 15 |
| 实例 4 | 锅炉各管组的状态评估及水冷壁管的失效分析和寿命预测 | 21 |
| 实例 5 | 电厂锅炉机主蒸汽管道状态评估及寿命预测 | 39 |
| 实例 6 | 加氢装置临氢管道焊接接头组织性能分析及寿命评估 | 49 |
| 实例 7 | 12Cr1MoV 钢组织转变与剩余寿命预测 | 73 |
| 实例 8 | 基于Z 参数和可靠度的蠕变损伤模型 | 76 |
| 实例 9 | 考虑组织劣化影响的耐热钢剩余寿命预测 | 81 |
| 实例 10 | 乙烯裂解炉管中时变应力场和蠕变损伤分数数值模拟 | 85 |
| 实例 11 | Z 参数法及其在耐热钢寿命预测中的应用 | 90 |
| 实例 12 | 基于Z 参数的高温材料持久强度的可靠性分析 | 93 |
| 实例 13 | FES-DP 系统及Z 参数法评定 Cr5Mo 钢的剩余寿命 | 98 |

下篇 失效分析

| | | |
|-------|--|-----|
| 实例 14 | 取热器管爆裂失效分析 | 103 |
| 实例 15 | 四催化波纹齿垫片破裂失效分析 | 113 |
| 实例 16 | 丙烯管线裂纹分析 | 120 |
| 实例 17 | 乙苯车间反应器球头分布器开裂分析 | 125 |
| 实例 18 | 重整蒸馏塔再沸器膨胀节开裂失效分析 | 131 |
| 实例 19 | 锅炉水冷壁管失效分析 | 136 |
| 实例 20 | 废热锅炉盘管的非正常损伤 | 142 |
| 实例 21 | 制氢炉炉管裂纹原因分析与状态评估 | 156 |
| 实例 22 | 电厂锅炉水冷壁腐蚀及开裂分析 | 167 |
| 实例 23 | 电厂锅炉水冷壁三支爆管失效分析 | 180 |
| 实例 24 | T09 付常减压混合器前双闸板阀壳体开裂原因分析 | 191 |
| 实例 25 | EPS 戊烷进料线法兰螺栓断裂失效分析 | 196 |
| 实例 26 | 20 万吨汽油加氢装置反应器出口管线 (M2 反) 焊缝开裂原因分析 | 201 |
| 实例 27 | 液化气球罐螺栓断裂失效分析 | 210 |
| 实例 28 | 内取热器炉管泄漏原因失效分析 | 216 |
| 实例 29 | 高温 1 [#] 炉, 2 [#] 炉炉管组织性能评估及 2 [#] 加热炉管提前失效分析 | 222 |
| 实例 30 | DN100S40 热压成形三通局部裂纹原因分析 | 228 |

| | | |
|-------|----------------------------------|-----|
| 实例 31 | 炉管导向架质量检测分析 | 235 |
| 实例 32 | 油浆返塔管线爆裂失效分析 | 241 |
| 实例 33 | 储运场管线变径管焊口裂纹失效分析 | 246 |
| 实例 34 | RE-80D 蒸汽锅炉换热管状态评估和损伤分析 | 251 |
| 实例 35 | 油浆蒸气发生器管板焊缝裂纹失效分析 | 265 |
| 实例 36 | 富气管线焊缝裂纹失效分析 | 274 |
| 实例 37 | 制氢装置 E2201 转化气蒸汽发生器过渡段失效分析 | 282 |
| 实例 38 | 水冷壁管局部纵向裂纹失效分析 | 296 |
| 实例 39 | 柴油泵导淋管裂纹失效分析 | 304 |
| 实例 40 | 海水冷却器管束腐蚀失效分析 | 309 |
| 实例 41 | 加氢压缩机螺栓断裂失效分析 | 316 |
| 实例 42 | 催化车间 B34 外取热器部分炉管泄漏失效分析 | 327 |
| 实例 43 | 2205 双相钢液态烃冷却器穿孔泄漏失效分析 | 339 |
| 实例 44 | 热电偶管嘴法兰焊口开裂失效分析 | 353 |
| 实例 45 | 重整 F-201 加热炉炉管裂纹失效分析 | 358 |
| 实例 46 | 预热锅炉炉管爆裂失效分析 | 367 |
| 实例 47 | ZSK-240 挤压造粒机变速箱主输入轴断裂失效分析 | 373 |
| 实例 48 | 催化装置中外取热器泄漏失效分析 | 379 |
| 实例 49 | 炼油厂制氢装置奥氏体不锈钢变径管的应力腐蚀破坏 | 383 |
| 实例 50 | 催化车间旋风分离器焊缝开裂原因分析 | 387 |
| 实例 51 | 液化气管线焊缝区开裂泄漏原因分析 | 390 |

