

## 反应器分布器分布管断裂分析

宋文明<sup>1</sup>,张玉福<sup>1</sup>,张金伟<sup>1</sup>,杨贵荣<sup>2,3</sup>,钟彦平<sup>1</sup>,马 颖<sup>2,3</sup>,郝 远<sup>2,3</sup>

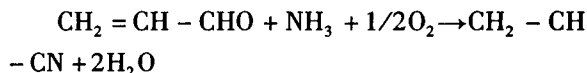
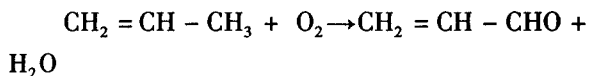
(1. 兰州石油机械研究所,甘肃 兰州 730050;2. 兰州理工大学甘肃省有色金属新材料省部共建国家重点实验室,甘肃 兰州 730050;3. 兰州理工大学有色金属合金及加工教育部重点实验室,甘肃 兰州 730050)

**摘 要:**对断裂反应器的分布管进行宏观、金相微观组织、化学成分分析、硬度检验、相结构分析和断口分析。结果表明,在分布器的工况条件下,分布管外表面氧化腐蚀,导致表面晶界氧化裂纹萌生;管内介质  $\text{NH}_3$  分解导致内壁渗氮,生成氮化物材质脆化;在震动作用下,由管外壁起裂,导致失效。

**关键词:**分布管;表面氧化;渗氮脆化

**中图分类号:**TG 115.21 **文献标识码:**A

反应器分布器是合成丙烯腈的重要装置,其作用是将预热  $66^\circ\text{C}$  的丙烯和液氨按比例充分混合,并均匀地分布于反应流床上,使其与在流床底部预热上升的热空气反应,从而合成丙烯腈。合成反应室的控制温度为  $455^\circ\text{C}$ 。反应工艺原理:丙烯与氨进行氧化反应生成丙烯醛,然后丙烯醛再与氨反应生成丙烯腈。

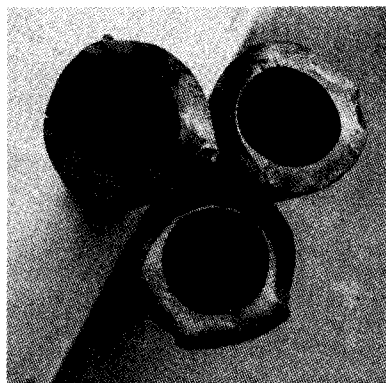


在例行的工作检查中,分布器的分布管多次发生断裂;多次更换分布管材质,均没能解决该问题,严重影响了分布器分布介质均匀性和反应

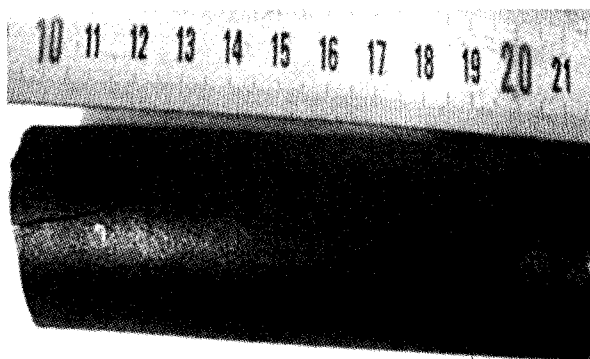
生产效率。因此有必要将对更换下来失效的分布管进行分析。

### 1 宏观检查

分布器分布管表面呈铁褐色、光亮、细腻光滑,断裂前管件未发生变形,无减薄(图1)。环向断口外表面起裂,断面粗糙,有台阶、有腐蚀产物和环向弧线,断面无塑性变形、无减薄、无剪切唇,呈脆性特征(图1a))。纵向断口外表面起裂,断面粗糙呈灰色,具有闪亮的小刻面,源区有台阶和腐蚀产物,灰色断面上局部有褐色斑点,断裂面无塑性变形、无减薄、无剪切唇,呈脆性特征(图1b))。



