

4种Fe-Cr-Ni合金裂解炉管1075℃渗碳行为研究

陈 涛, 刘春娇, 吴志刚

(合肥通用机械研究院有限公司 国家压力容器与管道安全工程技术研究中心
中国石化炉管质量检测检验与评估中心, 安徽 合肥 230031)

摘 要: 为了分析Fe-Cr-Ni合金裂解炉管的抗渗碳性能, 采用粒径为1.5~3 mm的固体渗碳剂对2种传统合金炉管25Cr35NiNb+MA(微合金)、35Cr45NiNb+MA和2种具有延长清焦周期效果的加铝合金炉管27Cr44Ni5W3Al+MA和29Cr44Ni4Al+MA开展了1075℃条件下50~200 h的渗碳试验研究。采用直读光谱仪、扫描电镜、X射线衍射仪、维氏硬度计等对渗碳试验后炉管进行成分、组织、性能分析, 研究了渗碳动力学及组织转变规律。结果表明: 4种材料渗碳层厚度均随渗碳时间延长而增加, 1075℃、200 h渗碳试验后炉管渗碳层厚度分别约为2.0、1.8、1.0和0.7 mm, 平均渗碳速度分别约为0.01、0.009、0.005和0.0035 mm/h, 2种加铝合金炉管的抗渗碳性能优于传统炉管。27Cr44Ni5W3Al+MA炉管时效区组织为奥氏体+块状 $M_{23}C_6$ +鱼骨状 M_7C_3 , 碳化物中“M”含Cr、W等元素, 渗碳区块状 $M_{23}C_6$ 转变为块状 M_7C_3 和WC, 鱼骨状 M_7C_3 粗化。29Cr44Ni4Al+MA炉管时效区组织为奥氏体+块状 $M_{23}C_6$ +块状NbTiC, 碳化物中“M”主要为Cr元素, 渗碳区块状 $M_{23}C_6$ 转变为块状 M_7C_3 , NbTiC由块状转变为颗粒状。2种加铝合金炉管内壁形成了致密稳定 Al_2O_3 膜, 相比于传统炉管内壁 Cr_2O_3 膜, 能够更有效地阻挡碳原子进入基体, 提高抗渗碳性能。

关键词: 乙烯裂解炉管; 加铝合金炉管; 渗碳速度; 渗碳组织转变

中图分类号: TG132.3⁺3

文献标识码:

文章编号: 1002-185X(2025)04-1034-10

1 引言

在服役过程中, 裂解反应副产物焦炭通常会在炉管内壁沉积附着结焦。由于结焦层为热的不良导体, 致使热阻增加, 管内传热系数降低, 炉管壁温升高。一般管壁温度由900℃左右逐渐上升, 当管壁温度升至1060~1080℃时, 需要进行清焦以清除内壁附着的焦块。清焦不仅会造成环境污染, 而且会导致生产中断带来经济损失^[1-3]。国内石化企业乙烯裂解炉清焦周期一般为40~80天。

随着石化装置乙烯裂解炉延长清焦周期、减少生产中断、提高生产效率和产品竞争力的迫切需求, 国内外研究热点聚焦在新型抗结焦抗渗碳炉管材料, 如Fe基耐热氧化物分散增强合金(MA956)炉管^[4]、Fe和Ni的铝化物新材料等^[5]。然而这几种新型材料尚处于试验室研发阶段, 未实现规模化工业应用。德国Schmidt-Clemens公司开发了一种新型含铝Fe-Cr-Ni基合金炉管材料Centralloy HT E, 该炉管通过在Fe-Cr-Ni合金基础上添加一定量的Al元素, 提高炉管抗氧化性及抗渗碳性, 并显著降低炉管结焦速率^[6]。Centralloy HT E合金炉管成

功获得工业应用, 清焦周期不稳定, 一般为20~200天, 1100℃、17 MPa条件下高温持久断裂时间为20~30 h, 与传统25Cr35NiNb+MA(微合金)和35Cr45NiNb+MA炉管1100℃、16/17 MPa条件下高温持久断裂时间130~180 h相比, 有一定差距。

国内学者研制了27Cr44Ni5W3Al+MA合金乙烯裂解炉管^[7-8], 该合金在Fe-Ni-Cr基础上添加了3wt%~5wt% Al元素, 抗结焦抗渗碳性能较传统耐热合金显著提升, 同时为了提高加铝炉管的抗高温蠕变性能, 添加了约5wt%的W元素^[9]。该炉管材料已在中石油独山子石化、辽阳石化、万华化学等石化企业应用。

