DOI:10.16410/j.issn1000-8365.2020.06.015

脱甲烷塔重沸器釜液出口管线开裂原因分析

卢雪梅[1,2],贾雅妮[1,2],李燕姣[1,2],王　亮[1,2],吴学纲[1,2],宋文明[1,2],郭志军[1,2]

(1. 机械工业上海蓝亚石化设备检测所有限公司，上海 201518;2. 甘肃蓝科石化高新装备股份有限公司，甘肃 兰州 730070)

摘　要:某厂脱甲烷塔重沸器釜液出口管线发生开裂,通过宏观检查、金相组织分析、化学成分分析、断口形貌分析、EDAX 分析等方法对其开裂原因进行了研究。结果表明,失效管符合晶间腐蚀开裂特征,化学成分不合格且存在晶粒粗大、晶界敏化等原始缺陷是导致管开裂的根本原因,水相的存在是导致管开裂的直接原因,焊接引起的热影响区应力偏大是导致管开裂的间接原因。建议加强制造重沸器所需金属材料的入厂检验;同时避免壳体内水相的聚集,包括气相水;改进焊接工艺,减小焊接接头应力,也可减缓开裂的发生。

关键词:脱甲烷塔重沸器;管线开裂;晶间腐蚀开裂;原始缺陷;焊接应力

中图分类号:TG113　　**文献标识码**:A　　**文章编号**:1000-8365(2020)06-0560-06

Cracking Analysis of Outlet Pipeline of Demethanizer Reboiler

LU Xuemei[1,2], JIA Yani[1,2], LI Yanjiao[1,2], WAN Liang[1,2], WU Xuegang[1,2], SONG Wenming[1,2], GUO Zhijun[1,2]

(1. Machinery Industry Shanghai Lanya Petrochemical Equipment Inspection Institute Co. Ltd., Shanghai 201518, China; 2. Lanpec Technologies Limited, Lanzhou 730070, China;)

Abstract: Cracking occurred in the outlet pipeline of the reboiler of a demethane tower in a factory. The cracking reason was analyzed by means of macroscopic inspection, metallographic structure analysis, chemical composition analysis, fracture morphology analysis and EDX analysis. The results show that the failure pipe conforms to the characteristics of intergranular corrosion cracking, the chemical composition is unqualified, the grain size is coarse, the grain boundary sensitization and so on, the original defect is the root cause of pipe cracking, the existence of water phase is the direct cause of pipe cracking, the heat affected zone stress caused by welding is the indirect cause of pipe cracking. It is suggested to strengthen incoming inspection of raw materials. At the same time, avoid the accumulation of water phase in the shell, including gas phase water; Improve welding process, reduce welding joint stress, it can slow down the occurrence of cracking.

Key words: reboiler of demethane tower; pipeline cracking; intergranular corrosion cracking; original defects; welding stress

乙烯装置中,脱甲烷塔系统是裂解气分离的关键。该塔作为乙烯生产工艺的“瓶颈”,其分离效果对乙烯产能的提升及节能降耗起着重要作用[1]。而脱甲烷塔重沸器的主要作用则是利用管程热能将脱甲烷塔塔底物料再次加热、分离,以提高脱甲烷塔中甲烷、氢、乙烯的回收率。

1　工艺简介及失效情况概述

某乙烯厂脱甲烷塔塔底重沸器在投入运行 10 年后发生泄漏，失效重沸器结构形式为釜式重沸器,设备简图见图 1。该重沸器利用管程介质的热能对壳程介质加热,达到气、液分离的目的。具体工艺为:管程介质丙烯从 T1 口进入,T2 口排出;壳程介质脱甲烷塔残渣从 S1 口进入,经加热后,脱甲烷塔釜气通过 S2 口排出，残留的脱甲烷塔釜液通过 S3 口排出。据现场勘察结果,漏点位于 S3 出口、加强管与法兰连接焊缝及近焊缝区域，见图 1 中圆圈标记部位。设备基本参数见表 1,经查相关资料,S3 出口规格为 DN200(8″),失效部位加强管和法兰材质均

