

高温服役对 HP40Nb 炉管焊接接头组织及性能的影响

李松林¹, 曹遯炜², 韩志远², 程方杰^{1,3}

(1. 天津大学材料科学与工程学院, 天津 300350)

(2. 中国特种设备检测研究院, 北京 100029)

(3. 天津市现代连接技术重点实验室, 天津 300350)

摘要: 以一段服役 7 年左右的 HP40Nb 制氢转化炉管为对象, 研究了高温服役过程对其焊接接头微观组织及力学性能的影响。观察分析了不同区域显微组织的特征和析出相的形态及分布情况, 并测定了各区域的硬度、强度和冲击韧性等性能参数。结果表明: HP40Nb 炉管焊接接头的熔敷金属中只有少量碳化物析出, 而在母材中有大量的碳化物析出并聚集在奥氏体晶界上形成网链状; 接头的抗拉强度只有少量下降, 但其延伸率和冲击韧性均发生严重下降。

关键词: HP40Nb; 焊接接头; 高温服役; 微观组织; 力学性能

中图分类号: TG407 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2020)02-0133-05

Effect of High Temperature Service on Microstructure and Properties of HP40Nb Furnace Tube Joint

LI Songlin¹, CAO Luowei², HAN Zhiyuan², CHENG Fangjie^{1,3}

(1. School of Materials Science and Engineering, Tianjin University, Tianjin 300350, China)

(2. China Special Equipment Inspection and Research Institute, Beijing 100029, China)

(3. Tianjin Key Laboratory of Advanced Joining Technology, Tianjin 300350, China)

Abstract: In this paper, the effects of high temperature service process on the microstructure and mechanical properties of welded joints were studied in a section of HP40Nb hydrogen reformer tubes that have been in service for about 7 years. The characteristics of microstructure and the morphology and distribution of precipitated phases in different regions were observed and analyzed. The properties such as hardness, strength and impact toughness of each region were determined. The results showed that only a small amount of carbides were precipitated out from the deposited metal, lots of carbides were precipitated in the base metal and aggregated on the austenite grain boundary to form a network chain; the tensile strength of the joints only declined a little, but its elongation and impact toughness had been seriously reduced.

Key words: HP40Nb; welded joints; high temperature service; microstructure; mechanical properties

1 前言

随着国家环保要求的不断提高, 制氢工艺被广泛运用于石化行业中。石化行业制氢装置主要是用轻质烃类在高温、高压和催化条件下与水蒸气发生反应, 最终生成 H₂ 和 CO₂ 的生产装置。制氢转化炉是制氢装置的核心

设备, 而炉管则是这些设备的核心^[1]。通常制氢转化炉炉管的工作压力为 0.5~4.0 MPa, 工作温度会达到 850~1000 ℃, 设计使用寿命 10 年, 严苛的服役环境要求炉管材料具有良好的高温性能。奥氏体耐热钢在石化工业领域的使用与发展对推动行业进步有着巨大作用^[2]。目前应用广泛的 HP40Nb 钢炉管为离心铸造奥氏体耐热钢, 其在高温高压的服役环境下组织和性能会逐渐劣化, 劣化达到一定程度后最终会导致炉管失效。孙长海等^[3]对发生破裂的 HP40Nb 钢制氢转化炉炉管断口附近区域进行失效分析, 认为是超温导致了炉管蠕变失效; 姜勇等^[4]对服役 10 000 h 的 HP-Nb 制氢转化炉炉管不同管段的损伤情况及剩余寿命进行了研究, 认为炉管不同位置

收稿日期: 2019-05-08 修回日期: 2019-05-18

基金项目: 国家重点研发计划项目(2017YFF0210401)

第一作者: 李松林, 男, 1995 年生, 硕士研究生

通讯作者: 程方杰, 男, 1971 年生, 教授, 博士生导师,

Email: chfj@tju.edu.cn

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.201905005

的损伤情况差异明显，只需更换损伤较严重的中下段管段即可实现快速维修。诸多学者在高温服役炉管的失效机理及剩余寿命预测方面进行了大量研究并取得了显著成果。然而，由于制氢转化炉炉管一般由数段管段通过 TIG 焊手工填丝的方法连接而成，存在较多的焊接接头，关于高温服役对焊接接头的影响方面，相关报道还很少。本文以一段正常服役了 7 年左右的 HP40Nb 炉管的焊接接头为研究对象，对其不同区域的组织与性能进行了测试与分析研究。