乙烯裂解炉管在高温(最高1060~1080℃)、渗碳环境中服役, 因此炉管材料的抗渗碳性能是其重要服役性能之一。国内外学者针对目前广泛使用的25Cr35NiNb+MA和35Cr45NiNb+MA炉管材料渗碳规律开展了大量研究^[10-14]。原始铸态25Cr35NiNb+MA和35Cr45NiNb+MA合金炉管的显微组织为奥氏体和晶界骨架状碳化物, 碳化物通常为 M_7C_3 和NbC。在高温服役过程中, 原始的碳化物逐渐转变为 $M_{23}C_6$, 同时晶内析出二次碳化物, NbC向G相($Ni_{16}Nb_6Si_7$)转变^[15-16]。随着渗碳过程的

收稿日期: 2024-04-01

基金项目: 安徽省重点研发计划(202104a05020023); 中国石油化工股份有限公司科技开发项目(36600000-23-ZC0607)

作者简介: 陈 涛, 男, 1976年生, 博士, 教授级高工, 合肥通用机械研究院有限公司, 安徽 合肥 230031, 电话: 0551-65335473, E-mail: chentao@hgmri.com

进行, $M_{23}C_6$ 型碳化物发生粗化并逐渐转化为具有高层错结构的 M_7C_3 型碳化物^[17-18]。G相逐渐转变为颗粒状NbC,分布在 M_7C_3 中心。

本工作针对传统耐热合金炉管 25Cr35NiNb+MA、35Cr45NiNb+MA 以及加铝炉管 27Cr44Ni5W3Al+MA、29Cr44Ni4Al+MA, 通过 1075℃、200 h 渗碳试验, 对比分析传统炉管和加铝炉管的渗碳规律及抗渗碳性能。

2 实验

实验所用材料为4种离心铸造炉管, 其主要化学成分见表1。

取长约150 mm的炉管样件, 向样件中注满粒径1.5~3 mm的固体渗碳剂, 采用KSL-1200X-5L箱式电阻炉对炉管样件进行模拟渗碳试验, 试验温度为1075℃、试验时间分别为50、100、150、200 h。

依据 Nace TM 0498-2014《Standard test method evaluation of the carburization of alloy tubes used for ethylene manufacture》, 采用600#的金相砂纸对试样横截

面磨制完成后进行抛光, 配置20wt%硝酸和4wt%氢氟酸混合溶液, 将试样放入混合溶液, 观察面朝上, 酸蚀时间为2 h, 观察试样横截面不同位置渗碳层厚度。

采用D8 Advance型X射线衍射仪分别对原始铸态炉管样件及渗碳试验后炉管样件渗碳区域、非渗碳区域的组织构成进行分析, Cu K α 射线, 管电压40 kV, 管电流40 mA, 扫描范围 $2\theta=20^{\circ}\sim80^{\circ}$, 扫描速率 $3^{\circ}/\text{min}$ 。

在炉管样件上取全壁厚金相块, 金相块经600#、1000#及2000#的金相砂纸磨制后抛光, 再经10wt%的草酸溶液电解侵蚀, 电压2~4 V, 时间5~15 s, 制成金相试样。分别采用GX53型Olympus光学金相显微镜和配有OXFORD能谱仪的ZEISS Supra 40场发射扫描电子显微镜的二次电子模式(SE)及能谱(EDS)进行低倍和高倍组织观察及成分分析。

在炉管样件上取全壁厚块状试样, 试样经镶样、粗磨、细磨、抛光后, 采用DVK-1S型维氏硬度计分别在距离炉管内表面1、2、3及4 mm的位置测试其维氏硬度值, 载荷为10 kg, 压头驻留时间15 s, 得到试样沿壁厚方向的维氏硬度分布。

表1 4种炉管材料主要化学成分
Table 1 Main chemical composition of four furnace tubes (wt%)

Sample No.	Material	C	Si	P	S	Cr	Ni	W	Nb	Al	Ti
1#	25Cr35NiNb+MA	0.470	1.69	0.013	0.0046	25.07	34.83	<0.0070	0.94	0.015	0.049
2#	35Cr45NiNb+MA	0.492	1.56	0.018	0.011	34.68	42.31	0.047	0.97	0.0033	0.030
3#	27Cr44Ni5W3Al+MA	0.389	0.133	0.022	0.0079	27.59	44.11	5.29	0.071	3.44	0.083
4#	29Cr44Ni4Al+MA	0.455	0.155	0.016	0.0063	29.53	43.95	0.064	0.88	3.80	0.053