上篇 寿命预测

实例 1 二硫化碳反应辐射炉管焊接裂纹分析及炉管剩余寿命预测

谭毅, 李德俊, 许富民, 王富岗
大连理工大学材料科学与工程学院

一、前言

二硫化碳反应炉是二硫化碳系统的核心。本反应炉 1992 年由国外引进组装并投入试生产, 1996 年发现反应炉辐射盘管在弯头和直管焊接接头处发现裂纹, 导致系统的泄漏和停产。累计开车运行时间一年左右, 开停车次数共多次。1996 年末将割下的开裂泄漏部位送交大连理工大学进行检测分析, 以求找出焊接接头开裂的原因, 并对其剩余寿命进行评估。

二、二硫化碳反应炉的主要设计参数

二硫化碳反应炉的功能是用甲烷和硫制取二硫化碳, 其反应式为 $\text{CH}_4 + 4\text{S} = \text{CS}_2 + 2\text{H}_2\text{S}$ 。辐射盘管的主要设计参数如下。

- (1) 管内的介质组成: CH_4 , S (蒸气), CS_2 , H_2S 。
- (2) 设计介质温度: 732°C 。
- (3) 设计介质压力: 1.12MPa 。
- (4) 炉管材料牌号: CK-20 耐热钢管。
- (5) 炉管的设计规格: 168.3×12.7 (mm)。

三、反应炉的结构及开裂焊缝的位置示意图 (如图 1)

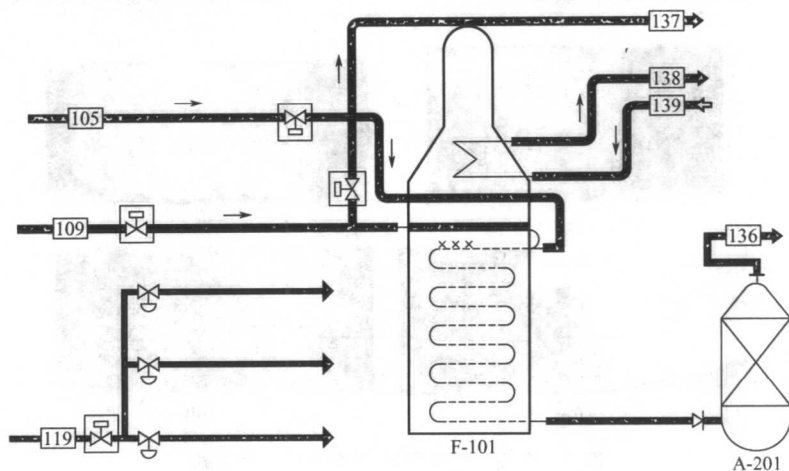


图 1 反应炉的结构及开裂焊缝的位置示意图

×××表示炉管焊缝开裂位置

四、辐射盘管炉管基体和焊缝的化学成分分析

对炉管基体和焊肉部位分别取样进行成分分析，其测试结果见表 1。

表 1 炉管基体和焊肉的化学成分分析数据

| 类 型 | 化学成分/%(质量) | | | | | | | |
|-------------|------------|-------|-------|--------|--------|-------|-------|------|
| | C | Mn | Si | S | P | Cr | Ni | Mo |
| CK-20(A351) | ≤0.20 | ≤1.50 | ≤1.75 | ≤0.040 | ≤0.040 | 23~27 | 19~22 | 0.5 |
| CK-20(A743) | ≤0.20 | ≤2.00 | ≤0.20 | ≤0.040 | ≤0.040 | 23~27 | 19~22 | — |
| 炉管基体 | 0.25 | 0.47 | 0.88 | 0.007 | 0.017 | 23.16 | 21.19 | 0.02 |
| 炉管焊肉 | 0.14 | 2.41 | 0.69 | 0.005 | 0.019 | 25.22 | 26.63 | 0.06 |

从以上化学成分分析结果可以看出，管基体的化学成分基本符合 CK-20 A351 美国材料试验协会标准，只是含碳量高于标准。焊缝材料锰含量较高，碳含量较低。

五、炉管焊口裂纹宏观形貌分析

(1) 弯头焊缝外表面裂纹形貌 (图 2)

基本特征：裂纹沿焊缝中心扩展，整个环焊缝基本上已裂透，只剩 50~60mm 长度的焊缝尚有部分焊肉相连。

(2) 直管焊缝外表面裂纹形貌 (图 3)

基本特征：裂纹沿焊缝中心扩展，裂纹总长度约为 70mm。

(3) 弯头焊缝裂纹在剖面上的宏观形貌 (图 4)

(4) 直管焊缝裂纹在剖面上的宏观形貌 (图 5)

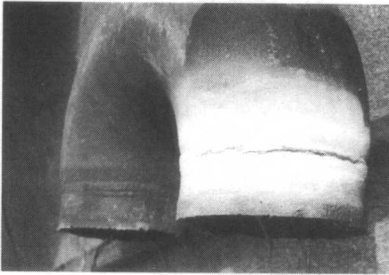


图 2 弯头焊缝外表面裂纹形貌

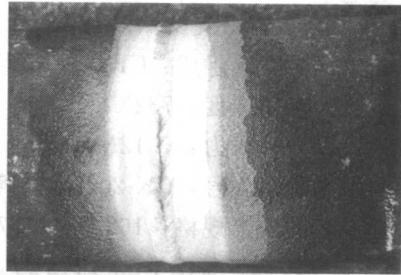
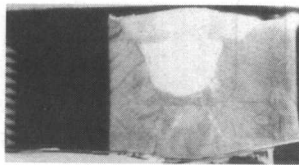