2 试 验

试验材料为某石化企业检修期间更换的一段 800 ~ 900 ℃ 工况温度下服役 7 年左右的 $\Phi 139\text{ mm}\times 15\text{ mm}$ 离心铸造 HP40Nb 炉管，其铸态化学成分和力学性能见表 1 和表 2。从环焊缝位置取金相试样，对金相试样进行研磨抛光后，使用 Glyceregia 试剂进行腐蚀，采用金相显微镜 (OLYMPUS GX51)、扫描电子显微镜 (JEOL-7800) 对焊接接头微观组织及析出相的形态和分布进行观察。从炉管环焊缝焊接接头及母材区分别切取如图 1 所示的拉伸试样，在万能试验机 (MTS E45. 105) 上进行常温拉伸试验，其中接头拉伸试样的焊缝区位于试样平行段中部。采用维氏硬度仪 (SVD-432TS) 对炉管焊接接头进行硬度测试，具体测试位置如图 2 所示，载荷为 5 kg，加载时间为 15 s。冲击试验采用标准夏比 V 型冲击试样，利用冲击能量为 300 J 的摆锤冲击试验机 (ZBC2752-ED) 分别进行焊缝区、母材区的冲击试验。冲击试验结束后，利用扫描电子显微镜 (SEM) 对冲击断口进行观察。

表 1 炉管材料的化学成分

Table 1 Chemical composition of the furnace tube material($\omega/\%$)

Element	C	Si	Mn	S	P	Cr	Ni	Nb	Fe
Content	0.35~0.45	<2.00	<2.00	<0.03	<0.03	24~27	32~37	0.6~1.5	Bal.

表 2 炉管材料的力学性能

Table 2 Mechanical properties of the furnace tube material

$T/(\text{℃})$	$R_{p0.2}/(\text{MPa})$	$R_m/(\text{MPa})$	$A/(\%)$
20	≥ 245	≥ 441	≥ 8

3 结果与讨论

3.1 微观组织特征分析

长期高温服役后炉管焊接接头各部位的金相组织光学显微照片如图 3 所示。在图 3a 的低倍照片中观察到焊缝区 (WZ) 与母材区 (BM) 晶粒尺寸及形态差异明显，母材区的晶粒粗大，而焊缝区晶粒较细小；热影响区

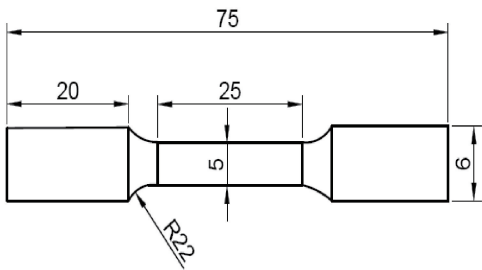


图 1 拉伸试样 (mm)
Fig. 1 Tensile specimen (mm)

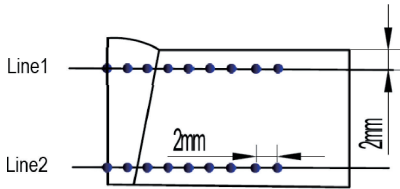


图 2 硬度测试位置示意图
Fig. 2 Diagram of hardness test position

(HAZ) 非常狭窄，而且组织特征与文献^[5]相比已发生明显变化。从图 3b 高倍金相组织照片中可以发现，母材区的析出物在晶界上呈粗大的网链状形态，而晶内析出物表现为较细小的点状或粒状，数量较多。图 3c 中靠近焊缝区的狭小区域为原焊接热影响区，因试验材料已于高温服役较长时间，此区域析出物多为分散的岛状、块状结构。图 3d 中焊缝区焊缝中心晶粒细小，析出物基本位于晶界上，表现为不连续的网链形态，与母材区存在明显差别，熔敷金属的奥氏体晶粒内几乎没有析出物出现。