3 结果与分析

3.1 渗碳层厚度

图1是采用低倍酸蚀方法检测的4种炉管材料1075℃、50~200 h渗碳试验后的渗碳层厚度。由图可见, 在1075℃下渗碳50~200 h时, 25Cr35NiNb+MA炉管渗碳层厚度由0.5 mm增加至2.0 mm; 35Cr45NiNb+MA炉管渗碳层厚度由0.5 mm增加至1.8 mm; 27Cr44Ni5W3Al+MA炉管渗碳层厚度由0.2 mm增加至1.0 mm; 29Cr44Ni4Al+MA炉管渗碳层厚度由0 mm增加至0.7 mm。

4种材料渗碳层厚度均随渗碳时间延长而增加, 25Cr35NiNb+MA和35Cr45NiNb+MA炉管在不同渗碳时间下的渗碳层厚度均显著高于27Cr44Ni5W3Al+MA和29Cr44Ni4Al+MA炉管。

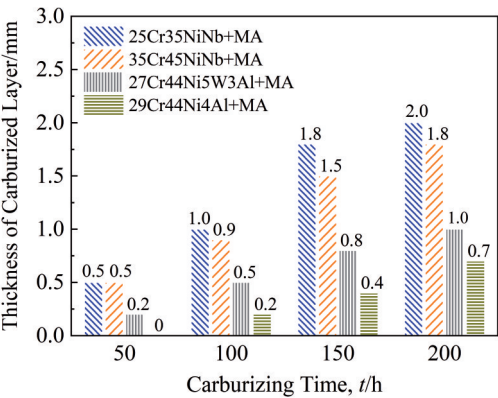


图1 4种炉管材料1075℃渗碳后的渗碳层厚度

Fig.1 Thickness of carburized layer of four kinds of furnace tubes after carburizing at 1075℃

图2给出了4种材料原始铸态和渗碳200 h后距表面1~4 mm处的维氏硬度值。由图可见,25Cr35NiNb+MA炉管原始铸态平均硬度值约为210 HV₁₀,渗碳后内壁最大维氏硬度值约为263 HV₁₀;35Cr45NiNb+MA炉管原始铸态平均硬度值约为230 HV₁₀,渗碳后内壁最大维氏硬度值约为363 HV₁₀;27Cr44Ni5W3Al+MA炉管原始铸态平均硬度值约为330 HV₁₀,渗碳后内壁最大维氏硬度值约为456 HV₁₀;29Cr44Ni4Al+MA炉管原始铸态平均硬度值约为290 HV₁₀,渗碳后内壁最大维氏硬度值约为375 HV₁₀。与原始铸态相比,渗碳试验后4种材料的维氏硬度值均显著增加。这是由于离心铸造是非平衡凝固过程,在高温条件下,原始铸态中非平衡析出的碳化物发生转变并进一步粗化,因此渗碳后炉管硬度值整体上升。

图3给出了采用扫描电镜微区EDS能谱分析方法获取的4种材料1075 ℃、200 h渗碳后基体中Cr含量变化。由图可见,Cr含量随着距内表面的距离增加而增加,25Cr35NiNb+MA合金基体中Cr含量由3wt%增加至10wt%;35Cr45NiNb+MA合金基体中Cr含量由9wt%增加至18wt%;27Cr44Ni5W3Al+MA合金基体中Cr含量由7wt%增加至14wt%;29Cr44Ni4Al+MA合金基体中Cr含量由11wt%增加至15wt%。这是由于Cr元素是强碳化

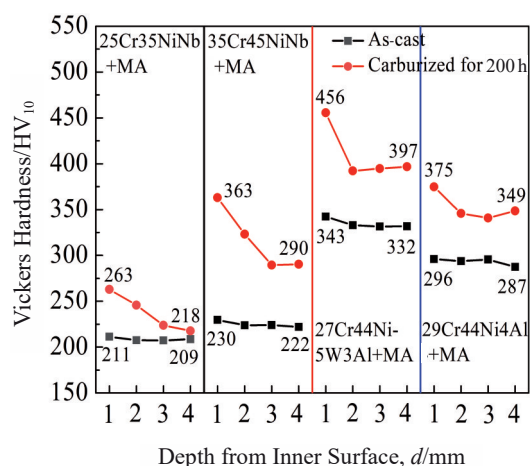


图2 4种材料原始铸态和200 h渗碳后材料维氏硬度

Fig.2 Vickers hardness of four kinds of materials in as-cast state and after carburizing for 200 h

物形成元素,内壁渗碳过程中基体中的Cr原子与扩散进来的C原子结合在晶界形成碳化物,基体中Cr元素含量降低,因此内壁渗碳导致基体中Cr含量减少。随着距内表面距离的增加,材料渗碳程度降低,基体中的Cr含量逐渐增加。

