

文章编号: 1005- 8893 (2005) 01- 0005- 04

# 乙烯裂解炉管服役前后材料组织分析<sup>\*</sup>

谢 飞<sup>1</sup>, 张炳生<sup>2</sup>, 潘建伟<sup>1</sup>

(1. 江苏工业学院 材料科学与工程系, 江苏 常州 213016; 2. 江苏工业学院 规划与政策办公室, 江苏 常州 213016)

摘要: 观察分析了服役前后 Fe- Cr- Ni 耐热钢乙烯裂解炉管横截面组织。由管外壁向内, 树枝晶的垂直管外壁沿径向生长的特征逐渐减弱, 直至消失。服役前组织为含过饱和碳的奥氏体和沿晶界分布的碳化物。炉管服役过程的时效与渗碳导致大量碳化物的析出, 其数量、大小与形态取决于服役温度和时间。析出碳化物影响炉管的性能。

关键词: 组织; 乙烯裂解炉管; 渗碳; 耐热钢

中图分类号: TG 115. 21; TG 142. 73; TQ 050. 9

文献标识码: A

Fe- Cr- Ni 耐热钢制作的裂解炉管是石油化工乙烯裂解装置中的重要构件, 是在高温、氧化和渗碳介质中并承受各种应力的条件下长期工作的。炉管外壁接触的介质是高温燃烧气体, 炉管内通有裂解原料油与稀释蒸汽, 受热后进行裂解反应产生裂解气。在炉管的各种损伤中, 炉管渗碳最常见, 且危害最大<sup>[1~ 4]</sup>。

认识清楚炉管服役前后的组织特征及其变化规律, 对于研究开发新型炉管材料与抗渗碳处理工艺, 延长炉管使用寿命, 无疑具有重要意义。目前这方面的研究报道尚不多见。在我国, Fe- Cr- Ni 耐热钢用于制作裂解炉管已有较长历史, 本文选择该种材质的炉管进行研究。

## 1 试验方法

试验材料取自现场即将安装的 HP (25Cr- 35Ni) 新炉管 (铸态, 内外表面均经过车削加工) 和同材质服役 6 年多因为出现裂纹而拆除的失效炉管。材料成份如表 1 所示, 分析设备为化学成分直读式光谱仪。

采用光学显微镜对新炉管和失效炉管横截面组织进行观察分析, 以 1: 3: 5 的硝酸- 氢氟酸- 甘油

浸蚀剂腐蚀制备金相试样。采用半自动显微硬度计检测不同组织的硬度。

表 1 试样材料的主要成份

Table 1 Chemical compositions of investigated materials

Element	w (New tube) / %	w (Inner of failed tube) / %
C	0. 43	0. 45
Cr	24. 51	25. 11
Ni	35. 83	34. 91
Nb	1. 21	1. 34
W	1. 45	0. 91
Mn	0. 93	0. 90
Si	1. 71	1. 85
Mo	0. 07	0. 21
V	0. 03	0. 03
Fe	bal	bal

## 2 试验结果与分析

### 2. 1 服役前炉管组织

服役前炉管的组织状态为铸态, 其树枝状与胞状组织很粗大。基体组织为奥氏体, 在树枝状及胞状奥氏体的晶界分布着细网状与骨骼状 M<sub>7</sub>C<sub>3</sub> 型 (M 主要为 Cr) 共晶碳化物, 其中骨骼状的大都位于三叉晶界处 (图 1b, d)。由于铸造冷速很快, 所以固溶于奥氏体中的碳都无法析出。在管外侧,

\* 收稿日期: 2004- 05- 08

基金项目: 江苏省科技厅应用基础研究基金资助 (BJ2000007); 教育部留学回国人员科研启动基金资助

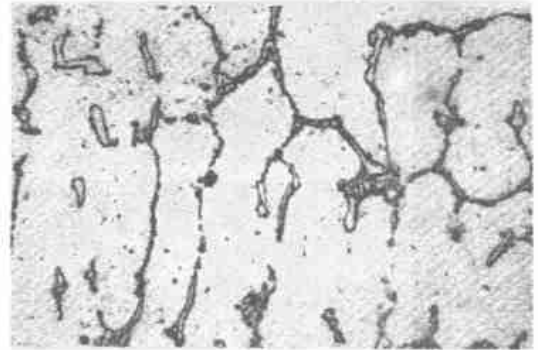
作者简介: 谢飞 (1964- ), 男, 上海人, 博士, 副教授, 主要从事新材料与材料表面工程方面的研究; 本院金属材料 00 级学生张民之、娄培庆、郝小燕、杨丽丹参加了部分实验工作。