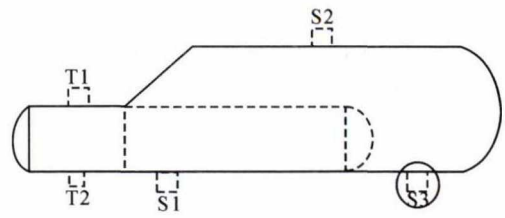


图 1 失效重沸器及失效部位
Fig.1 Failed reboiler and failure location

收稿日期:2020-03-25

作者简介:卢雪梅(1982-),女,甘肃武威人,硕士,工程师.主要从事压力容器、压力管道失效分析方面的工作.
电话:18919129157,E-mail:434673699@qq.com

表1 设备基本参数
Tab.1 Basic equipment parameters

	介质	工作温度/℃	设计温度/℃	工作压力/MPa	设计压力/MPa
壳程	脱甲烷塔残渣	-7.6～-5.9	-77～66	2.958	4.0
管程	丙烯	2.50～2.38	47～-15	0.534	1.8

为0Cr18Ni9，两管在焊接中采用了单面开坡口，氩弧焊打底，外壁填充、盖面的焊接方式。为查明S3出口部位泄漏原因，笔者结合工艺对失效部位进行了综合分析，并提出了合理建议。

2 宏观检查及无损检测

现场截取失效管段见图2，外壁存在渗透检测痕迹。擦拭后，加强管外壁存在切割喷溅金属，呈黄褐色，无明显氧化、腐蚀等痕迹存在；法兰外壁防护漆完好，局部附着有少量黑色垢物。焊缝宽约25 mm，焊缝平整。从内壁观察，管壁呈灰色、无明显氧化、腐蚀痕迹存在；内壁焊缝宽约6 mm，成型较差，焊缝余高约1.5 mm；近法兰侧焊缝熔合线区存在沟槽，沟槽宽约0.5 mm，且焊缝两侧母材存在明显的氧化变色，呈深灰色，变色范围总宽约28 mm（含焊缝），见图3。不锈钢在焊接过程中的氧化变色

图2 现场截取失效件
Fig.2 Failed part intersepted on site

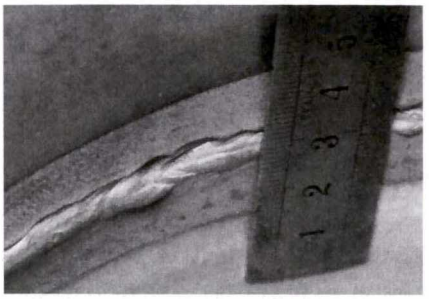


图3 内壁焊接缺陷
Fig.3 Welding defects in the pipe inner wall

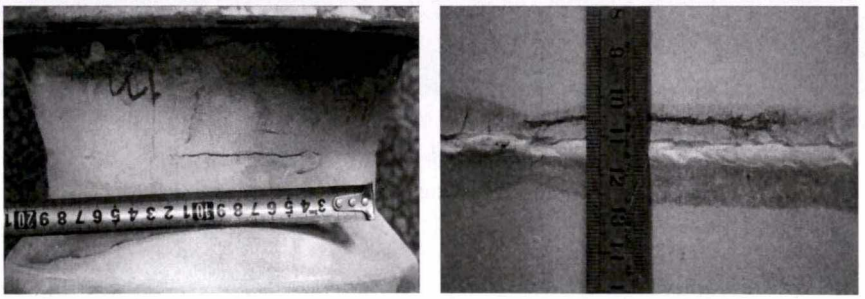
多与焊接能量大、层间温度高等因素有关[2]。

依据NB/T 47013.5-2015《承压设备无损检测第5部分：渗透检测》[3]的要求，对送检失效管段内、外壁进行渗透检测，见图4。结果显示，管段外壁裂纹位于法兰侧近焊缝区域，环向扩展；内壁主裂纹也位于法兰侧近焊缝区域，环向扩展，裂纹尖端存在分支；另外，在内壁焊缝两侧热影响区存在垂直于焊缝的平行分布裂纹。对比管段内、外壁渗透检测显示出的裂纹长度及数量，发现近焊缝区域环向裂纹为穿透性裂纹，内壁长度、宽度均大于外壁，且内壁还存在未穿透管壁厚的纵向裂纹。由此判断，裂纹启裂于管内壁，裂纹的萌生与管内壁环境有关，包括介质环境、应力环境等。