图 3 直管焊缝外表面裂纹形貌



(a)



(b)



(c)



(d)

图 4 弯头焊缝裂纹在剖面上的宏观形貌

(a), (b) 为焊缝裂纹尚未连通时的形貌；(c) 为焊缝裂纹接近相互连通时的形貌；

(d) 为焊缝裂纹已经相互连通裂透时的形貌

六、炉管焊接裂纹显微分析

(1) 弯头焊缝裂纹的形貌 (图 6)

裂纹基本特征：裂纹沿焊缝中心或焊肉柱状晶方向扩展，部分裂纹已扩展到炉管基体。

(2) 直管焊缝裂纹显微形貌 (图 7)

基本特征：裂纹沿焊缝中心或焊肉柱状晶方向扩展。

(3) 炉管基体和焊缝组织分析 (图 8~图 11)

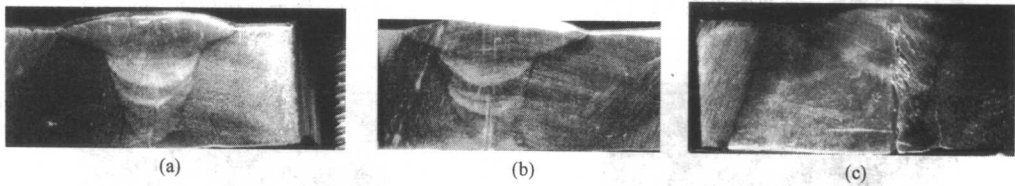


图 5 直管焊缝裂纹的宏观形貌

(a), (b) 为焊缝裂纹尚未连通时的形貌；(c) 为焊缝裂纹基本上已相互连通渗透时的形貌

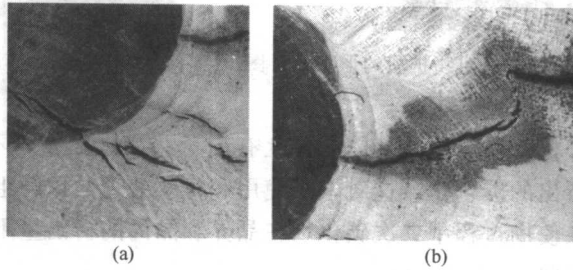


图 6 弯头焊缝裂纹的形貌 (12.8×)

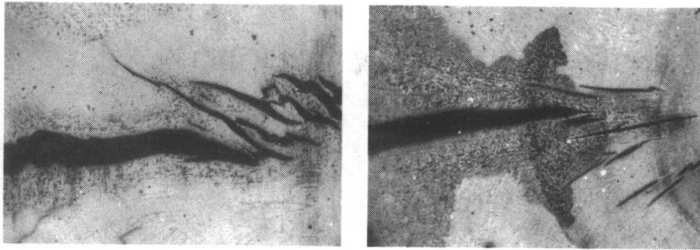


图 7 直管焊缝裂纹形貌 (12.8×)

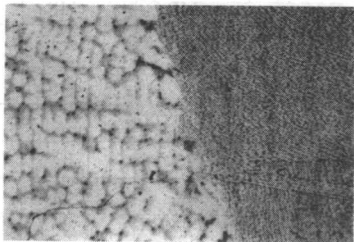


图 8 焊肉和基体组织形貌 (50×)
(KOH 水溶液电解浸蚀)

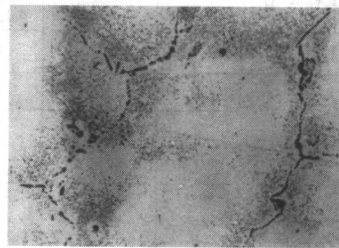


图 9 新管显微组织

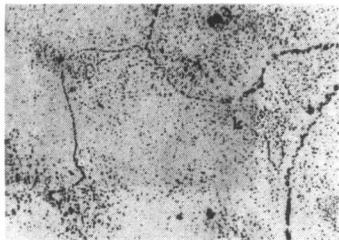


图 10 旧管基体的显微组织 (500×)

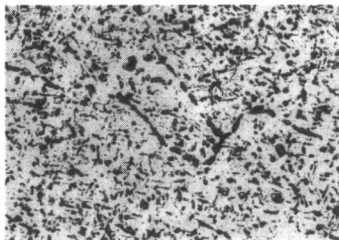


图 11 焊肉显微组织 (200×)
(KOH 水溶液电解浸蚀)

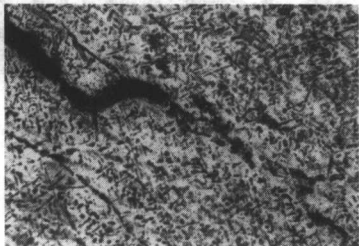


图 12 裂纹沿焊肉奥氏体晶界析出物扩展的形貌 (500×) (KOH 水溶液电解浸蚀)

