

铬钼合金钢钢管在工程应用中的常见问题

刘新姿, 岳进才

(中石化上海工程有限公司, 上海 200120)

[摘要] 结合作者的工程实践, 系统总结了铬钼合金钢钢管在工程应用中常见的问题, 并分析了引起这些问题的原因以及在工程应用中应注意的事项。

[关键词] 铬钼合金钢管; 工程应用; 常见问题; 注意事项

Problems in Application of Chromium - molybdenum Alloy Pipe in Engineering

Liu Xinzi Yue Jincai

(Shanghai Engineering Co., Ltd., SINOPEC, Shanghai 200120)

[Abstract] Based on the experience from engineering practice, the normal problems usually met in the application of chromium - molybdenum alloy pipe were summarized. The causes of these problems were analyzed, and the some aspects need to be taken into account were also indicated.

[Keywords] chromium - molybdenum alloy pipe, project application, normal problem, notice

1 综述

铬钼合金钢以其强度高、耐热、耐高温硫/硫化氢腐蚀、耐高温氢腐蚀等特点, 在工程中有着十分广泛的用途。例如, 例如发电装置中的高温设备和管道、常减压炼油装置中的高温设备和管道、焦化炼油装置中的高温设备和管道、加氢处理装置中的高温设备和管道、化肥装置中的高温设备和管道, 等等。

铬钼合金钢还以其淬硬性强、可焊性差、容易产生回火脆性等缺点, 对于工程应用应给予十分的注意。事实上, 由于应用不当而造成铬钼合金钢失效的事故在世界范围内时有发生。由于合金钢大都应用在高温、高压或高温/高压同时存在的条件下, 因此一旦发生失效, 往往会造成灾难性的事故。因此, 了解这些失效原因, 采取有效的防止措施, 是业内每个人士的共识。

工程中常用的铬钼合金钢可分为三类, 其一是合金元素含量小于 3% 的低合金铬钼钢, 如 P11、P22、12Cr1MoV 等; 其二是合金元素含量介于 3% 至小于 5% 的中合金铬钼钢, 例如 3Cr - 0.5Mo - V 钢; 其三是合金元素含量大于等于 5% 的高合金铬钼钢, 如 P5、P9、P91、P92 等。三类合金钢的高温强度、耐蚀性、耐温性等是有很大差别的, 价格也不同。其中工程上常用的材料为 P11、P22、P5、P9、P91、

P92 等。

铬钼合金钢在工程中的应用形式比较多, 如容器类多用板材和锻件, 泵阀类多用铸件, 管道类多用压力成形的轧制件。不同的制造形式, 其失效的方式及影响因素是有区别的(虽然这样的区别不大)。这里仅以管道元件为例来讨论。

2 常用铬钼合金钢的特点及应用

(1) 低合金铬钼钢

低合金铬钼钢由于铬、钼合金元素含量较少, 故其耐温性、耐蚀性(耐高温硫、高温氢等)、高温强度等都比中、高合金钢低, 但价格便宜, 材料韧性、焊接性能也往往优于中、高合金铬钼钢。故其在温度不太高的环境中得到优先选用。

在电力装置中, P11 材料常用于温度小于 525℃ 的高温蒸汽管道, P22 材料常用于温度小于 575℃ 的高温蒸汽管道。当用于更高温度时, 往往会因其高温强度偏低而显得不够经济。

在炼油装置中, P11、P22 常用作抗高温硫/硫化氢腐蚀的材料, 也常用作抗高温氢/氢 + 硫化氢腐蚀的材料。在用作抗高温硫/硫化氢腐蚀材料时, 应依据 Mcconomy 曲线评定其适用的条件。一般情况下, 介质中的硫/硫化氢含量及介质温度越高, 要求的材料合金含量越高。在高硫原油的精炼装置中,

有时需要选用 P5、P9 等高合金钢材料才能满足要求；在用作抗高温氢/氢 + 硫化氢腐蚀材料时，应依据 Nelson + Copper 曲线评定其适用的条件。同理，介质中的氢/氢 + 硫化氢含量及介质温度越高，要求的材料合金含量越高。

值得说明的是，在耐温、耐蚀、价格等各方面的综合比较中，P22 材料较好，因此它的应用最广泛，世界各国在研究该材料方面投入的人力和物力也最多。但 P22 材料在常用的合金钢中也是对回火脆性较为敏感的材料，因此，应用中应加以特别注意。