a) 环向断口形貌



b) 纵向断口形貌

图1 断裂分布管的宏观形貌

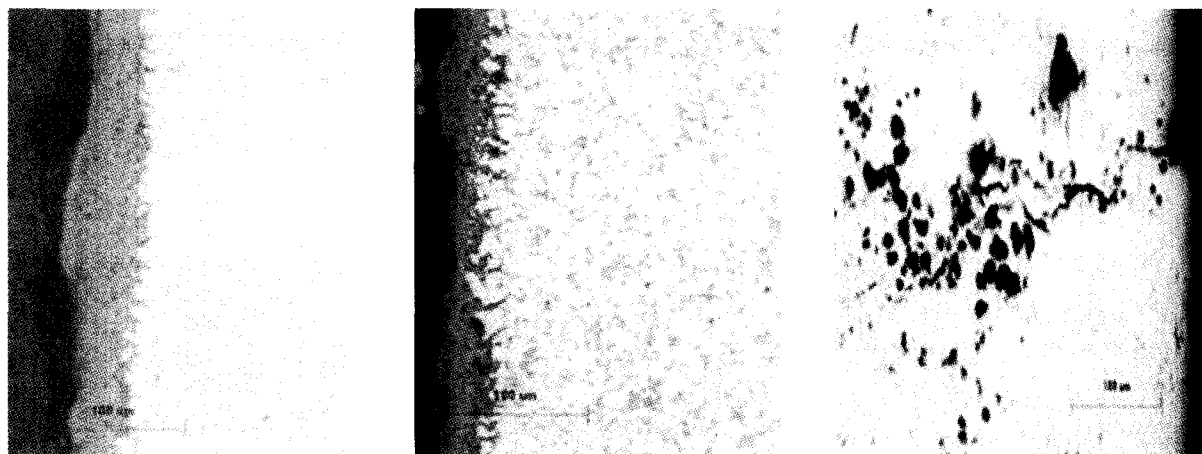
收稿日期:2008-04-16

作者简介:宋文明,男,河北邯郸人,研究方向:石油化工设备的失效分析、金属的表面改性。E-mail:yanggrming@lut.cn

## 2 金相组织分析

分布管金相组织如图2所示。由图2a)可知,在分布管的外表面存在约0.05 mm的氧化层;并且在氧化层与基体的结合面存在深度约0.2~1.2 mm的沿晶氧化裂纹(图2b)),由表面

向基体内部延伸;同时在次表面存在大量的晶界氧化孔洞(图2c)),破坏了基体组织连续性,在震动和富氧的工况条件下,富氧环境引起裂纹尖端氧化,形成氧化膜阻碍氧原子扩散到新鲜的金属表面,防止氧化;而震动引起裂纹尖端应力集中,破坏氧化膜,提供新鲜金属表面,促进氧化腐蚀的进行。



a) 外表面氧化层和氧化裂纹

b) 外表沿晶氧化裂纹和金相组织

c) 管横断面的氧化裂纹和氧化孔洞

图2 分布管外表面的金相组织

分布管内壁氧化组织如图3所示。由图3a)可知,氮化后的分布管的横截面组织可分为4层,即表面疏松层、致密 $\epsilon$ 相白层、扩散层和富氮铁素体层<sup>[1,2]</sup>。在使用工况条件下, $\text{NH}_3$ 蒸气分解生成活性的氮原子和游离的氢原子,活性氮原子吸附到工件表面,由于氮原子半径小于碳原子半径,并且氮原子在铁素体中的扩散速率大于碳原子的速率,在氮原子的浓度梯度和化学反应动力下,表面吸附的氮原子沿晶界和晶内向基体内扩散,使得氮含量由基体至分布管的内表面呈梯度分布,从而导致分布管的横截面组织出现表面疏松层、致密 $\epsilon$ 相白层、扩散层和富氮铁素体层。

当 $\text{NH}_3$ 的分解率大于66%和工件内表面有氧化皮或油污时,在工件表面富氮,并且介质中含有未分解的 $\text{NH}_3$ ,蒸气 $\text{NH}_3$ 对工件的撞击和冲刷,活化工件表面,使得工件表面的金属原子处于高能态,从而促进了氮原子的渗入。由于表面氮原子含量浓度太高、渗入速度快,使得渗入到

晶界的氮原子聚集成分子逸出,造成表面含孔洞的疏松层(图3a))<sup>[3,4]</sup>。在次表面,氮原子浓度相对降低,形成氮含量在8.1%~11.1%之间变化的 $\epsilon$ 相,而形成白层, $\epsilon$ 相化学稳定性高、该层致密、硬度高和抗腐蚀性好,但脆性大, $\epsilon$ 相在金相腐蚀时呈白色,故称为白层(图3a))。

扩散层主要为 $\alpha + \gamma'$ 共析体。氮原子在铁素体中在该温度的饱和固溶体,由于 $\gamma'(\text{Fe}_4\text{N})$ 相在冷却时沿 $\alpha$ 相一定的晶面析出,呈针状分布,主要在 $\alpha$ 相的晶粒内部,割裂了晶粒内部组织的有序性如图3b)所示;同时由于氮原子含量较高, $\gamma'(\text{Fe}_4\text{N})$ 相析出时形成沿铁素体晶粒晶界网状分布,割裂了基体材料的连续性,塑性降低,脆性增加(见图3c))。