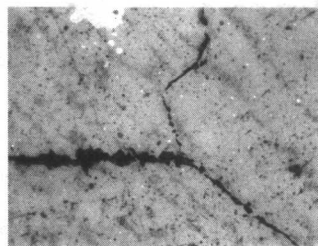


图 13 裂纹沿炉管奥氏体晶界析出物扩展的形貌 (500×) (KOH 水溶液电解浸蚀)

新炉管基体组织分析：在奥氏体基体晶界上有少量共晶碳化物（不连续）。在奥氏体晶界附近有细小的二次析出的碳化物，这对未经使用和时效处理的炉管组织来说是不正常的。

旧管组织分析：在使用过程中二次碳化物在晶界和晶内的析出量不断增多，在奥氏体基体晶界上呈连续的点链状。

焊肉组织分析：大量碳化物和 σ 相在晶内和晶界上析出，析出物的形态为块状和针状。在奥氏体晶界上呈网链状。

(4) 裂纹沿奥氏体晶界析出物扩展的形貌 (图 12、图 13)

七、炉管力学性能检测

(一) 高温和常温短时力学性能测试

数据列于表 2。

表 2 炉管力学性能检测结果

| 试样类型 | 常温力学性能 | | | | 871℃ 高温短时力学性能 | | | |
|------------|-----------------|---------------------|---------------|-----------|-----------------|---------------------|---------------|------|
| | σ_b /MPa | $\sigma_{0.2}$ /MPa | δ_5 /% | ψ /% | σ_b /MPa | $\sigma_{0.2}$ /MPa | δ_5 /% | |
| CK-20 A351 | ≥ 450 | ≥ 195 | ≥ 30 | | | | | |
| 新管 | 1 | 800 | 445 | 32 | 29 | 140 | 124 | 35 |
| | 2 | 795 | 455 | 35 | 32 | 141 | 123 | 32 |
| | 3 | 795 | 450 | 30 | 29 | 148 | 123 | 28 |
| | 平均 | 796.7 | 450 | 32.3 | 30 | 143 | 123.3 | 31.7 |
| 旧管(厚) | 1 | 675 | 370 | 35 | 42 | 177 | 135 | 22 |
| | 2 | 680 | 370 | 33 | 29 | 165 | 130 | 22 |
| | 3 | 680 | 400 | 32 | 33 | 160 | 140 | 25 |
| | 平均 | 678.3 | 380 | 33.3 | 34.7 | 167.3 | 135 | 23 |

续表

| 试样类型 | | 常温力学性能 | | | | 871℃高温短时力学性能 | | |
|-------|----|-----------------|---------------------|---------------|-----------|-----------------|---------------------|---------------|
| | | σ_b /MPa | $\sigma_{0.2}$ /MPa | δ_5 /% | ψ /% | σ_b /MPa | $\sigma_{0.2}$ /MPa | δ_5 /% |
| 旧管(薄) | 1 | 725 | 475 | 14 | 8.5 | 160 | 125 | 30 |
| | 2 | 720 | 460 | 16 | 15 | 155 | 125 | 25 |
| | 3 | 595 | 330 | 9 | 12 | 159 | 128 | 28 |
| | 平均 | 680 | 421.7 | 13 | 11.8 | 158 | 126 | 27.7 |
| 焊缝 | 1 | 690 | 550 | 5.5 | 6.0 | 133 | 124 | 19 |
| | 2 | 675 | 475 | 4.5 | 3.0 | 123 | 102 | 18 |
| | 3 | 640 | 500 | 4.0 | 4.0 | 131 | 107 | 20 |
| | 平均 | 668.3 | 508.3 | 4.7 | 4.3 | 129 | 111 | 19 |

从以上测试结果可以看到:

- (1) 基本没有腐蚀减薄的厚炉管, 常温和高温短时持久性能没有明显变化;
- (2) 严重腐蚀减薄的旧管的塑性显著降低;
- (3) 焊缝的塑性降低最为严重, 焊缝和基体脆化的主要原因与 σ 相和晶界链状碳化物的析出有关。

(二) 高温持久强度的测试

新、旧管基体的持久强度测试数据列于表 3。

表 3 不同应力作用下持久强度测试数据 (871℃)

h

| 试样类型 | | 50MPa | 45MPa | 40MPa | 35MPa |
|------|---|-------|-------|-------|-------|
| 新管 | 1 | 124.0 | 124.0 | 297.1 | 450 |
| | 2 | | | 186.9 | |
| 旧管 | 1 | 18.5 | 44.2 | 50.8 | 424.7 |
| | 2 | 69.75 | 106.4 | 118.4 | 320 |

从新旧管基体的持久强度测试数据比较可以看出旧管的高温持久强度已显著降低, 其原因有两个:

- (1) σ 相析出, 使基体脆化对高温持久强度有不利影响;
- (2) 沿奥氏体晶界析出的网链状碳化物进一步使材料的塑性和高温持久强度降低。

八、炉管焊缝裂纹的综合分析意见

根据以上焊缝组织裂纹分析和性能检测结果, 造成焊缝裂纹的综合原因归纳如下。

(1) 组织劣化

① 焊道中心为两侧柱状晶区最后凝固的交界处, 焊接杂质比较集中, 是焊缝组织中心最为薄弱的部分, 较易萌生裂纹并沿其扩展。

② 沿柱状晶生长方向的奥氏体晶界, 析出物特别是 σ 相呈连续网状分布, 除降低焊肉塑性外, 还容易在晶界处产生应力集中引发裂纹萌生和扩展。

③ 焊缝热影响区的奥氏体晶界也有网状碳化物和 σ 相的偏聚, 使部分焊缝裂纹继续沿热影响区的奥氏体晶界进行扩展。

(2) 应力影响

辐射盘管环形焊缝与介质工作应力关系不大。裂纹萌生和扩展的主要应力影响是:

- ① 焊接应力;

- ② 内外壁的温差应力；
- ③ 开停车过程产生的热应力，其应力大小取决于开停车的升温和降温速度引起的内外壁温度大小；
- ④ 炉管自重和安装产生的结构应力。

九、炉管剩余寿命预测

(一) 根据炉管持久强度评估剩余寿命

根据旧炉管 871℃ 持久强度外推曲线（图 14），炉管在 871℃、20MPa 条件下的剩余寿命约为 1000h。根据 L-M 公式 $P=10^{-3}T(15+\lg t)$ ，炉管在设计温度 732℃、20MPa 条件下的蠕变持久寿命：

$$\lg t_r = \frac{1.144}{1.005} \times (15 + \lg 1000) - 15 > 5$$

$$t_r > 10 \text{ 万 (h)}$$

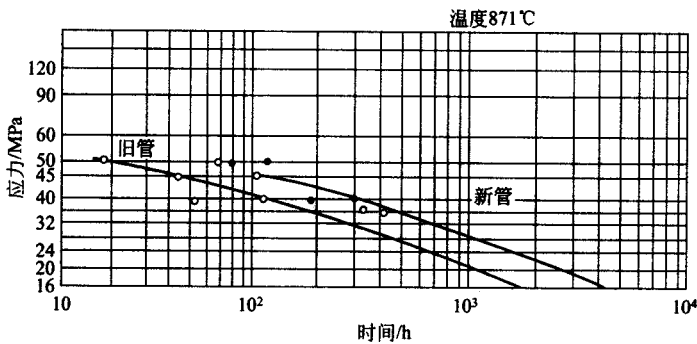


图 14 CK-20 新、旧炉管高温持久强度外推曲线

虽然外推的精度和公式换算的准确度较低，但可以定性地说明：蠕变损伤不是决定剩余寿命的主要因素。

(二) 根据炉管硫化腐蚀速度评价剩余寿命

(1) 炉管剩余寿命计算公式

$$\text{炉管硫化腐蚀速度 } V_{\text{硫}} = \frac{\text{减薄厚度}}{\text{运行时间}}$$

$$\text{炉管剩余寿命} = \frac{\text{旧管剩余厚度} - \text{最小安全厚度}}{\text{硫化腐蚀速度}}$$

(2) 炉管硫化腐蚀速度的计算

① 减薄厚度：新管规格为 $\phi 168.3\text{mm} \times 12.7\text{mm}$ ，实测新管厚度大于规定尺寸。割下的旧管硫化腐蚀不均匀，腐蚀最严重处剩余厚度约 9.5mm。减薄厚度 = $12.7 - 9.5 = 3.2\text{mm}$ 。

② 运行时间，1992 年开工至 1996 年开裂。开工运行时间据厂方介绍约一年左右。

③ 炉管硫化腐蚀速度为 3.2mm/年（最严重处）。

(3) 最小安全厚度的选择和剩余寿命

① 炉管最小安全运行厚度的选择 随着炉管的减薄，根据中径公式 $\sigma = \frac{PD_{\text{中}}}{2S}$ ，其工作应力变化如图 15 所示。其中， P 为工作介质压力，MPa； $D_{\text{中}}$ 为炉管中径，mm， $D_{\text{中}} = \text{外径} - \text{壁厚}$ ； S 为炉管剩余壁厚。从图中可以明显看出炉管的工作应力随炉管壁厚的减薄而急

剧上升。根据实验数据，炉管的力学性能也随炉管壁厚的减薄而劣化。综合考虑，炉管的最小安全壁厚选择 5.5mm 左右是合理的，此时炉管的工作应力已比新管时提高 1 倍以上。

② 炉管剩余寿命 根据炉管的硫化腐蚀速度、炉管剩余壁厚和最小安全厚度，炉管剩余寿命 $= \frac{9.5-5.5}{3.2} = 1.25$ 年，即炉管尚有一年多一点的剩余寿命。