3 理化检验

3.1 化学成分分析

依据开裂部位，对法兰侧母材、管侧母材进行化学成分分析，见表2。结果表明，法兰侧母材、管侧母材化学成分不符合NB/T 47010-2010《承压设备用不锈钢和耐热钢锻件》[4]中S30408(0Cr18Ni9)的要求，C、Mn元素含量高于标准要求值上限，而Cr、Ni



(a)管外壁　　(b)管内壁

图4 渗透检测结果
Fig.4 Penetration test results

表2 化学成分分析结果 w(%)
Tab.2 Chemical composition analysis results

	元素	C	Si	Mn	Cr	Ni	P	S	Fe
实测值	法兰侧母材	0.18	0.24	3.47	15.07	6.25	0.033	0.011	余量
	管侧母材	0.18	0.30	2.68	16.02	7.00	0.034	0.014	余量
标准值	NB/T 47010(S30408)	≤0.08	≤1.00	≤2.00	18.00～20.00	8.00～10.5	≤0.035	≤0.020	余量

元素含量低于标准要求值下限。

3.2 金相分析

3.2.1 宏观无裂纹区金相组织

为进一步确认失效管热处理状态是否合格，分别在无裂纹区截取加强管母材、法兰母材及焊接接头试样。经观察，加强管母材金相组织为奥氏体+析出相，奥氏体晶界不连续且宽化，析出相呈颗粒状分布于晶界和晶内，晶粒粗大，晶粒度级别为G4.5。焊缝组织为奥氏体+δ铁素体，内侧焊缝组织晶界呈锯齿状，晶粒尺寸较大；法兰侧熔合线晶粒尺寸尤其大，晶粒度级别为G3。

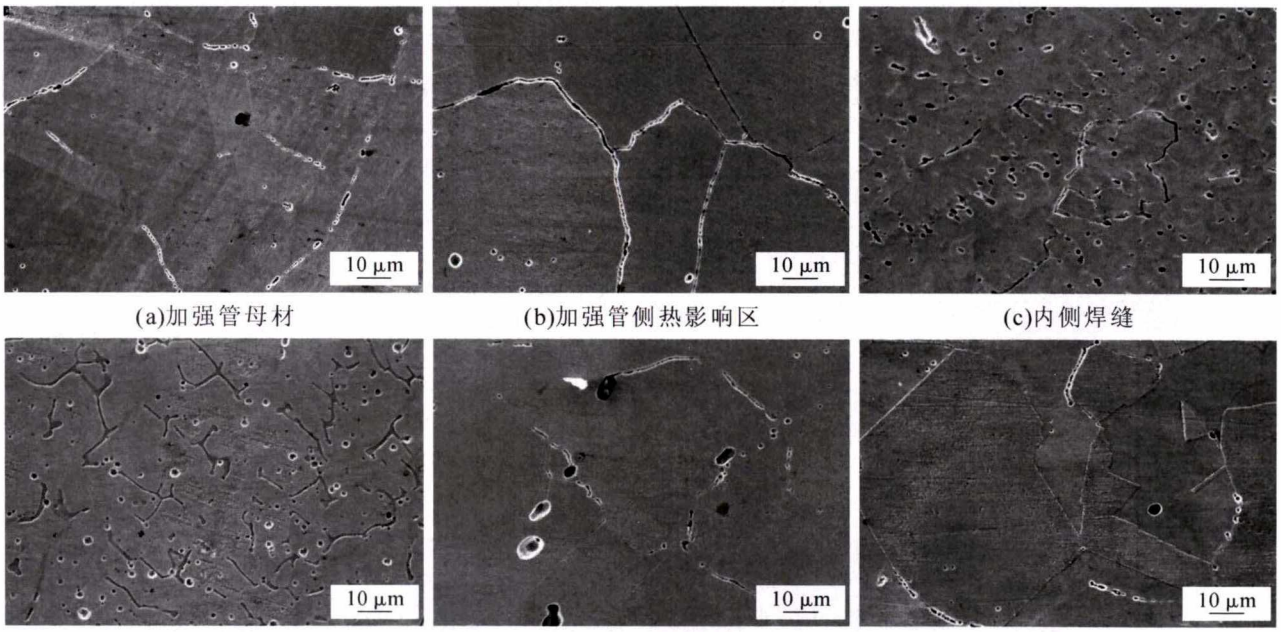
因光学显微镜分辨率有限，为进一步观察析出相颗粒分布形态及晶界状况，采用扫描电镜对以上试样进行观察，结果见图5。母材、焊缝、热影响区组织中均存在沿晶裂纹，裂纹不连续且存在圆形或棒状孔洞，晶内也存在圆形或椭圆形孔洞；部分孔洞内存在颗粒状析出相。这是析出相与基体之间因合金成分的差异存在电位差；金相试样侵蚀过程中，析出相颗粒边界优先被腐蚀，析出相发生脱落，这与光学显微镜观察结果一致。