由于离心铸造生产工艺引起的非平衡凝固过程，导致 HP40Nb 炉管的原始组织由单一的奥氏体组织转变为过饱和奥氏体与共晶碳化物，其中骨架状碳化物分布于晶界上，较细小的碳化物弥散分布在晶粒内^[6]。服役过程中逐渐析出的碳化物不断地聚集、粗化，形成粗大的晶界碳化物，这一点在母材区尤为明显，甚至大部分均已连接形成较长的网链状，晶内弥散析出的碳化物形成颗粒状并向晶界聚集，这些组织特征的改变会引起炉管耐蚀性能与抗蠕变性能的下降。与母材相比，焊缝区晶粒更为细小，经过同样的高温服役后，晶粒内析出物数量比母材区明显要少，说明焊缝区的组织劣化程度要低于母材本身。

相关文献指出^[7, 8]：在高温服役的过程中，一般与碳化物相关的转变有以下两种：一是发生在晶界的富铬相及富铌相的产生；二是发生在晶内的碳化物析出与长大。图 4a 是母材区背散射电子 (BSE) 成像照片，使用扫描电子显微镜配备的 EDAX 能谱仪对焊接接头的析出相成分进行分析，结果如表 3 所示。可以看出该区域存在

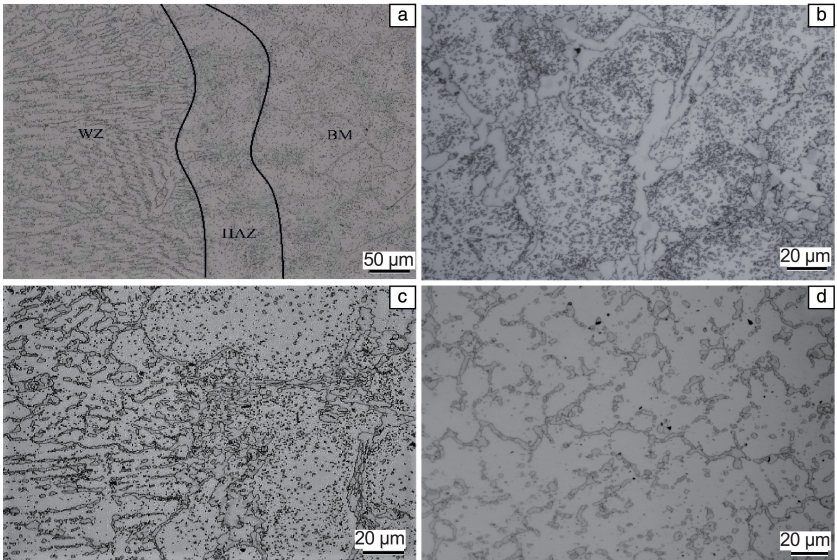


图 3 炉管焊接接头微观组织(OM)照片：(a)焊接接头，(b)母材，(c)热影响区，(d)焊缝中心

Fig. 3 Optical microstructure of furnace tube welded joints: (a) welded joints, (b) base metal, (c) heat affected zone, (d) weld center

两种不同的析出相，结合能谱分析结果可知，母材区 A 点位置(深颜色部分)铬元素含量极高，以富铬相 $M_{23}C_6$ 为主，晶界上形成大量的富铬碳化物会对材料的韧性产生不利影响；B 点(白亮颜色部分)镍、铌、硅含量较高，根据元素含量推测应该是在高温下由碳化铌转变析出的 G 相。与颗粒状的碳化铌相比，G 相对位错的钉扎作用小，同时 G 相的出现还会降低炉管材料室温塑性和高温性能^[9]；而 C 点因为碳化物的析出与长大消耗了大量铬元素而导致铬元素含量降低，但其元素种类及含量与材料名义成分基本接近，为奥氏体基体相，与文献^[10, 11]一致。图 4b 给出了焊缝中心熔敷金属中各相的形貌和分布的 BSE 成像照片，可以发现熔敷金属中的析出物种类与母材基本一致，但尺寸和数量明显更少。

表 3 炉管焊接接头不同区域 EDS 分析结果

Table 3 EDS analysis results of different areas in the furnace tube welded joints($\omega/\%$)

Point	C	Cr	Ni	Fe	Nb	Si	Possible phase
A	5.2	79.1	5.0	10.2	0.2	0.3	$M_{23}C_6$
B	1.6	3.5	45.8	5.3	33.0	10.8	G
C	1.2	20.7	35.6	40.6	0.3	1.6	Austenite
D	5.7	80.8	5.1	8.0	0.3	0.1	$M_{23}C_6$
E	1.1	2.8	49.7	4.9	29.7	11.8	G
F	1.1	22.0	37.3	38.2	0.3	1.1	Austenite