当氮原子在基体内含量较低时,不足以从铁素体基体内析出,从而形成了N的间隙固溶体,硬度增加,塑性降低(图3a))。

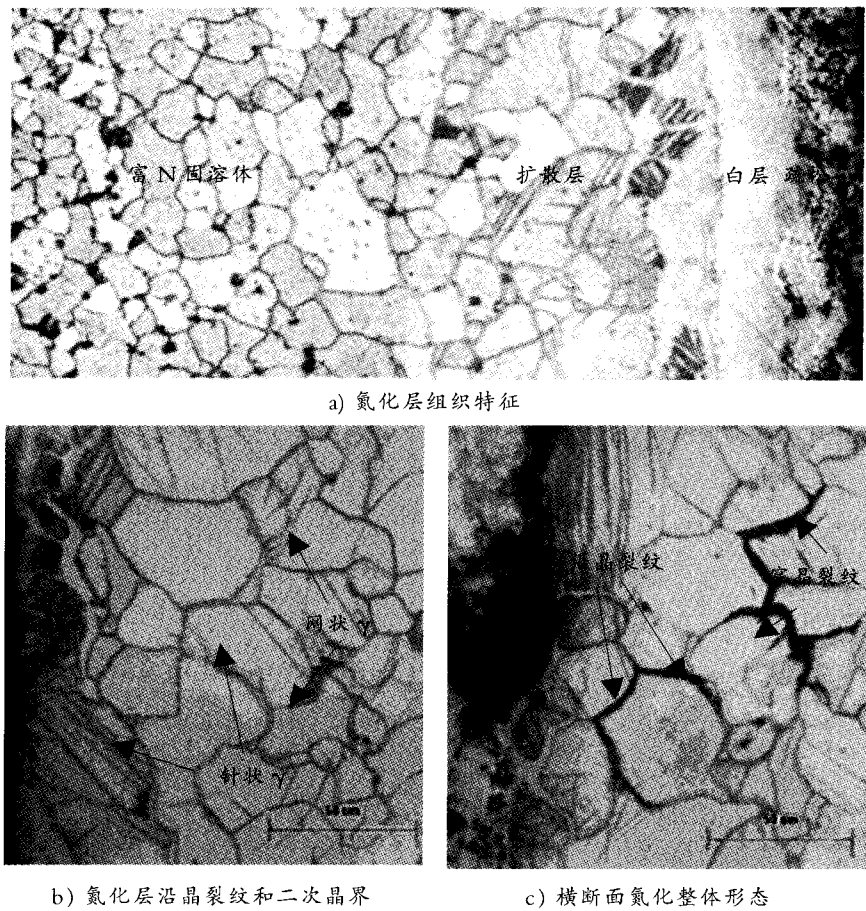


图 3 分布管内壁氮化组织特征

3 化学成分分析

化学成分见表 1。由表 1 可知,该分布管材质成分符合 GB 9948 - 1988 (2006) 石油裂化用无缝钢管中规定要求,成分合格。

表 1 化学元素含量(w) %

C	Si	Mn	S	P	Cr	Mo	N
0.15	0.22	0.50	0.016	0.016	1.12	0.46	0.24

4 硬度分析

图 4 为分布管横截面的显微硬度分布,由硬度测试结果可知,分布管显微硬度由管内表面向外表面硬度逐渐降低,呈梯度分布。分布管内壁的最高硬度为 HV708,外壁的硬度为 HV393;而 15CrMo 的正常组织的显微硬度为 HV185<sup>[5]</sup>。分