(2) 中合金铬钼钢

中合金铬钼钢的铬、钼合金元素含量介于低、高合金铬钼钢之间，因此其耐温性、耐蚀性、高温强度、价格等也都介于低、高合金铬钼钢之间。事实上，就常见的介质工况来说，能够突显出中合金铬钼钢优势的情况不太多，即或者采用低合金铬钼钢材料已能满足要求，或者就要上升到高合金铬钼钢，因此，中合金铬钼钢在实际工程中很少采用，可用的材料等级/牌号也不多。

(3) 高合金铬钼钢

在高合金铬钼钢中，P5 材料常代替中合金铬钼钢起到承上启下的作用。P5 材料的耐温、耐腐蚀性能明显优于 P11、P22 材料，但高温强度却并不高，因此常作为耐高温腐蚀的材料。在石油加工过程中，常代替 P11、P22 使用，以减少装置使用材料的品种。

与 P5 相比，P9 的合金含量高许多，因此，其抗高温腐蚀性能远远好于 P5，常用于高含硫加工装置的高温部位，如常减压装置、焦化装置的加热炉炉管及加热炉出口的工艺管道。

P5、P9 的耐高温腐蚀性能可从 Mcconomy 曲线和 Copper 曲线中查到。

与 P91、P92 相比，由于后者添加了钒元素，因此高温强度得以大大提高，因此，P91、P92 常用于无耐腐蚀要求的超临界蒸汽管道。

3 工程应用中的常见问题及应对措施

与碳素钢相比，铬钼合金元素的存在多少是把双刃剑。由于合金元素的加入，且随着合金元素含量的增加，使得材料的强度大大提高，但却损失了材料的韧性和可焊性等，热裂的倾向也在增加。

总的来说，铬钼合金钢的失效形式常见的有再热裂纹、回火脆性、蠕变脆性、蠕变破坏、氢蚀、应力

腐蚀开裂、高温氧化以及它们间的交互作用形式等。很多专著及文章对这些失效的机理都进行了精辟的论述，这里无意再进行陈述，仅从工程应用的角度来谈一下引起合金钢失效的因素及解决方法。

在工程应用中，引起铬钼合金钢失效的主要因素可归结为以下几个方面：

- 1) 设计原因引起的失效；
- 2) 管道加工及装配缺陷引起的失效；
- 3) 应用环境条件引起的失效。

3.1 设计原因引起的失效

就铬钼合金钢材料的应用来说，设计原因引起的失效主要表现在以下几个方面：

- 1) 材料选择不当；
- 2) 管道结构设计不当；
- 3) 未充分考虑其它工作环境因素的影响。

在设计选材时，往往要综合介质温度、压力、介质的腐蚀性、装置的操作特性、材料的价格、产品的供货情况等加以综合考虑。

温度是决定材料选用的一个主要因素，这不仅仅因为它与许多腐蚀条件有关，而且高温还会给服役材料带来许多影响，如高温下材料可能发生的回火脆性、蠕变、缺口敏感性、热疲劳、材料的冶金不稳定性、氧化、脱碳等。当温度与腐蚀挂钩时，本文的第 2 部分则给出了有益的选材提示。而本文的后面将会对上述的其它一些温度对材料的影响作进一步的陈述。

许多工况条件下，往往并不只是只有一种材料的选择。当压力不高时，如果一味的升高材料的强度，会损失掉材料的韧性和对裂纹的敏感性，也会损失材料的抗疲劳性能。这也就是焦化装置高温管道选用 P9 而不选用 P91、或 P92 的原因，因为焦化装置压力不高，但却存在间歇操作的疲劳设计问题。一些设计规范如 ASME B31.3、B31.1 给出了有关方面应注意的问题。

与碳素钢和奥氏体不锈钢相比，铬钼合金钢有相对较差的韧性，或者说它有更高的缺口敏感性，因此要求管道制造或设计中有较低的应力集中源。据文献报道，42% 的铬钼合金钢失效是由制造或设计中存在的应力集中源引起的。因此，设计或制造中如何避免或减少应力集中源是应该注意的问题。

其它工作环境因素有时也会引起铬钼合金钢的

失效。例如,由于氢在铬钼合金钢材料中的扩散速度较慢,当加氢处理装置停工时,如果要对铬钼合金钢进行焊接类改造,应进行必要的快速消氢处理,否则,极易引起焊接裂纹,甚至根本无法进行焊接。因此,设计时应充分考虑到这些因素的影响。