3.2 力学性能测试

对母材试样和接头试样分别在室温下进行拉伸试验，

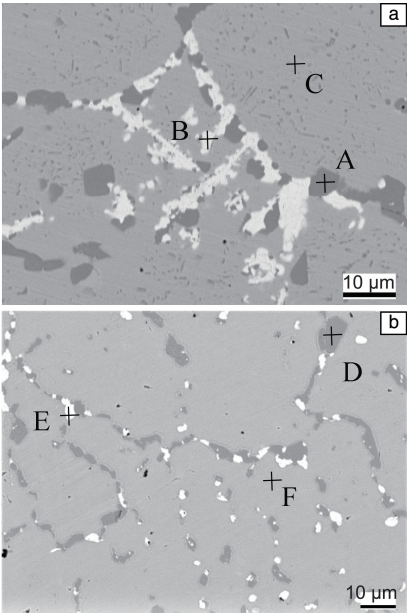


图 4 炉管焊接接头不同区域的 BSE 成像照片：(a)母材，(b)焊缝中心

Fig. 4 Image of different areas in the furnace tube welded joints (BSE): (a) base metal, (b) weld center

得到应力应变曲线如图 5。可以发现，两种试样都在很小的应变下即发生断裂，没有产生“颈缩”现象。接头试样断裂在母材部分(如图 6 所示)，根据拉伸试验结果可知，在长期高温服役发生劣化的炉管焊接接头中焊缝区强度仍高于母材区。从表 4 室温拉伸试验数据可以发现，服役后炉管焊接接头整体的抗拉强度指标较之标准值下降极少，而塑性指标下降到几乎为零，塑性的大幅降低使服役环境下炉管由脆性断裂引发失效的几率急剧上升。

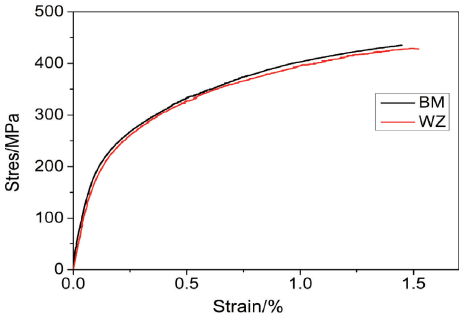


图 5 母材和接头试样室温拉伸试验应力应变曲线图
Fig. 5 Tensile test stress strain curves of BM and WZ specimen

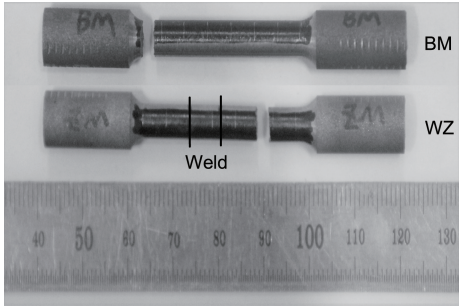


图 6 焊接接头拉伸试样断裂位置
Fig. 6 Fracture position of tensile specimen of welded joint

表 4 室温拉伸试验结果

Table 4 Tensile test results at room temperature			
Specimen	$R_{p0.2}/\text{MPa}$	R_m/MPa	$A/\%$
BM	287	435	1
WZ	285	429	1

对炉管焊接接头的硬度测试得到的硬度分布曲线如图 7，测试位置从焊缝中心依次经过焊缝熔敷金属、热影响区、母材区，硬度值总体呈下降趋势，但整体波动范围在30 HV 左右，并未出现明显的软化或硬化现象。焊缝区硬度平均值在环焊缝焊接接头中最高，虽然焊缝区在高温服役过程中同样会不可避免地发生材质劣化，然而此区域的细小晶粒并没有提供给碳化物很多聚集长大的空间，因此其硬度仍高于母材区。母材区的平均硬度(183 HV)较之新炉管材料硬度(220~250 HV)^[12]有明显下降，文献^[12]表明，HP40 材料的硬度值与晶内二次碳化物的平均半径之间存在着线性关系，碳化物越粗化，则其弥散强化作用越弱，材料硬度越低。