树枝晶生长的方向性十分明显, 基本是垂直管外壁沿径向生长 (图 1a), 由外向内, 方向性减弱, 到内壁时, 方向性基本消失 (图 1c)。这种方向性是

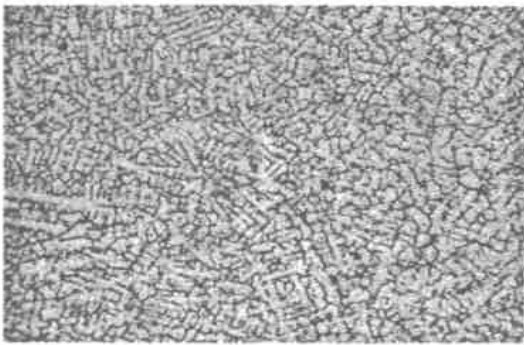
由炉管的成型方法—离心铸造—的定向快速凝固决定的。



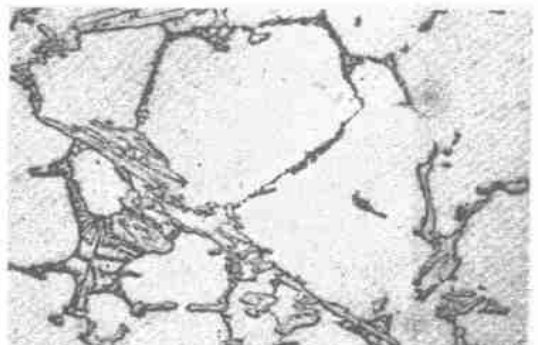
(a) inside of the tube (50 ×)



(b) inside of the tube (400 ×)



(c) outside of the tube (50 ×)



(d) outside of the tube (400 ×)

图 1 炉管服役前组织

Fig. 1 Microstructure of the cracking tube before service

## 2.2 失效炉管组织

图 2a 表明失效炉管外侧的组织依然是典型的柱状树枝晶。与服役前不同的是, 铸态呈网状、片状的共晶碳化物已变为块状, 奥氏体柱状晶上析出了大量的析出物, 观察不到图 1b) 中显示的奥氏体晶界。高倍观察表明, 在对应图 1b) 中显示的奥氏体晶界及其附近, 析出物的密度更高 (图 2b、2d)。根据文献 [6~8], 这些析出物主要是  $M_{23}C_6$  型碳化物, 此外, 还有少量 MC 型碳化物。出现这种分布的碳化物有两方面的原因。一方面炉管的服役过程相当于对管材进行高温时效, 服役前固溶于奥氏体中的过饱和碳就会与合金元素 (主要是 Cr) 反应, 析出碳化物, 在炉管的服役温度下,  $M_{23}C_6$  碳化物最稳定<sup>[7,9]</sup>; 另一方面, 炉管外壁承受燃油的喷烧, 燃烧气氛与管壁作用, 同时也有一定量碳渗入, 晶界及其附近晶格缺陷密度较高, 碳沿晶界的扩散速度最快, 晶界的碳浓度最高, 碳化物易于在晶界附近析出, 碳化物密度也相应最高。

失效炉管内壁附近主要由贫碳化物区和碳化物析出区构成 (图 2c、d)。有的贫碳化物区外侧还有内氧化物析出。部分贫碳化物区已开裂。炉管贫碳化物区的形成是由于该区 Cr 向表面扩散形成氧化物  $Cr_2O_3$  而造成该区贫 Cr, 使得该区形成碳化物的临界碳浓度增高, 外界渗入的碳通过该区继续向内扩散到临界碳浓度较小的区域, 才以碳化物形式析出<sup>[8,9]</sup>。心部原树枝晶晶界及其附近的碳化物较晶内更密集、更细小 (图 2f)。

对炉管不同部位沿横截面析出的碳化物形态观察表明, 内壁有的部位贫碳化物区下连续碳化物网十分明显 (图 2e), 与文献 [1, 11] 报道的一致, 这些较粗大的网状碳化物为  $M_7C_3$  型; 而另外许多部位的紧靠贫碳化物区存在大量的短棒状、颗粒状碳化物, 还有排列在一起呈羽毛状的碳化物 (图 2e), 但基本看不到连续碳化物网; 靠近炉管外壁, 碳化物更细小、不连续。这与文献 [6] 指出的不锈钢中  $M_{23}C_6$  型碳化物外貌与时效温度的关系基本是一致的: 随时效温度升高,  $M_{23}C_6$  型碳化物外