3.2.2 裂纹微观形貌

依据裂纹分布形态，对穿透性环向裂纹微观形貌进行观察，结果见图6。裂纹分布于法兰管侧近焊缝母材区域，启裂于内壁，分布范围较宽，裂纹分支较多，呈树枝状；芯部裂纹数量较多，以网状特征为主；外侧裂纹数量相对较少，亦呈树枝状分布。所有裂纹均沿奥氏体晶界扩展，有个别晶粒脱落。

3.3 断口形貌分析

从宏观形貌看，近管内壁断面颜色较深且附着产物多，据此可推断管内壁为启裂区。打开裂纹，以裂纹面为检验面，采用扫描电镜对裂纹面微观形貌进行观察，如图7。从近管内壁向外壁依次观察，发现整个裂纹面均呈沿晶开裂特征，与金相检验结果吻合，符合晶间腐蚀开裂特征；近内壁区域和芯部区域明显存在沿晶二次裂纹，且内壁区域二次裂纹数量较多、较宽，开裂应力越大，二次裂纹越多；近外壁

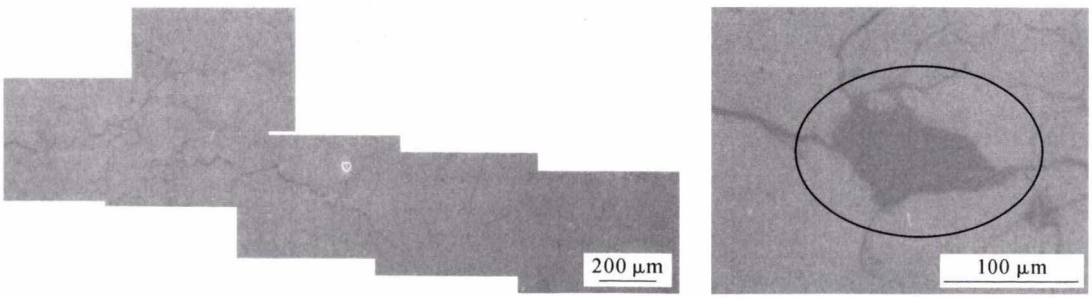


(a)加强管母材　(b)加强管侧热影响区　(c)内侧焊缝

(d)外侧焊缝　(e)法兰管侧热影响区　(f)法兰管母材

图5 金相组织

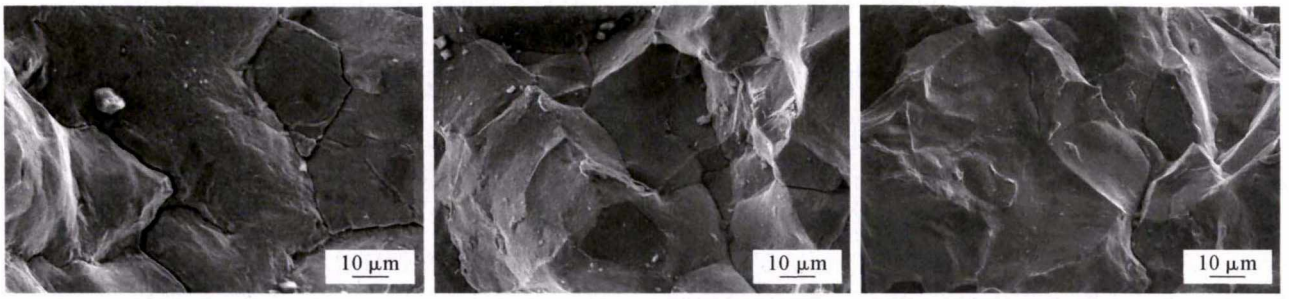
Fig.5 Microstructure of different parts



(a)扩展形态　(b)脱落晶粒

图6 裂纹形貌

Fig.6 Crack morphology



(a)近内壁　　(b)芯部　　(c)近外壁

图 7 裂纹断口 SEM 形貌

Fig.7 SEM images of cracked surfaces

区域无二次裂纹存在，但是其晶面存在弧形平行条纹，为疲劳辉纹，弧形收敛方向指向管内壁，再次印证启裂区位于管内壁。

3.4 垢物成分分析

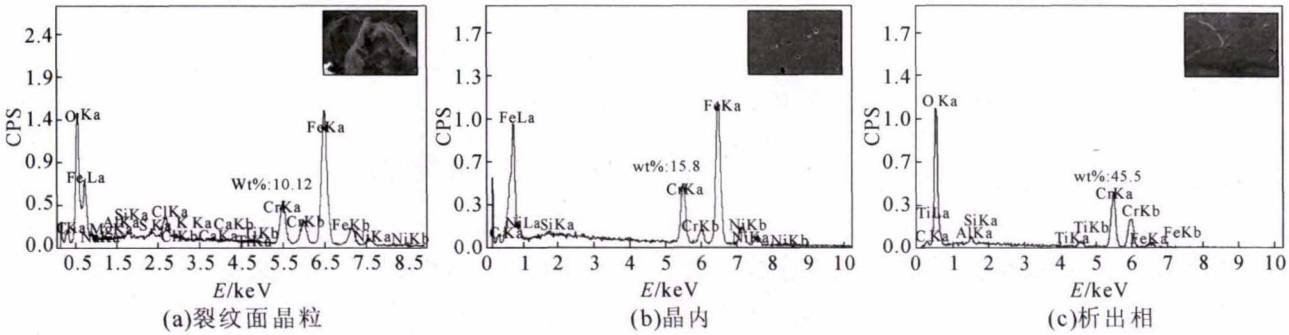