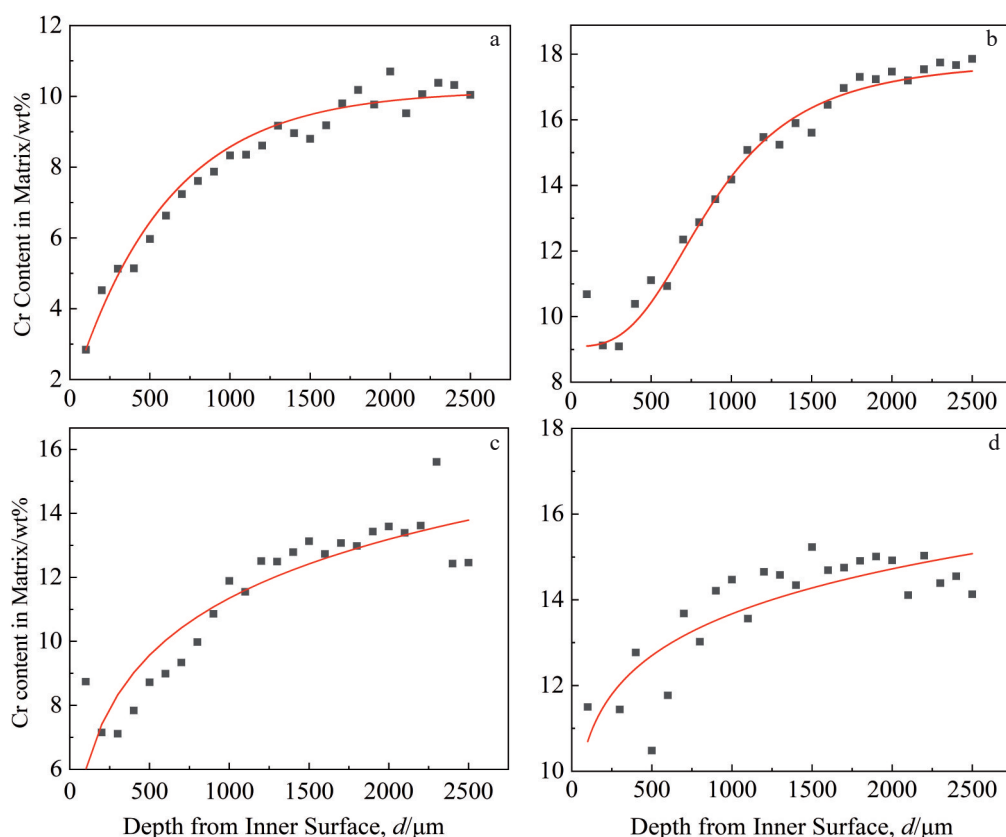


图3 4种材料1075 ℃、200 h渗碳后基体中Cr含量变化

Fig.3 Cr content in the matrix of four kinds of materials after carburizing at 1075 °C for 200 h: (a) 25Cr35NiNb+MA, (b) 35Cr45NiNb+MA, (c) 27Cr44Ni5W3Al+MA, and (d) 29Cr44Ni4Al+MA

图4给出了4种材料渗碳层厚度和渗碳时间的关系。
渗碳层厚度 ε 与渗碳时间 τ 满足以下经验公式：

$$\varepsilon^n = K\tau \tag{1}$$

式中, n 值待定; K 为常数。根据图4计算得出4种材料在1075℃下的渗碳动力学方程如下：

$$\varepsilon_{25\text{Cr}35\text{NiNb}+\text{MA}} = e^{-4.80027} \cdot \tau^{1.05114} \tag{2}$$

$$\varepsilon_{35\text{Cr}45\text{NiNb}+\text{MA}} = e^{-4.43355} \cdot \tau^{0.95234} \tag{3}$$

$$\varepsilon_{27\text{Cr}44\text{Ni}5\text{W}3\text{Al}+\text{MA}} = e^{-6.19278} \cdot \tau^{1.18162} \tag{4}$$

$$\varepsilon_{29\text{Cr}44\text{Ni}4\text{Al}+\text{MA}} = e^{-9.91391} \cdot \tau^{1.80093} \tag{5}$$

从4种材料渗碳动力学曲线可知,1075℃下25Cr35NiNb+MA合金渗碳速度最快,平均约0.01 mm/h;35Cr45NiNb+MA合金渗碳速度约0.009 mm/h;27Cr44Ni5W3Al+MA合金渗碳速度约0.005 mm/h;29Cr44Ni4Al+MA合金渗碳速度约0.0035 mm/h。