貌由薄片状→羽毛状→细小、不连续颗粒。而炉管温度由内壁向外正是升高的。内壁不同部位碳化物形态的差异可能与内壁不同部位受热的差异有关,这方面尚待进一步的研究。

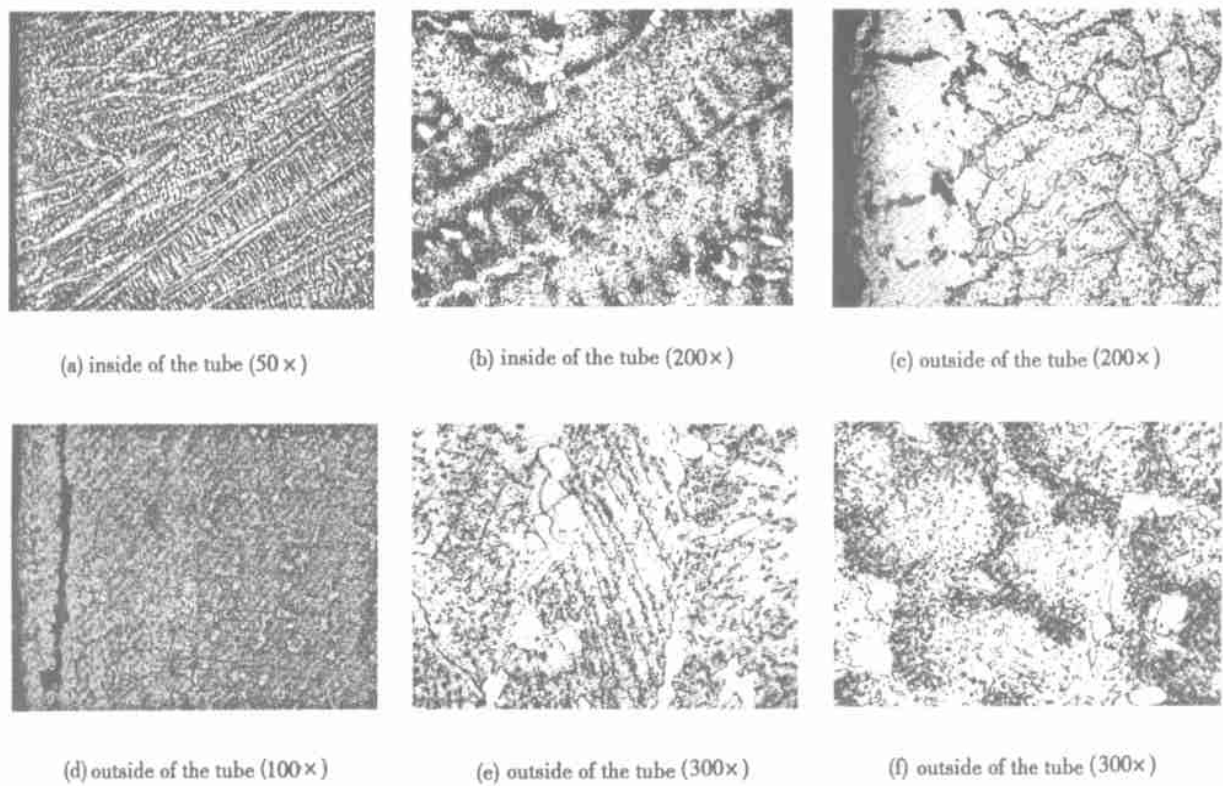


图 2 失效炉管组织

Fig. 2 Microstructure of the failed cracking tube

试验观察与以上分析表明,在本研究的失效裂解炉管内壁次表面大部分区域中析出的碳化物主要是  $M_{23}C_6$  型,而不是  $M_7C_3$  型。这与文献 [1] 的研究不同。其原因可能是本研究中的失效炉管的工作条件与文献 [1] 中的不同,炉管不同部位的温度差别造成材料对碳吸收的差别,文献 [1] 中研究的样品工作气氛的碳活度可能比本研究炉管的高,而在低的碳活度时,  $M_{23}C_6$  较  $M_7C_3$  稳定;反之,  $M_7C_3$  较  $M_{23}C_6$  稳定<sup>[12]</sup>。

2.3 不同组织的性能

表 2 为炉管服役前后不同组织的显微硬度测试结果。其中服役前奥氏体基体的硬度最低;服役后炉管内壁渗碳区硬度最高,树枝晶晶界细小碳化物密集析出处的硬度次之。这与炉管的组织状况相符合。因此,服役中的渗碳与时效产生两方面的作用:一方面硬度的提高可提高炉管的蠕变强度;另一方面,渗碳区由于形成大量碳化物,从而导致炉管产生体积膨胀,增加蠕变,同时使材料脆性增加<sup>[4]</sup>。在实际生产中,渗碳的有害作用是主要的。