采用 EDAX 对裂纹面晶粒表面、未开裂区试样晶粒表面及析出相的成分进行分析，结果见图 8。裂纹面晶粒表面 Cr 元素含量在 10%左右，未开裂区试样晶粒表面 Cr 元素含量为 16%左右，而析出相中 Cr 元素含量高达 45%。Cr 元素含量的变化说明管材的开裂发生在贫铬晶界部位。在热处理、焊接或使用过程中 Cr 元素发生了偏聚，导致晶界贫铬，析出相富铬。

对裂纹面表面附着垢物成分的分析表明，垢物中 S 元素含量约 9%，Cl 元素含量约 14%。这两个元素在有水相的环境下，一般以离子状态存在，在一定条件下可引起不锈钢的应力腐蚀开裂。

宏观观察发现沿焊缝熔合线存在腐蚀槽。为分析腐蚀原因，采用电子探针对腐蚀沟槽及两侧材料元素进行分析，结果见图 9。腐蚀槽部位 Cr、Ni 元素含量急剧下降，而 C 元素含量急剧上升。在腐蚀介质环境中，合金成分差异越大、电位差越大，易产生类似于电偶腐蚀的微电池腐蚀[5]，在宏观下表现为“刀状腐蚀”特征。

3.5 硬度测定

对送检失效管硬度进行测定，结果见表 3。热影响区硬度明显高于母材和焊缝的硬度。对于同一种材料，硬度的高低与材料应力有密切关系。焊接能量越大，焊接应力越大。应力越大，硬度越高，高硬度可间接反映该管热影响区存在应力集中现象。宏观检查也发现内壁热影响区存在由于焊接能量大造成的氧化变色。



(a)裂纹面晶粒　　(b)晶内　　(c)析出相

图 8 不同部位 EDAX 分析结果

Fig.8 EDAX analysis results of different parts

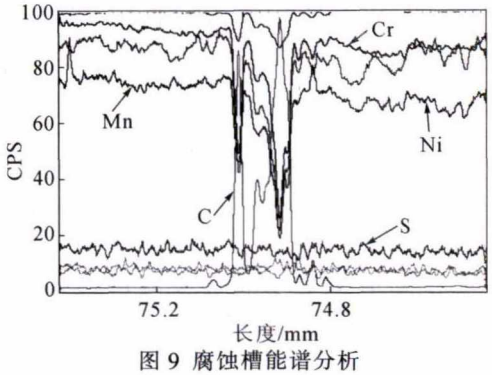


图 9 腐蚀槽能谱分析

Fig.9 Energy spectrum analysis of Corrosion tank

4 分析与讨论

从上述检验结果看，裂纹的扩展形态、微观形貌等特征均与晶间腐蚀开裂吻合，且启裂区位于管内壁。对于奥氏体不锈钢焊接接头，晶间腐蚀开裂可能发生在焊缝、熔合区或热影响区，其开裂敏感性与其合金元素、热处理工艺、工艺条件等因素有关。