3.2 X射线衍射

图5给出了4种材料铸态、时效区和渗碳区的X射线衍射图谱。25Cr35NiNb+MA材料原始铸态和时效区奥氏体衍射晶面为(111)、(200)、(220)、(311)和(222),渗碳区(222)衍射峰消失,原始铸态碳化物主要为 M_7C_3 ,时效区和渗碳区碳化物为 M_7C_3 和 $M_{23}C_6$ 。35Cr45NiNb+MA材料原始铸态、时效区、渗碳区奥氏体衍射晶面均为(111)、(200)、(220)、(311)和(222),原始铸态碳化物主要为 M_7C_3 ,时效区碳化物为 $M_{23}C_6$,渗碳区碳化物为 M_7C_3 和 $M_{23}C_6$ 。27Cr44Ni5W3Al+MA材料原始铸态、时效区、渗碳区奥

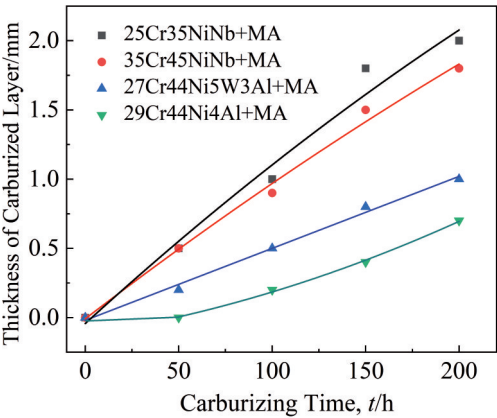


图4 1075℃渗碳时4种材料渗碳层厚度与渗碳时间的关系
Fig.4 Relationship between carburized layer thickness and carburizing time of four kinds of materials at 1075℃

氏体衍射晶面均包含(111)、(200)、(220)和(311),时效区还有(222)晶面,碳化物类型均为 M_7C_3 和 $M_{23}C_6$ 。29Cr44Ni4Al+MA组织类型与27Cr44Ni5W3Al+MA一致。

3.3 组织形貌

3.3.1 表面形貌

图6给出了4种材料1075℃、200 h渗碳后的试样表

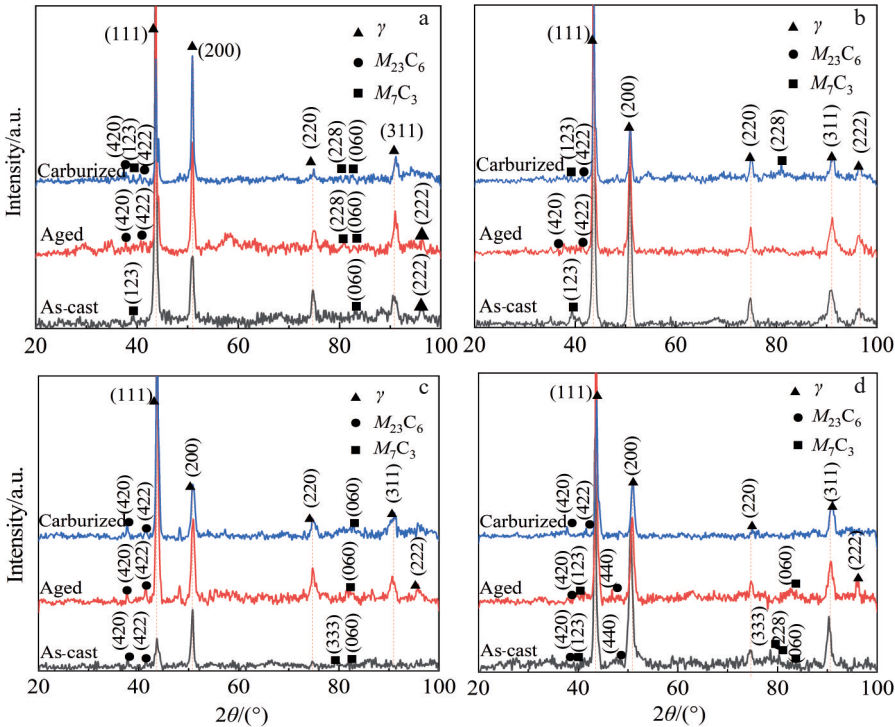


图5 4种材料铸态、时效区和渗碳区X射线衍射图谱
Fig.5 XRD patterns in the as-cast, aged and carburized regions of four kinds of materials: (a) 25Cr35NiNb+MA, (b) 35Cr45NiNb+MA, (c) 27Cr44Ni5W3Al+MA, and (d) 29Cr44Ni4Al+MA