本研究失效样品断口已遭破坏,未能直接观察裂纹处碳化物情况。但据文献 [4],沿晶界呈网状分布的碳化物,对于裂纹的萌生和扩展开裂有利。

表 2 炉管组织的显微硬度

Table 2 Micro- hardness of different microstructures of the tubes	
Structure and position for testing	H V 100
Austenite at casting state	~ 200
Carbide- depleted zone in the inside of the failed tube	~ 210
Carburization zone in the inside of the failed tube	280~ 350
Densely precipitated carbides zone at austenite grain boundaries of the failed tube	260~ 290
Inner of austennite grains	~ 240

3 结 论

- (1) 炉管服役前的组织状态为含过饱和碳的奥氏体和沿晶界分布的共晶碳化物,在服役高温下为非稳定组织,因此要发生转变。
- (2) 炉管服役过程的渗碳与时效导致大量碳化物的析出,其类型、数量、大小及形态取决于服役时的气氛、温度和时间等条件。析出的碳化物影响炉管的性能。

## 参考文献:

- [1] Grabke H J. Mechanisms of Carburization and Metal Dusting; Methods of Protection [A]. Corrosion and Its Control, Vol. 1. Amsterdam, 1000 AE [C]. Netherlands: Elsevier Science BV, 1998. 89– 98.
- [2] Brill U, Klwer J. Corrosion Behavior of High Silicon Alloys in Carbon- Bearing and High Sulfur Atmosphere [J]. Mater High Temp, 1993, 11 (1– 4), 151– 158.
- [3] 谢飞, 李雄, 张炳生, 等. 乙烯裂解炉管的渗碳与抗渗碳 [J]. 材料导报, 2002, 16 (8): 24– 26.
- [4] Grabke H J, Jakobi D. High Temperature Corrosion of Cracking Tubes [J]. Materials and Corrosion, 2002, 53: 494– 499.
- [5] 黄志荣. 乙烯裂解结焦机理及结焦抑制技术进展 [J]. 江苏石油化工学院学报, 2000, 12 (2): 36.
- [6] Tawancy H M, Abbas N M. Mechanism of Carburization of High – Temperature Alloys [J]. Journal of Materials Science, 1992, 27: 1 061.
- [7] 王正樵, 吴幼林. 不锈钢 [M]. 北京: 化学工业出版社, 1991. 106– 109.
- [8] 许昌淦, 周鹿宾. 合金钢与高温合金 [M]. 北京: 北京航空航天大学出版社, 1993. 164– 166.
- [9] Decker R F, Sims C T. The Superalloys [M]. New York: Wiley, 1972. 52.
- [10] Colwell J A, Rapp R A. Reactions of Fe– Cr and Ni– Cr alloys in CO/CO<sub>2</sub> Gases at 850 and 950 °C [J]. Metall Trans, 1986, 17A: 451– 458.
- [11] Kane R H. Effects of Silicon Content and Oxidation Potential on the Carburization of Centrifugally Cast HK– 40 [J]. Corrosion, 1981, 37 (4): 187– 199.
- [12] Waldenstrom M. An Experimental Study of Carbide– Austenite Equilibria in Iron– Based Alloys with Mo, Cr, Ni, and Mn in the Temperature Range 1173 to 1373 K [J]. Met Trans, 1977, 8A: 1 963.

## Microstructure of Ethylene Cracking Tubes before and after Service

XIE Fei<sup>1</sup>, ZHANG Bin– sheng<sup>2</sup>, PAN Jian– wei<sup>1</sup>

(1. Department of Materials Science and Engineering, Jiangsu Polytechnic University, Changzhou 213016, China; 2. Office of Plan and Policy, Jiangsu Polytechnic University, Changzhou 213016, China)

**Abstract:** The microstructure of ethylene cracking tubes before and after service was examined and analyzed. The directional growth feature of cellular– dendritic crystals growing along the direction perpendicular to the tube wall weakened gradually from the external side to the inside. The microstructure before was mainly austenite over– saturated with carbon and carbides distributed along grain boundaries. Aging and carburization during the service produced precipitation of carbides, the amount, size and forms of which depended on the service time and working temperature. The mechanical properties of the tube were influenced by the precipitation of carbides.

**Key words:** microstructure; ethylene cracking tube; carburization; heat resistant steel