4.1 合金元素的影响

晶间腐蚀的发生与管材碳含量及其它合金元素含量有密切关系。碳含量越高，敏化敏感性越高，即

表 3 硬度测定结果
Tab.3 Hardness result

测定部位	法兰管母材	法兰侧热影响区	外侧焊缝	内侧焊缝	加强管侧热影响区	加强管母材
硬度值 /HV10	215	228	186	218	225	200

由于大量碳元素的存在，晶间容易析出铬的碳化物，也越容易发生晶间腐蚀。从失效管化学成分分析结果看，其碳元素含量为 0.18%，远高于标准要求上限值。该材质不锈钢如果在 425～815 ℃停留足够的时间时，过饱和的碳就会不断的向奥氏体晶界扩散，并和铬元素化合，在晶间形成如 $Cr_{23}C_6$ 的化合物。随着碳元素含量的升高，管材敏感性增高。失效管材较高的碳元素含量使碳与铬的化合更为容易，必然导致晶界部位析出碳铬化合物的数量增大、颗粒增大，这个过程需同时消耗更多 Cr 元素，导致晶界区域贫铬的发生；而管材本身铬元素含量就低于标准要求下限值，这将导致晶界贫铬现象的加剧[6]。管件从原材料制造到投入使用，只有在固溶或锻造处理时其温度才在 425～815 ℃停留，所以因合金元素导致的晶间贫铬现象在管件的原材料供应阶段就已发生。

另外，失效管材 Ni 元素的含量也低于标准要求下限值。Ni 元素为奥氏体形成元素，足够量的 Ni 含量能保证不锈钢在固溶状态时铁素体相完全奥氏体化。换句话说，由于管材 Ni 元素含量偏低，钢在固溶状态存在不完全奥氏体的可能性。奥氏体组织的不均匀将导致其“TTT”曲线左移，不利于奥氏体的稳定性。在之后的冷却过程中，碳化合物析出并分布在晶界或晶内[7]。

4.2 热处理制度的影响

组织敏化是不锈钢发生晶间腐蚀的必要条件，就是说只有存在敏化组织的不锈钢，才有发生晶间腐蚀的可能。对于普通的 300 系列不锈钢，含碳量较高，属于非稳定态(即不含钛和铌等稳定化元素)，室温时碳在奥氏体中的溶解度很小，只有在高于 425 ℃的环境下才能向奥氏体晶粒边界扩散。另外，金相检验发现，该管奥氏体晶粒较为粗大，粗大的奥氏体晶粒是由于在固溶或锻造过程中温度过高造成的。而该管使用温度在 0 ℃左右，不存在使用过程中碳化物的析出，更不会造成晶粒粗大，那么管材敏化及晶粒粗大只能发生在固溶、锻造及其他热处理工序中，粗大晶粒在导致晶界强度下降的同时也会促进晶间腐蚀的发生[8,9]。换句话说，管材原材料存在晶粒粗大。

4.3 焊接工艺的影响

宏观观察发现管内壁焊缝成型较差，存在焊缝余高、氧化变色等焊接缺陷。失效管管径较小，内壁焊缝为打底焊缝。焊接缺陷的产生除与操作工的技术有关外，更多的为焊接工艺不当造成的。热影响区氧化变色就是在焊接过程中热量输入较大的情况下产生。再者，不锈钢中的 Cr 和 Ni 在焊接时因受到重复加热易析出碳化物；碳化物的生成稀释了焊接接头熔覆金属的成分，在热影响区形成贫铬层及贫镍区，使焊缝的耐腐蚀性降低[10]。