面形貌,由图可见,25Cr35NiNb+MA 炉管表面形成的氧化铬层呈多孔状,局部有剥落;35Cr45NiNb+MA 炉管表面形成的氧化铬较粗大,局部有剥落;27Cr44Ni5W3Al+MA 和 29Cr44Ni4Al+MA 炉管表面形成了氧化铬和氧化铝层,相对均匀致密。

3.3.2 截面形貌

图 7 给出了 4 种材料 1075 °C、200 h 渗碳后不同部位组织,图 8 和表 2 给出了典型相组成的 EDS 能谱分析结果,图 9 为 4 种材料 1075 °C、200 h 渗碳后截面 EDS 线扫描谱图。由图 7 可见,25Cr35NiNb+MA 炉管时效区组织为奥氏体+块状 $M_{23}C_6$ +块状 NbTiC,渗碳区组织由轻微至严重依次为奥氏体+块状 $M_{23}C_6$ +块状 NbTiC、奥氏体+块状 M_7C_3 +颗粒状 NbTiC;35Cr45NiNb+MA 炉管时效区组织为奥氏体+块状 $M_{23}C_6$ +块状 G 相,渗碳区组织由轻微至严重依次为奥氏体+块状 M_7C_3 +块状 G 相、奥氏体+块状 M_7C_3 +颗粒状 NbC;27Cr44Ni5W3Al+MA 炉管时效区组织为奥氏体+块状 $M_{23}C_6$ +鱼骨状 M_7C_3 ,渗碳区组织由轻微至严重依次为奥氏体+块状 $M_{23}C_6$ +块状 M_7C_3 、奥氏体+块状 M_7C_3 +颗粒状 WC。29Cr44Ni4Al+MA 炉管时效区组织为奥氏体+块状 $M_{23}C_6$ +块状 NbTiC,渗碳区组织由轻微至严重依次为奥氏体+块状 $M_{23}C_6$ +颗粒状 NbTiC、奥氏体+块状 M_7C_3 +颗粒状 NbTiC。

4 讨论

4.1 不同材料渗碳过程组织转变特点

乙烯裂解炉管在高温服役过程中不可避免地会发生内壁渗碳,表 3 给出了 4 种乙烯裂解炉管材料渗碳过程的组织转变规律。乙烯裂解炉管采用离心铸造方式制造,是非平衡凝固过程,因此,4 种材质炉管原始铸态组织中碳化物均以 M_7C_3 为主,在高温时效的过程中会逐渐向平衡态的 $M_{23}C_6$ 转变,随着渗碳过程碳原子进入基体,形成富碳的环境,低碳铬比的 $M_{23}C_6$ 会向高碳铬比的 M_7C_3 转变^[10-14]。

通常,25Cr35NiNb+MA 和 35Cr45NiNb+MA 炉管渗碳过程的组织转变规律基本相同,除碳化铬以外,原始铸态组织中有 NbC 析出,在时效过程中转变为 G 相,G 相转变对材料高温性能具有显著影响。G 相与奥氏体基体之间的界面成为优先形成蠕变损伤的位置。G 相在渗碳过程中转化为颗粒状 NbC^[19]。本研究中采用的 25Cr35NiNb+MA 炉管中含 Ti 量达到 0.049wt%,因此形成了相对稳定的 NbTiC,在时效过程中未见 G 相转变,从而有提高材料抗蠕变性能的作用^[20]。25Cr35NiNb+MA 和 35Cr45NiNb+MA 炉管渗碳过程组织转变规律与文献报道的规律一致。

与传统炉管相比,2 种加铝炉管在析出相成分上有所调整,因此,组织转变规律有差异。27Cr44Ni5W3Al+MA 炉管成分特点是含有 3.44wt%Al、5.29wt%W,仅含 0.071wt%Nb。因此在 27Cr44Ni5W3Al+MA 炉管组织中观察到的 M_7C_3 碳化物中“M”含 Cr、W 等元素,且没有含铌相析出,在时效和渗碳过程中主要发生了 M_7C_3 和