布管横截面任意点的硬度都超过了正常组织硬度;结合显微组织特点,分布管渗氮后,形成含氮的间隙固溶体和氮化物新相,提高了材料的强度,降低韧性。

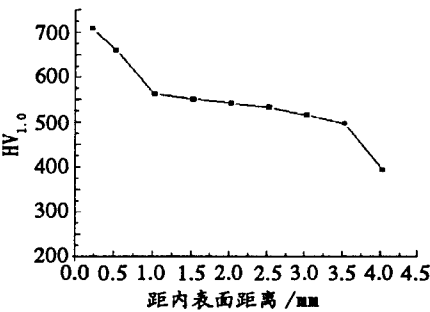


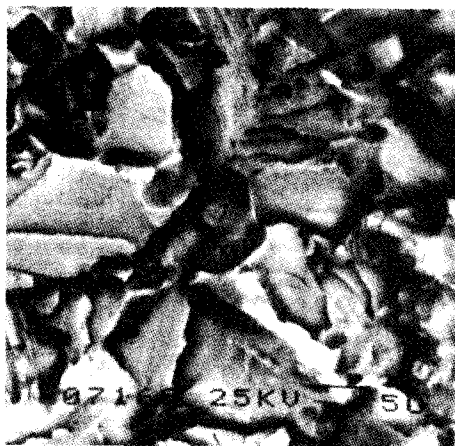
图 4 分布管横截面显微硬度分布

5 断口分析

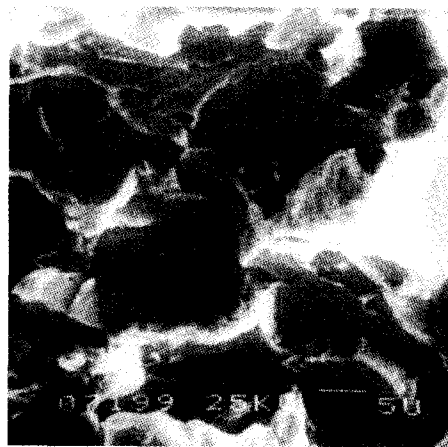
图 5 为分布管的断口形貌特征,由图 5 可知,分布管的断裂特征以解理断裂为主,伴随有

沿晶断裂和晶界孔洞(图5a、b))<sup>[2]</sup>。结合金相组织,解理面沿着 $\alpha$ 相内析出的针状 $\gamma'$ 相与 $\alpha$ 相的结合面,由于针状 $\gamma'$ 相的脆性大,在震动条件

下,沿针状 $\gamma'$ 相脆性断裂;而脆性的针状 $\gamma'$ 相在 $\alpha$ 相的晶粒及晶界处呈网状分布,割裂了基体的连续性,从而导致沿晶开裂。



a) 管内壁断口形貌



b) 管中心部位断口形貌

图5 断口断裂形貌

## 6 结论

(1)分布管内外环境气氛不同,形成不同的高温损伤,外壁以氧化腐蚀为主,内壁以氮化腐蚀为主;外壁表面的氧化裂纹和氧化孔洞是断裂的裂纹源,而氮化引起的材料脆化是断裂的根本原因。

(2)氨在高温下分解产生活性氮原子,氮原子与组织中 $\alpha$ 相作用,形成 $\varepsilon$ 相、晶内针状的 $\gamma'$ 相和沿晶网状的 $\gamma'$ 相等脆性相,割裂了基体的连续性从而降低材料的塑性,增加分布管的脆性。

## 参考文献:

- [1] 胡光立. 钢的热处理(原理和工艺)[M]. 西安:西北工业大学出版社. 1993年修订版.
- [2] 崔约贤. 金属断口分析[M]. 哈尔滨:哈尔滨工业大学出版社. 1998. 4.
- [3] 安敬竹. 渗氮技术现状[J]. 国外金属热处理, 1994, 15(4): 2~6.
- [4] 王荣滨. 钢氮化质量与十种缺陷分析及对策[J], 北京汽车. 1998. 2: 16~19.
- [5] 中国第一汽车集团公司编写组. 机械工程材料手册金属材料(第5版)[M]. 北京:机械工业出版社, 1998. 12.

## Fracture Analysis of Distributing Pipes of Fractured Reactor

SONG Wen-ming<sup>1</sup>, ZHANG Yu-fu<sup>1</sup>, ZHANG Jin-wei<sup>1</sup>, YANG Gui-rong<sup>2,3</sup>,  
ZHONG Yan-ping<sup>1</sup>, MA Ying<sup>2,3</sup>, HAO Yuan<sup>2,3</sup>

(1. Lanzhou Petroleum Machinery Institute, Lanzhou 730000, China; 2. State Key Laboratory of Gansu Advanced Non-ferrous Metal Materials, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, China; 3. Key Laboratory of Non-ferrous Metal Alloys and Processing, The Ministry of Education, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, China)

**Abstract:** The macro-appearance, micro-structure, chemical component, hardness, phases composition and the appearance of fracture for distributing pipes of fractured reactor were investigated. The results show that the oxidation corrosion happened on outside surface of distributing pipe, which resulted in the oxidation crack at the interface of crystal on the surface of the distributing pipe when the distributing pipe of reactor worked on its running conditions. The decomposing of  $\text{NH}_3$  induced the nitriding on the inside surface of the pipes. Nitride was synthesized conformed from the microstructure and chemical results, which belong to the brittle phases. The outside surface of pipe tends to crack under the condition of vibration, which induced the failure of the distributing pipes of fractured reactor.

**Keywords:** Distributing pipe; Surface oxidation; Nitriding

(编辑:董明)