4.4 操作工艺的影响

失效管为脱甲烷塔重沸器釜液出口管线，接触介质为脱甲烷塔残渣，在正常操作工艺条件下，介质中无水相存在。但是该设备自投入使用，多次经历开、停车，这个过程当中需降压、升压、升温、降温、吹扫等。对于本身有晶界腐蚀开裂倾向的材质，以上操作无疑会增加其敏感性；再者，如果在吹扫过程中，壳体内长时间存在残留水相，由于管材组织晶界贫铬、析出相富铬，两者之间存在电位差，在水相中可形成微电池腐蚀环境，偏析于晶界部位的析出相颗粒被优先腐蚀，晶界产生不连续微裂纹，所以在金相和断口分析中表现为沿晶开裂特征，且裂纹在内壁优先萌生。从断面垢物分析结果看，裂纹面垢物中存在 O、S 和 Cl 元素。S 和 Cl 元素在有水相的环境下，以离子形式存在，导致介质 PH 值下降，O 元素的存在加速了腐蚀的进行。失效 S3 出口管位于壳程最低点，水相易在此聚集，在拉应力较大部位会发生快速开裂。

5 结论与建议

失效管线符合晶间腐蚀开裂特征，化学成分不合格且存在晶粒粗大、晶界敏化等原始缺陷是管开裂失效的根本原因，水相的存在是管失效的直接原因，焊接引起的热影响区应力偏大是导致开裂的间接原因。如果该设备在使用过程中没有发生水相的聚集，由于材质敏化，管的塑性下降，其失效形式可能表现为无任何塑性变形的突然脆断。应力腐蚀与刀状腐蚀的存在说明管壁与水接触过，且持续了一段时间，导致在应力较大区域发生开裂，贫铬富碳区域发生刀状腐蚀。所以加强原材料入厂检验是杜绝同类型设备失效的关键；在设备运行、检验、检修过程应避免水相的长时间滞留，包括气相水；改进焊接工艺，减小焊接接头应力，也可减

(下转第 568 页)

[6] Wang X J, Xu S Q, Zhou S W, et al. Topological design and additive manufacturing of porous metals for bone scaffolds and orthopaedic implants: A review[J]. Biomaterials, 2016, 83: 127.

[7] Staiger M P, Pietak A M, Huadmai J, et al. Magnesium and its alloys as orthopedic biomaterials: a review [J]. Biomaterials. 2006, 27(9): 1728-1734.

[8] 郑玉峰，吴远浩. 处在变革中的医用金属材料 [J]. 金属学报，2017,53(3):257-297.

[9] 张赞,陈晓伟,夏兴川,等. 多孔镁合金的研究现状[J]. 特种铸造及有色合金,2015, 35(6): 580-585.

[10] 刘魁,郭磊. 镁材料及其合金的生物活性研究进展[J],生物医学工程学杂志,2009,26(3):685-687.

[11] 许灏铖,张帆,吕飞舟,等. 金属镁及其合金植入材料在脊柱外科中的应用[J]. 国际骨科学杂志,2016,37(5): 269-273.

[12] 单莉英,余洪强,董煜. 合金和贵金属烤瓷冠进行前牙美容修复的效果分析[J],中华医药杂志,2006,6(1): 1097-1098.

[13] 罗会涛,赵婧,范兴平,等. 不同类型多孔结构生物材料支架制备及其性能优化[J]. 中国材料进展,2012,31(5):30-39.

[14] 赵颖,曾利兰,梁涛. 可降解镁基金属的生物相容性研究进展[J]. 金属学报,2017,53(10):1181-1196.

[15] 刘京,肖鹏,于澍,等. 炭基复合材料与人骨的力学性能对比分析[J]. 复合材料学报,2016,33(11):2657-2665.

[16] Chiu K Y, Wong M H, Cheng F T, et al. Characterization and corrosion studies of fluoride conversion coating on degradable Mg implants [J]. Surface and Coatings Technology, 2007, 202 (3): 590-598.

[17] 邹静恂,白进发,叶玲. 高分子材料在组织工程中的应用[J]. 首都医科大学学报,2002,3(4): 364-366.

[18] 田虎,连利仙,刘颖,等. 生物医用多孔镁的制备及其耐蚀性能研究[J]. 功能材料与器件学报,2012,18(2):172-177.

[19] 解焕鑫,闫景龙. 镁生物材料的研究进展[J]. 医学综述,2012, 18(11):1689-1692.