十、结论

(1) 炉管焊缝开裂的材料因素为焊接组织的缺陷和沿奥氏体晶界析出物特别是 σ 相引起的材料脆化。

(2) 促使焊缝裂纹萌生和扩展的应力因素主要是焊接应力、结构安装应力和热应力，与工作应力关系不大。

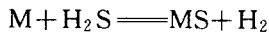
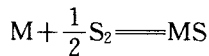
(3) 影响炉管剩余寿命的主导因素是内表面的硫化腐蚀减薄，在选择 5mm 为炉管最小安全厚度的情况下，炉管腐蚀严重处的剩余寿命只有一年多一点的时间。

(4) 应准备订购新炉管，并且必须对新炉管的成分及其抗硫化腐蚀的能力进行改进，才能使炉管的工作寿命大幅度提高。

十一、炉管改进措施的讨论

(一) 硫化腐蚀机理

钢在硫蒸气或 H_2/H_2S 气氛中会产生高温硫化腐蚀。这种高温硫化的机理与氧或 H_2/H_2S 中的高温氧化机理基本相同，钢在高温下按下式产生硫化反应在表面形成硫化物：



硫化程度与温度有关，温度越高硫化腐蚀越严重。硫化物与氧化物相比，其种类多，熔点低，尤其是硫化物与金属或其他硫化物形成共晶时，其熔点更低。例如 Ni_3S_2 的熔点为 $806^\circ C$ ，当它与 Ni 形成共晶时，其熔点降至 $645^\circ C$ ，使抗硫化性能进一步恶化。

硫化物不像氧化物那样脆，但由于多孔，比容大易脱落，难以对硫化腐蚀反应起到阻碍作用。

(二) 常用耐热钢的硫化腐蚀数据

常见耐热钢的硫化腐蚀数据见表 4~表 6。

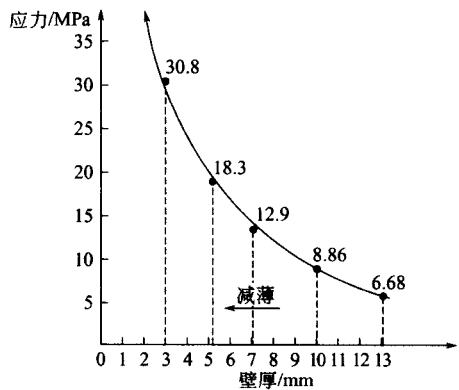


图 15 炉管工作应力随壁厚变化曲线

表 4 几种不锈钢硫化腐蚀速度

mm/年

| 腐蚀介质 | 温度/ $^\circ C$ | 不锈钢类型 | | | | | | |
|------|----------------|-------|------|---------|---------|-------------|---------------|--------------|
| | | Cr13 | Cr17 | Cr18Mo2 | Cr18Ni9 | Cr17Ni12Mo2 | Cr20Ni25Mo4.5 | Cr26Ni5Mo1.5 |
| 熔融硫 | 240 | <0.01 | <0.1 | <0.1 | <0.1 | <0.1 | <0.1 | <0.1 |
| 熔融硫 | 445(沸点) | >0.1 | >0.1 | | >0.1 | 0.1~1.0 | 0.1~1.0 | 0.1~1.0 |
| 硫蒸气 | 570 | >0.1 | >0.1 | >0.1 | >0.1 | >0.1 | >0.1 | >0.1 |

表 5 几种耐热钢硫化腐蚀速率

mm/年

| 腐蚀介质 | 耐热钢类型 | | | | | | |
|-----------------------|--------|--------|------------|--------------|------------|------------|-------------|
| | 12Cr16 | 20Cr25 | 08Cr19Ni10 | 08Cr19Ni11Nb | 20Cr23Ni14 | 20Cr25Ni20 | 25CrNi20Si2 |
| 445℃ 硫熔体 | 1.20 | 0.55 | 1.30 | 0.90 | | | |
| 600℃ 硫蒸气 | 2.50 | 1.80 | 3.40 | 4.40 | | | |
| 最高 645℃, 平均为 570℃ 硫蒸气 | | 0.50 | 1.40 | | 1.15 | 0.90 | 0.80 |

表 6 几种不锈钢在 870℃ 硫蒸气中的腐蚀数据

| 牌号 | 成分 | 腐蚀速度/(mm/年) | 牌号 | 成分 | 腐蚀速度/(mm/年) |
|-----|------------|-------------|------|--------------|-------------|
| 314 | 25Cr25Ni20 | 0.429 | 302B | 1Cr18Ni9 | 0.757 |
| 310 | 0Cr25Ni20 | 0.48 | 316 | 0Cr17Ni12Mo2 | 0.79 |
| 309 | 0Cr23Ni13 | 0.566 | 321 | 0Cr18Ni11Ti | 1.3919 |
| 304 | 0Cr18Ni9 | 0.686 | | | |