经过 7 年左右的高温服役后，HP40Nb 钢炉管材料的韧性已经发生严重劣化，不同试样(热影响区范围狭小，未能取样测试)的冲击吸收功如表 5，焊缝区及母材区的冲击吸收功均极低，与相关研究^[13]一致，说明在冲击试验过程中，裂纹的形成与扩展仅仅消耗了极少的能量，

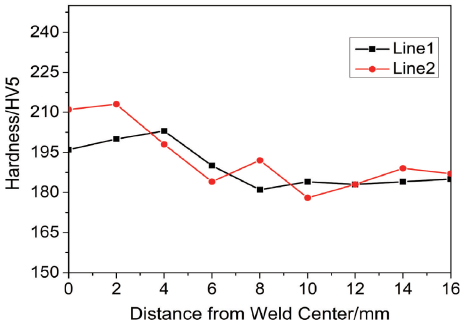


图 7 炉管焊接接头的硬度分布曲线，取样位置 Line1 和 Line2 如图 2
Fig. 7 Hardness distribution curve of the welded joint in fig. 2

基本没有明显的变形即发生断裂。观察断口的微观形貌(图 8)，冲击断口呈现脆性断裂特征，焊缝区的断口可以清晰看到柱状晶结构，断裂沿柱状晶间的薄弱位置发生；母材区由于碳化物的大量析出带来的晶界弱化作用，最终也发生沿晶断裂。

表 5 冲击韧性试验结果

Table 5 Impact toughness test results	
Specimen	A_{kv}/J
WZ	4.35(4.09,4.51,4.44)
BM	1.91(1.76,2.24,1.72)

对冲击断口析出相成分进行分析，结果如表 6 所示。母材冲击试样在断裂发生部位的边缘位置(H 点)铬元素含量极高，而断裂发生部位的底部(I 点)虽然同样发生铬元素的富集，但成分变化程度较小；焊缝区高温服役后的冲击断裂也发生在铬元素含量增加的位置(G 点)。

结合断口形貌和能谱结果可以发现，高温服役劣化炉管焊接接头发生断裂的晶界处均有不同程度的铬元素富集，表明晶界处生成了富铬相。而断裂发生在晶界的原因是：在服役过程中高温引起过饱和的碳元素从基体中析出与铬元素结合，生成的碳化物在晶界析出，这些碳化物使晶界粗化，材料变脆^[14]。

表 6 冲击断口 EDS 分析结果

Table 6 EDS analysis results of impact fracture ($\omega/\%$)						
Point	C	Cr	Ni	Fe	Nb	Si
G	5.1	43.2	22.0	26.6	1.6	1.5
H	5.5	79.3	5.2	8.1	0.7	1.2
I	10.0	37.5	17.0	11.1	9.9	4.9

4 结 论

通过高温服役后 HP40Nb 炉管的焊接接头组织与性能的试验研究结果，可知焊缝区熔敷金属的组织劣化与性能降低在焊接接头中处于较低水平，主要结论如下：

(1) 制氢转化炉炉管 HP40Nb 钢焊接接头在高温环境

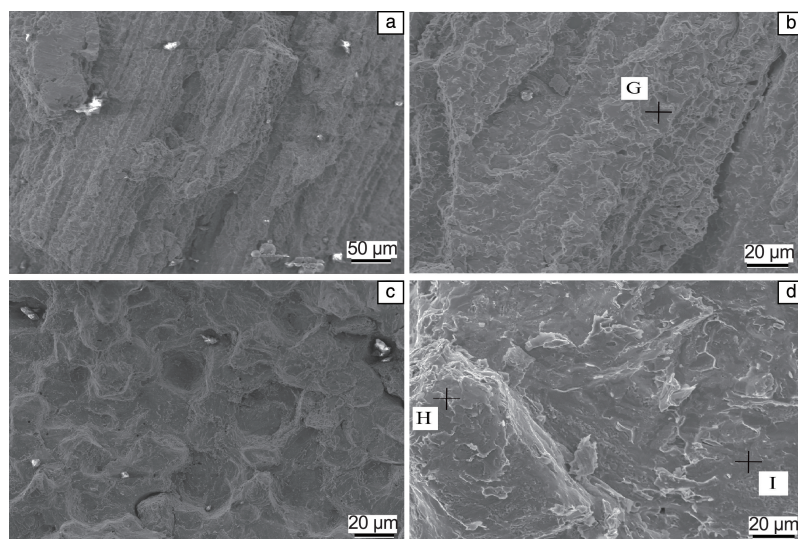


图 8 冲击试样断口形貌 SEM 照片：(a, b) 焊缝冲击试样断口；(c, d) 母材冲击试样断口

Fig. 8 SEM images of the fracture morphology of impact specimen: (a, b) weld impact specimen, (c, d) base metal impact specimen