3.2 管道加工及装配缺陷引起的失效

就铬钼合金钢材料的应用来说,管道加工及装配缺陷引起的失效主要表现在以下几个方面:

- 1) 材料中存在不合理的冶金缺陷;
- 2) 加工缺陷;
- 3) 热处理不当;
- 4) 焊接缺陷;
- 5) 装配不当。

材料中存在不合理的冶金缺陷主要包括有害杂质因素过多、夹杂物过多、化学成分严重偏析等。

有文献给出,铬钼合金钢在 343~593℃ 温度范围长期使用会引起显著析出脆化,而且这样的脆化与材料中的杂质元素磷、砷、锡、锑的含量有关,并给出了工程上应限制这些元素含量的计算公式。事实上,随着冶炼水平的提高,尤其是炉外精炼的普遍应用,材料中的杂质元素含量越来越少,故此类引起的失效也越来越少。

夹杂物的存在割裂了金属肌体,并形成应力集中区,成为裂纹源。由于管道中存在严重的夹杂物而引起失效的例子也很多。工程中对于高温高压管道进行充分的超声波探伤以检查并消除严重的夹杂物是必要的。

严重的成分偏析会造成管道元件受力的各向异性(包括机械性能和化学性能),虽然经过热变形加工会缓解一定的偏析,但不能根本上改变主晶轴的偏析问题。虽然偏析对材料的影响不及夹杂物那么大,但严重时也不可忽略。因此,工程上对管道元件进行产品分析有助于判别是否存在严重的偏析,必要时可通过微观试验来判定。

工程中容易出现的加工缺陷包括折叠、重皮、机械划伤、裂纹等表面缺陷及压力变形度不够等问题。

无论是材料本身的特点,还是其工作的工况条件,都决定了铬钼合金钢对缺口具有更大的敏感性。因此,诸如折叠、重皮、机械划伤、裂纹等表面缺陷对材料的使用都是不可忽视的,尤其是当有疲劳环境条件存在时,这些缺陷都可成为致命的缺陷。

在这些表面缺陷中,裂纹是危害最大的。这不仅仅因为引起的应力集中效应最大,而且裂纹的存在往往预示着材料可能存在由于压力加工不当而引起的内伤,如冷加工变形过大、中间加工硬化消除不够、过热或过烧等。因此,材料标准对裂纹的限制是最严格的,工程中也不允许任何裂纹的存在。深度小于 1.0mm 的裂纹可研磨清除,大于 1.0mm 时就应查找原因,然后决定是否可接受。

其次,折叠对材料的影响也比较大,尤其是贯穿性的折叠,是完全不允许的。严重的折叠在加工工程中是不多见的,一般用肉眼即可发现。较小的折叠研磨清除即可,重大的折叠应废弃。

重皮和机械划伤是相对较轻的表面缺陷,它们一般较浅,现状较规则,用肉眼就能发现,形成的缺口效应较小。因此,工程应用中加以研磨清除即可。

除了表面缺陷以外,加工工程中还会出现压力变形度不够(对锻件)、冷变形加工过大(对管子等)等引起的不良影响,因此,一些工程标准对锻件都规定了最小锻造比的要求,而对冷变形加工进行了适当的限制。

热处理不当可直接引起淬火开裂、延迟开裂、增碳和脱碳、晶粒长大、过热、过烧等材料缺陷。

由于铬钼合金钢的淬硬性较强,如果冷却速度较快,或者对于厚壁管道在热处理冷却时造成内外温差较大,都可直接引起材料的开裂。因此,工程上一般不采用淬火+回火的热处理方式,而是采用正火+回火或者采用等温退火。

延迟开裂主要是发生在需要去应力热处理的结构中,尤其是消除焊接残余应力的热处理。有关文献给出,铸造组织(包括铸件和焊接接头)中的氢和残余应力的交互作用极易导致延迟开裂。因此,去应力热处理应及时。一些规范规定,铬钼合金钢焊后应立即进行消除应力热处理。

加热环境(如用焦炭加热、管道上有油污等)不好,会引起表面增碳,在氧化气氛中过度加热,会引起表面脱碳。增碳和脱碳都易引起材料开裂,因此应严格热处理制度,避免增碳或脱碳的发生。

材料的晶粒长大、过热、过烧等都是与热处理温度及恒温时间有关的缺陷,而且有些缺陷是工程应用不允许的。晶粒长大会影响材料的综合机械性能,严重时会导致材料的冲击韧性急剧下降;过热也