[20] 刘永庆,李琪佳,崔逸爽,等. 多孔金属骨科内植物的研究进展[J]. 中国老年学杂志,2017,37(12):3080-3083

[21] 杨小明,尹庆水,张余,等. 表面含硅微弧氧化涂层镁合金 ZK60 体外与成骨细胞生物相容性的研究 [J]. 中国修复重建外科杂志,2013,(5):612-618.

[22] 曲远方. 功能陶瓷及应用[M]. 北京:化学工业出版社,2003.

[23] 王欣宇,韩颖超,李世普,等. 轻基磷灰石仿骨结构材料制备及影响因素研究[J]. 硅酸盐通报,2003,(2): 93-95.

[24] Zhao J, Lu X, Weng J. Macroporous Ti-based composite scaffold prepared by polymer impregnating method with calcium phosphate coatings[J]. Materials Letters, 2008, 62(17-18):2921-2924.

[25] Witte F, Kaese V, Haferkamp H, et al. In vivo corrosion of four magnesium alloys and the associated bone response. Biomaterials, 2005, 26(17): 3557-3563.

[26] Witte F, Ulrich H, Rudert M, et al. Biodegradable magnesium scaffolds: Part 1: Appropriate inflammatory response [J]. Journal of Biomedical Materials Research Part A, 2007, 81 (3) : 748-756.

[27] 王昌,王岚,余森,等. 可降解镁及镁合金作为骨植入材料的研究进展[J]. 广东化工,2016,43(15):124-126.

[28] 朱兆金. 骨科新型医用可降解植入材料 JDBM 镁合金的生物毒性、髓内针及植入物感染细菌生物膜的基础研究[D]. 苏州:苏州大学,2013.

[29] 吴戍戍,王守仁,刘文涛. 镁及镁合金植入性医疗器械的应用研究进展[J]. 山东科学,2018,31(2):36-44.

[30] 孔祥东,郝永强,王磊,等. 新型医用可降解镁合金(JDBM)螺钉的生物安全性研究[J]. 组织工程与重建外科杂志,2015,11(3):124-127.

[31] 王亮,郭玉兴,黄华,等. 颌骨缺损修复用多孔镁合金支架材料的生物安全性评价研究 [J]. 中国组织工程研究,2019,23(26):4121-4128.

[32] 王勇平,刘小荣,张炳春,等. 镁合金支架对成骨细胞功能的影响[J]. 中国组织工程研究,2016,20(34):5021-5025.

(上接第 564 页)

缓开裂的发生。

参考文献:

[1] 吴锦标. 30 万 t 乙烯装置脱甲烷塔系统对乙烯收率的影响[J]. 金山油化纤,1992(3):17-20.

[2] 刘新海,刘新儒,丁自力等. 不锈钢管道焊接防止背面氧化工艺措施[J]. 金属加工(热加工),2020(1):16-17.

[3] NB/T 47013. 5-2015,承压设备无损检测第 5 部分:渗透检测[S].

[4] NB/T 47010-2010,承压设备用不锈钢和耐热钢锻件[S].

[5] 冯子峰,邓明,赵玉江. 奥氏体不锈钢紧固件电偶腐蚀原因分析与防护[J]. 装备环境工程,2009,6(5):10-15.

[6] 钱炯. 奥氏体不锈钢晶间贫 Cr 富 C 区对其晶间腐蚀行为的影响机制研究[D]. 北京:中国石油大学,2017.

[7] 毕凤琴,张旭昀. 热处理原理及工艺[M]. 北京:石油工业出版社,2009:82-92.

[8] 黄慧. 奥氏体不锈钢压力容器晶间腐蚀原因及预防措施 [J]. 化工管理. 2019(2):25-26.

[9] 张凯. 06Cr19Ni10 奥氏体不锈钢晶间腐蚀的解析 [J]. 内江师范学院学报. 2015,30(4):18-20(38).

[10] 马新朝，李殿伟. 不锈钢 GTAW 焊焊接中的氧化试验研究[J]. 焊接技术. 2005,34(1):50-52.

欢迎到当地邮政局(所)订阅 2020 年《铸造技术》杂志

国内邮发代号:52-64　国外发行号:M855　国内定价:25 元/本　海外定价:25 美元/本