下经过较长时间服役后出现大量析出相，析出物以富铬相及 G 相为主，其形态及分布情况如下：母材区晶界析出物呈现粗大网链状形态，晶内粒状碳化物数量巨大且向晶界聚集，劣化程度较高；焊缝区晶界析出物基本为不连续的网链状，且尺寸较小，奥氏体晶内基本没有析出物，劣化程度低。

(2) 碳化物的大量析出使 HP40Nb 炉管焊接接头材质发生脆化，延伸率降低至 1%，塑性基本丧失；抗拉强度仅比标准值略低，可以认为高温服役对强度影响较小，材料强度仍满足使用要求；韧性指标下降至极低水平，难以承受冲击载荷作用。

(3) 处于此状态的炉管仍可服役一段时间，但在日常操作中需要加强实时在线监测。

参考文献 References

- [1] 刘强庆. 高温服役条件对炉管材料断裂韧性的影响[D]. 武汉：武汉工程大学，2016：2.
LIU Q Q. Influence of High Temperature Service Conditions on the Fracture Toughness of Furnace Tube Material[D]. Wuhan: Wuhan Institute of Technology, 2016: 2.
- [2] 徐向棋，吕昭平. 中国材料进展[J]，2011，30(12)：1-5+33.
XU X Q, LV Z P. Materials China[J], 2011, 30(12): 1-5+33.
- [3] 孙长海，郭林海，马海涛，等. 化工学报[J]，2013，64(S1)：159-164.
SUN C H, GUO L H, MA H T, et al. CIESC Journal[J], 2013, 64(S1): 159-164.
- [4] 姜勇，巩建鸣，涂善东. 炼油技术与工程[J]，2008(5)：31-35.
JIANG Y, GONG J M, TU S D. Petroleum Refinery Engineering[J], 2008(5): 31-35.
- [5] DE ALMEIDAA L H, RIBEIRO A F, LE MAY I. Materials Character-

ization[J], 2003, 49: 219-229.

- [6] 穆龙. 已服役 Manaurite900 制氢炉管焊接性的研究[D]. 兰州：兰州理工大学，2009：25-26.
MU L. The Welding of Manaurite900 High-Tempeture Alloy Tube after Service[D]. Lanzhou: Lanzhou University of Technology, 2009: 25-26.
- [7] 樊钊，徐伟，陈伟民. 机械工程材料[J]，2017，41(6)：49-54.
FAN Z, XU W, CHEN W M. Materials for Mechanical Engineering [J], 2017, 41(6): 49-54.
- [8] 王毓，刘江南，要玉宏. 热加工工艺[J]，2018，47(24)：163-166+171.
WANG Y, LIU J N, YAO Y H. Hot Working Technology[J], 2018, 47(24): 163-166+171.
- [9] LIU C J, CHEN X D, CHEN T, et al. Procedia Engineering [J], 2015, 130: 693-700.
- [10] 湛小琳，刘志勇，杜翠微，等. 腐蚀科学与防护技术[J]，2012，24(6)：498-502.
ZHAN X L, LIU Z Y, DU C W, et al. Corrosion Science and Protection Technology[J], 2012, 24(6): 498-502.
- [11] 李毅，何永光，刘望平，等. 压力容器[J]，2016，33(4)：46-51+58.
LI Y, HE Y G, LIU W P, et al. Pressure Vessel Technology [J], 2016, 33(4): 46-51+58.
- [12] 温建萍，康志强，顾大群. 南京航空航天大学学报[J]，2005(5)：610-620.
WEN J P, KANG Z Q, GU D Q. Journal of Nanjing University of Aeronautics & Astronautics[J], 2005(5): 610-620.
- [13] MOSTAFAEI M, SHAMANIAN M, PURMOHAMAD H, et al. Journal of Materials Engineering and Performance[J], 2016, 25(4): 1291-1303.
- [14] WANG W Z, XUAN F Z, WANG Z D, et al. Materials and Design [J], 2011, 32: 4010-4016.