会引起材料的冲击韧性急剧下降;过烧不但会导致材料的冲击韧性急剧下降,而且会降低材料的抗腐蚀能力,且这样的影响是不可恢复的,也是工程上不可接受的。因此,工程上对铬钼合金钢材料进行冲击韧性试验是必要的。

正如前文讲到,铬钼合金钢的焊接性能较差,其焊接接头除了容易出现常规的缺陷外,还容易出现焊接热裂纹和延迟裂纹。故选用低氢型焊条、焊前预热、焊后立即进行热处理是必要的。另外,检查焊接接头的硬度也是工程上常用的判断材料性能的简便方法之一。

由于装配引起的材料失效也时有发生,主要表现在焊接接头的强行组对、错边等。前文讲到,铬钼合金钢的延展性相对较差,因此如果在管道连接中强行组对,结构应力和焊接残余应力的交互作用极易产生焊接裂纹。严重的错边会引起强烈的应力集中效应。因此,工程设计中对此类问题应更加注意。

3.3 应用环境条件引起的失效

对铬钼合金钢材料的应用来说,应用环境对其影响主要有以下几个方面:

- 1) 腐蚀介质的影响;
- 2) 高温影响;
- 3) 介质流动状态的影响;
- 4) 间歇操作的影响。

如前文所讲,铬钼合金钢常用作抗高温硫、硫+硫化氢、氢、氢+硫化氢的材料,因此如何选择适宜的合金钢材料是设计者应考虑的问题。前文已经给出了有关的设计选材原则。

高温环境可对金属材料产生一系列的影响,包括氧化、蠕变、热疲劳、冶金不稳定等问题。

一般情况下,作为承压部件的管道都不会以材料的氧化极限温度作为最高设计温度,因此,氧化问题在工程应用中并不突出,也不需要加以特别的考虑,只有在特殊工况条件下如烧焦工况下才会考虑氧化的影响,此时一般留出足够的壁厚裕量即可。

高温蠕变是工程中不可回避的一个问题,而多数设计规范都给出了设计准则,即在材料工作在蠕变温度环境下时,应由材料的蠕变极限或/持久极限作为强度设计参数。目前的多数设计规范中,都仅仅给出了相对蠕变量的限制,而忽略了绝对蠕变量

的限制。事实上,绝对蠕变量不但会影响到管道结构的设计,还会影响到管道的实际寿命,它是在役管道寿命评估的主要判据之一。我国的电力设计规范给出了绝对蠕变量的限制要求。

每一次的热循环都会在管道中产生一个温度梯度和应力梯度,当管道比较厚时,这样的应力梯度会很大以致使材料进入疲劳循环。与机械疲劳循环一样,也会成为材料失效的因素。无论是热疲劳还是机械疲劳,它们的出现会使铬钼合金钢的弱点如低韧性、高的缺口敏感性等表现的更加突出,因此一旦有热疲劳或机械疲劳的工况出现,更应注意减少诸如加工缺陷之类的影响。热疲劳设计也应遵循机械疲劳设计的准则。

在高温的作用下,金属原子获得自由能而变得活跃起来,从而会引发一系列的冶金不稳定性,如碳的迁移、其它微量因素迁移及化合、某些金属相的沉淀、金属组织的转变等,这样的变化都会在某种程度上改变材料的性能,如强度、韧性和耐蚀性。关于这些变化的机理和对金属材料影响的评定多数还在探讨之中,没能形成设计准则,故工程中还提不出有效的防止措施。

高速流动的高温介质会引起材料的冲刷和磨损,从而加剧材料的失效,如高压蒸汽管道。对付这类问题,一般不是从选材上考虑,而是从管道的结构上考虑,即在管道布置中,尽量减缓介质流动的急剧方向改变,如采用大曲率半径的弯管,可减少冲刷和磨损的影响。

间歇操作对管道的影响主要是材料的疲劳,尤其是对于高温管道,其它因素和疲劳的交互作用,使得材料更容易失效。因此,一些低循环疲劳工况,对于其它塑性较好的材料可能不是重要问题,而对于采用合金钢的高温、高压管道,则有必要给予足够重视。此时应充分考虑进入疲劳的影响。

参考文献

- [1] 美国金属协会. 金属手册,第十卷,失效分析与预防[M]. 机械工业出版社,1986
- [2] 李荣锋. 低合金 Cr-Mo 钢及其失效研究进展[J]. 网络杂志, 2004
- [3] 岳进才. 中石化压力管道材料培训教材[Z]. 内部资料,2002