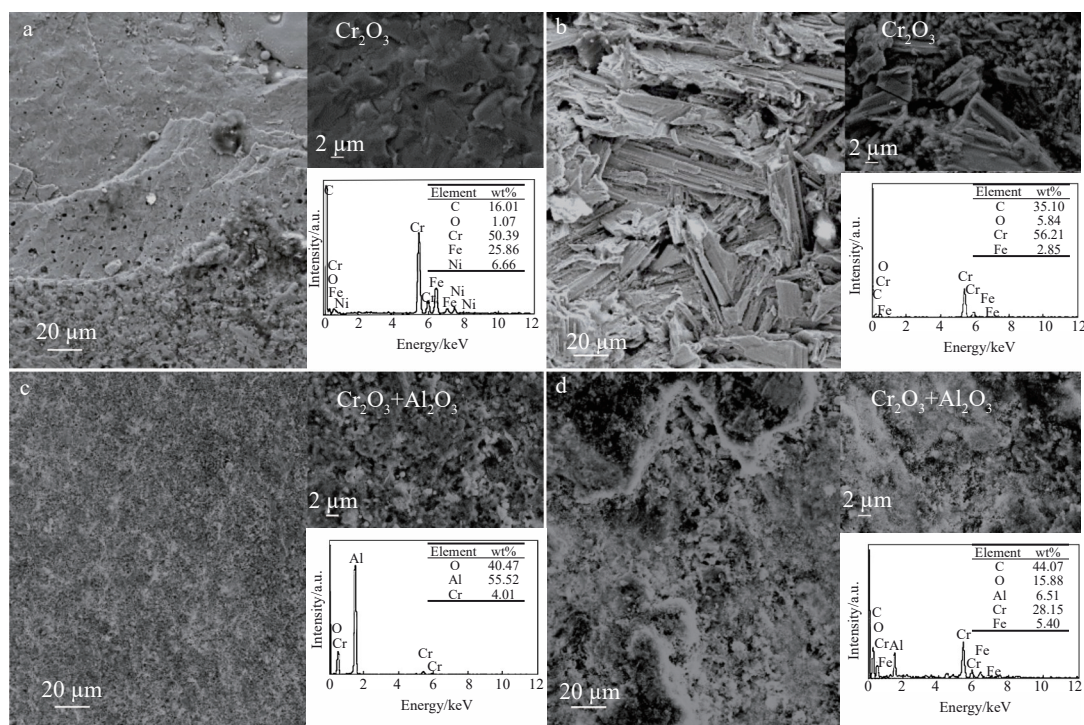


图 6 4 种材料 1075 °C、200 h 渗碳后的表面形貌

Fig.6 Surface morphologies of four kinds of materials after carburizing at 1075 °C for 200 h: (a) 25Cr35NiNb+MA, (b) 35Cr45NiNb+MA, (c) 27Cr44Ni5W3Al+MA, and (d) 29Cr44Ni4Al+MA