碳基材料吸波性能研究进展

黄巨龙, 周 亮, 陈 萌, 梁梦妍

(长安大学材料科学与工程学院, 陕西 西安 710061)

摘 要: 随着雷达探测技术的迅猛发展和电磁波辐射污染的日益加剧, 新型吸波材料的研究和开发成为各国研究的热点。单一吸收剂存在吸波频带窄和吸收强度低等缺点, 无法满足新型吸波材料频带宽、厚度薄、质量轻、吸收强的要求。碳材料具有密度低和吸波性能好等优点, 通过与其他吸收剂的双组分、多组分复合, 或对复合材料的微观结构进行设计, 碳系复合材料表现出优异的吸波性能。简要介绍了吸波材料的工作机理, 然后分别从炭黑、碳纤维、碳纳米管、石墨烯和其他碳系材料等 5 个方面综述了碳系材料在电磁波吸收中的应用和发展, 归纳了碳系材料吸波性能的最新研究进展, 最后提出了当前研究中存在的不足并明确了研究方向。

关键词: 吸波机理; 碳材料; 电磁波; 复合材料; 吸波性能

中图分类号: TB34 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2020)02-0138-08

Research Progress on Electromagnetic Wave Absorption Properties of Carbon Materials

HUANG Julong, ZHOU Liang, CHEN Meng, LIANG Mengyan
(School of Materials Science and Engineering, Chang'an University, Xi'an 710061, China)

Abstract: With the rapid development of radar detection technology and increasing impact of electromagnetic radiation pollution, the research and development of new microwave absorption materials have become the hotspot in each country. A single absorbent has the disadvantages of narrow absorption bandwidth and weak absorption intensity, which cannot meet the requirements of wide bandwidth, thin thickness, light weight and strong absorption of the new microwave absorption materials. Carbon materials have the advantages of light weight and excellent microwave absorption properties. Carbon composites exhibit excellent microwave absorption properties by virtue of two-component, multi-component composites with other absorbent components, or the structure design of composites. In this paper, the application and development of carbon materials in microwave absorption field are reviewed from five aspects: carbon black, carbon fiber, carbon nanotube, graphene and other carbon materials. The recent research progress of the electromagnetic wave absorption properties of carbon materials was summarized and analyzed, and the shortcomings of the current research and the direction of further research were put forward.

Key words: electromagnetic wave absorption mechanism; carbon materials; electromagnetic wave; composites; electromagnetic wave absorption properties

1 前 言

随着无线电和雷达系统的应用与发展, 电磁波辐射问题日趋严重。为了解决电磁波污染, 电磁波吸收材料的研究引起了人们的重视。吸波材料是指对入射电磁波实现有效吸收, 将电磁能转换为热能或其他形式能量消

散的功能性材料。吸波材料按照损耗机理主要分为磁损耗、介电损耗和电导损耗 3 类, 磁损耗材料, 如 Fe, Co, Ni 或它们的氧化物, 可以使电磁波有效进入, 避免高频下的趋肤效应, 以磁滞损耗、剩余损耗和涡流损耗吸收电磁波; 介电损耗材料, 如 ZnO、BaTiO₃, 具有介电损耗高、密度低、热稳定性和化学稳定性高的特点, 以介质的界面极化或电子极化吸收电磁波^[1]; 电导损耗吸波材料, 如碳系材料(炭黑、碳纤维、碳纳米管、石墨烯、碳球等)、导电聚合物, 具有低密度和优异的电性能, 以漏导损耗和多重散射损耗衰减电磁波。优异的吸波材料要求满足频带宽、厚度薄、质量轻、吸收强等特点, 而单一吸波材料由于吸波频带窄和吸收强度低等缺点, 因此不能满足这些要求。碳系材料由于具有轻质、高比表

收稿日期: 2018-07-04 修回日期: 2018-10-03

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51302018); 中央高校基本科研业务费资助项目(300102319309)

第一作者: 黄巨龙, 男, 1990 年生, 硕士

通讯作者: 周 亮, 男, 1983 年生, 副教授, 硕士生导师,

Email: zhouliang@chd.edu.cn

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.201807003