从以上含硫气体对不锈钢耐热钢的腐蚀数据可以看出，高铬铁素体不锈钢和高铬低镍奥氏体耐热钢及高铝合金钢具有较高的抗硫腐蚀能力。对于二硫化碳反应炉介质和温度条件下的腐

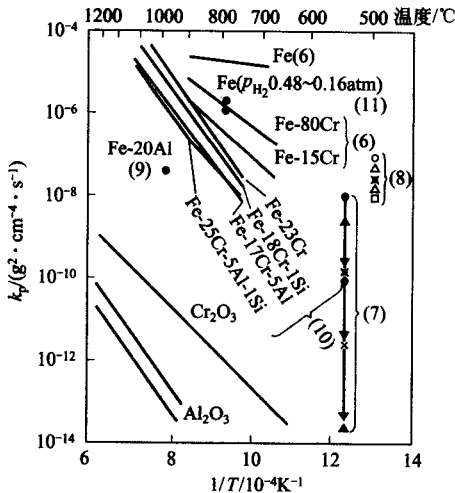


图 16 铁基合金的硫化速度比较
(在硫蒸气或 H₂/H₂S 中)
注: 1atm=101325Pa。

蚀数据尚未查到。根据电化厂反应炉的硫化情况分析其硫化速度环境是比较严酷的，其腐蚀速度对于比较抗硫化腐蚀的 20Cr25Ni20 耐热钢来说仍是很高的。年腐蚀速率远大于 1.0mm。也就是说，20Cr25Ni20 炉管对于 CS₂ 反应炉的工作环境来说，其抗硫化腐蚀能力是不够的。

(三) 二硫化碳反应炉管选材的讨论

由于 CK-20 炉管的耐硫化腐蚀能力不够，因此必须进行改进。表 7 给出金属和合金在含硫气氛中的耐蚀性。

铝、镁及其合金的耐硫化腐蚀性能最好。但由于其熔点太低，不能做炉管结构材料，所以做反应炉炉管的材料只能限于铁基合金。图 16 给出不同铁基合金耐高温硫化性能的比较。从图中可以看出：铬是提高铁基合金耐高温硫化性能的重要元素。进一步添加铝和硅则可显著提高 Fe-Cr 合金的

抗硫化性能。例如 Fe-23Cr 合金中添加铝和硅成为 Fe-23Cr-5Al-1Si 合金，两者的硫化速度相差两个数量级。但是这种多种元素抗硫化的叠加效应对 Ni-Cr 合金不如 Fe-Cr 合金显著。

表 7 金属和合金在含硫气氛中的耐蚀性

| 耐蚀性 | H ₂ S | 硫蒸气 | SO ₂ |
|--------------|------------------|----------|-----------------|
| 耐硫化腐蚀能力增加的顺序 | 镍 | 镍铜 | 镍 |
| | 低碳钢 | 低碳钢 | 纯铁 |
| | 纯铁 | 纯铁 | CuMg10 合金 |
| | 锰钢 | 铬 13 型钢 | 铬 13 型钢 |
| | 镍铬合金 | 铜锰合金 | 黄铜 |
| | 铜 | 锰 | 铝合金 |
| | 铬 13 型钢 | 铬 | 铝钨 |
| | 铬 25 型钢 | 铬 17 型钢 | 铬 28 型钢 |
| | 18-8 不锈钢 | 18-8 不锈钢 | 18-8 不锈钢 |
| | CuMg10 合金 | 哈斯特罗依合金 | 镍铬合金 |
| | 铝镁合金 | 铝镁 | CuAl12 合金 |

另外,有资料介绍 V、Nb、W 和 Mo 等难熔元素形成的硫化物具有负值很高的自由能,同时具有高的熔点和低的离子迁移率。因此,在合金中添加这种难熔元素将会明显降低硫化速率。

现就可以作为反应炉炉管的三类铁基耐热合金材料,分别讨论如下。

(1) 高铬奥氏体耐热钢(如 Cr25Ni20、Cr25Ni35)

奥氏体耐热钢具有优良的综合性能,是最常用的加热炉炉管材料。虽具有一定的抗硫腐蚀能力,但从电厂实际应用效果看,其耐硫化腐蚀性能满足不了二硫化碳反应炉的使用寿命要求。

对于 CK-20 (Cr25Ni20) 炉管,由于工作温度有利于 σ 相的析出,引起炉管组织和性能的劣化,其选材也是不合理的。

(2) 高铬铁素体不锈钢(如 26Cr1Mo、30Cr2Mo)

高铬铁素体不锈钢由于不含镍,比奥氏体耐热钢有较好的抗硫化腐蚀性能。但这类钢有两个脆化温度,一个在 700~900℃ 附近,由于 σ 相的析出而使钢脆化;另一个脆化温度在 475℃ 左右,产生 475℃ 时效脆化。因此高铬铁素体钢作为高温、高压的加热炉管其高温力学性能满足不了使用要求。

(3) 铁铬铝耐热合金(如 0Cr25Al5, 0Cr27Al7Mo2)

铁铬铝耐热合金中,既含有很高的铬又含有较高的铝,所以在含硫气氛中的使用寿命最长。尤其是在含硫的氧化性气氛中特别耐用,在含硫的还原性气氛中寿命要缩短,但仍然是唯一能够使用的加热元件材料。但铁铬铝耐热合金同铁素体耐热钢一样,在高温下有较大的晶粒长大倾向和低的蠕变强度,高温长时间使用后会产生脆化,使力学性能大大降低。因此作为高温高压炉管其力学性能是不符合要求的。

综上所述,三类常规耐热材料在抗硫化腐蚀和高温力学性能方面不可兼得,因此只能采用复合材料,才有可能解决二硫化碳反应炉炉管的使用寿命问题。

(四) 二硫化碳反应炉炉管的改进意见

根据以上反应炉炉管选材的讨论,提出两种改进方案,供参考。

(1) 复合材料离心铸管

两种材料复合离心铸管既可满足内层的耐硫化腐蚀要求,又能满足较高的蠕变持久寿命,其材料成分如下。

外层: Cr25Ni35 (HP) 耐热合金,提高含镍量是为了防止工作条件下 (700~800℃) σ 相的析出,引起炉管的脆化。另外 Cr25Ni35 合金的热疲劳性能远高于 HK40 (Cr25 Ni20) 合金。

内层: 0Cr27Al7Mo2 耐热合金,具有足够的耐硫化腐蚀能力,以期得到较高的炉管使用寿命。

初步考虑: 外层 7~8mm 4Cr25Ni35 14Ni32Cr20
内层 5~6mm 0Cr27Al7Mo2 0Cr25Al1Si

问题是复合离心铸造工艺参数及焊接工艺参数需要实验参考才能确定。

(2) 4Cr25Ni35 离心铸管内壁镀渗铝复合炉管。

4Cr25Ni35 奥氏体耐热炉管内壁镀渗铝可大大提高其耐硫化腐蚀性能,渗铝方案:

- ① 热浸镀,热喷涂+真空扩渗;
- ② 粉末渗铝。

问题是渗铝层较薄,其提高耐硫化腐蚀的能力是否能达到使用寿命要求,还要试验才能确定。另外增加炉管渗铝投资也是影响其使用的一个因素。

实例 2 主蒸汽管道状态评估及寿命预测

丁晓非*，黄明亮，谭毅，王富岗 大连理工大学材料科学与工程学院

* 大连水产学院机械工程学院

一、前言

电厂锅炉主蒸汽管道自 1971 年投产到 2001 年 9 月，实际已累计运行近 24 万小时。

其所用钢材厂方提供的资料为 20 钢，额定蒸汽压力为 3.82MPa，蒸汽温度为 440℃，管材规格为 $\phi 273\text{mm} \times 11\text{mm}$ 。

由于运行时间已近 24 万小时，已超过设计时间，管材劣化程度如何，继续使用是否安全，如可用还能有多长安全使用寿命，这是厂方急需了解的问题，大连理工大学接受厂方的委托，以提供的一段管段（600mm 长）为试验分析材料，以提供的条件为依据，对已运行近 24 万小时的管段的现状做了全面的分析与评估，并对安全使用的剩余寿命做了试验预测。

二、9# 管段的化学成分

管段的成分经化学分析，其结果如表 1 所示。

表 1 9# 主蒸汽管段化学成分

% (质量)

| 材料及标准 | C | Mn | Si | S | P | Cr | Cu | Ni |
|--------------------|-----------|-----------|-----------|--------|--------|-------|-------|-------|
| 管段母材 | 0.10 | 0.55 | 0.28 | 0.040 | 0.012 | 0.051 | 0.16 | <0.04 |
| GB 5310—88 20 钢 | 0.17~0.24 | 0.35~0.65 | 0.17~0.37 | ≤0.035 | ≤0.035 | ≤0.25 | ≤0.25 | ≤0.25 |
| GB 699—88 10 钢 | 0.07~0.14 | 0.35~0.65 | 0.17~0.37 | ≤0.035 | ≤0.035 | ≤0.15 | — | ≤0.25 |

由表 1 可见，主蒸汽管段的化学成分中，C 的含量较低，仅为 0.10%，按标准（GB 699—88）来看，与 20 钢差距较大，更符合 10 钢的成分，此外，S 含量超标，稍高于标准。

尽管管段成分属于 10 钢，但它也常用作低压锅炉管，使用温度一般 475℃ 以下，主蒸汽管道内的蒸气压为 3.82MPa，压力较低，温度为 440℃，可以用 10 钢作蒸汽管道。10 钢与 20 钢相比，其 σ_b 稍低，但其塑性稍高于 20 钢。

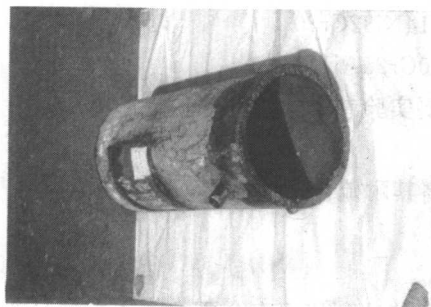


图 1 管段形貌

三、管道的宏观检查分析

图 1 为管段的宏观形貌，管上焊有 2 个细的凸台管。管段经测量，尺寸无变化，仍为 $\phi 273\text{mm} \times 11\text{mm}$ ，壁厚比较均匀，管段长为 650mm。

(1) 外表面

经检查，管段外表面无裂纹和任何制造缺陷。表面在运行中虽包有保温层，但也产生了约