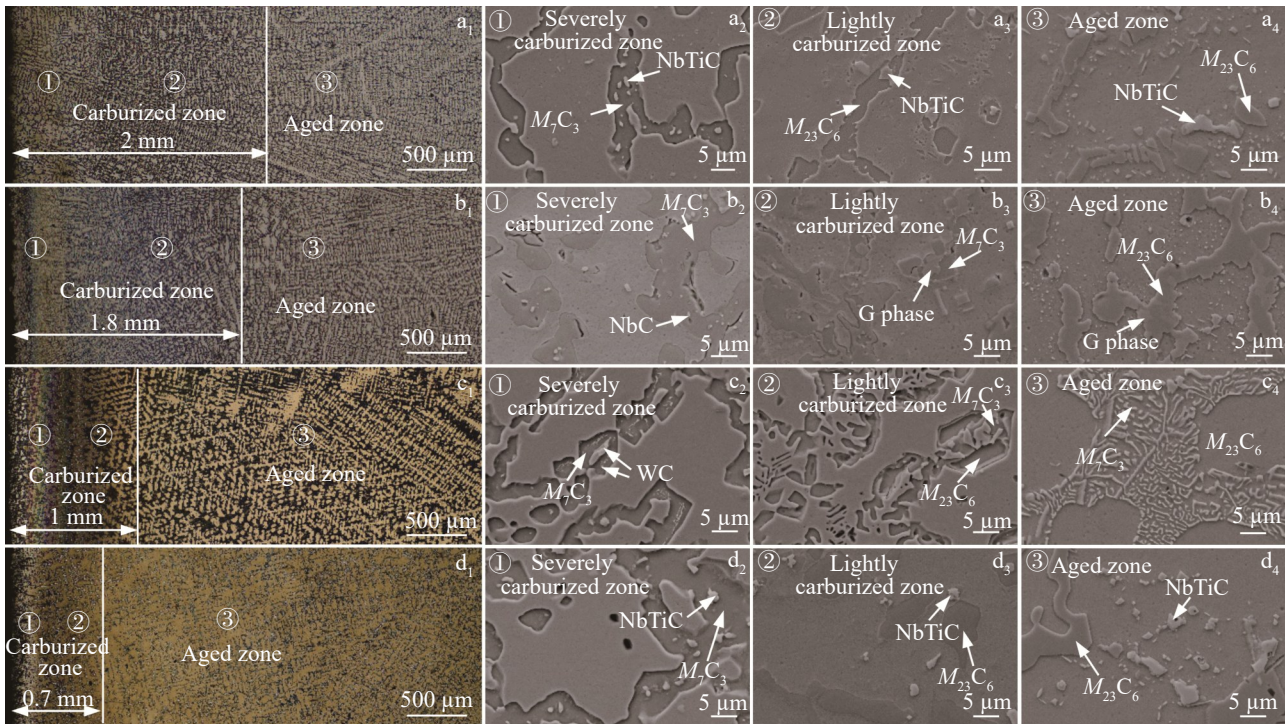


图7 4种材料 1075 ℃、200 h 渗碳后不同部位组织

Fig.7 OM (a₁–d₁) and SEM (a₂–a₄, b₂–b₄, c₂–c₄, d₂–d₄) of different parts of four kinds of materials after carburizing at 1075 ℃ for 200 h: (a₁–a₄) 25Cr35NiNb+MA, (b₁–b₄) 35Cr45NiNb+MA, (c₁–c₄) 27Cr44Ni5W3Al+MA, and (d₁–d₄) 29Cr44Ni4Al+MA

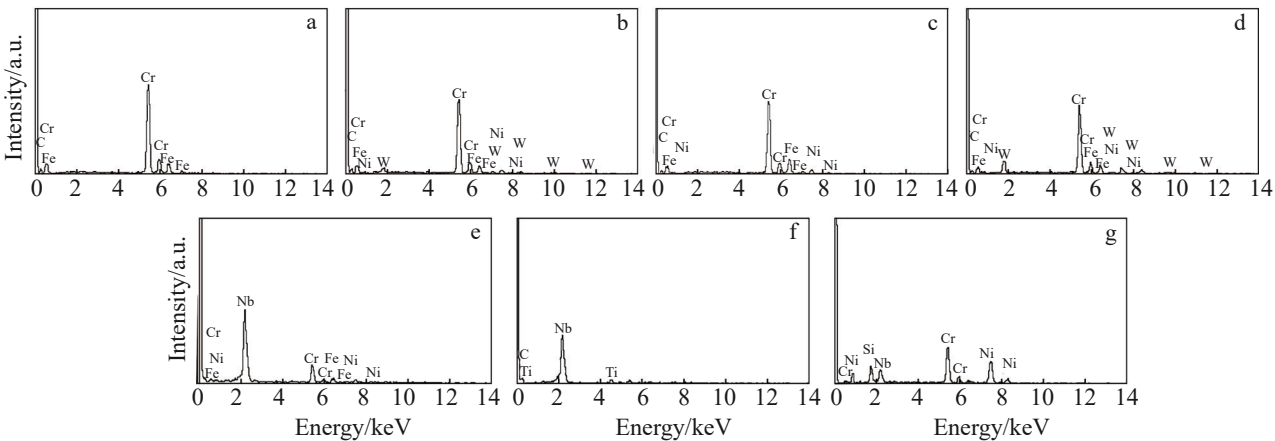


图8 图7中典型析出相的微区EDS能谱图

Fig.8 EDS spectra of typical precipitated phases: M_7C_3 (a) and $M_{23}C_6$ (c) in Fig.7a and Fig.7b, M_7C_3 (b) and $M_{23}C_6$ (d) in Fig.7c and Fig.7d, NbC (e) and G phase (g) in Fig.7b, and NbTiC in Fig.7d (f)

$M_{23}C_6$ 之间的转变。29Cr44Ni4Al+MA 炉管成分特点是含有 3.80wt% Al、0.88wt% Nb 和 0.053wt% Ti，仅含有 0.155wt% Si。因此，在 29Cr44Ni4Al+MA 炉管组织中观察到有 NbTiC 析出，但是由于 Si 含量较低，在后续高温时效过程中未发生 G 相转变。

4.2 不同材料抗渗碳性能对比

从 1075 ℃、200 h 固体渗碳试验获得的渗碳动力学

曲线上可见，在相同试验条件下 27Cr44Ni5W3Al+MA 和 29Cr44Ni4Al+MA 材质炉管的渗碳速度显著低于传统 25Cr35NiNb+MA 和 35Cr45NiNb+MA 炉管，表明这 2 种加铝炉管材料抗渗碳性能更好。

传统 25Cr35NiNb+MA 和 35Cr45NiNb+MA 炉管高温服役过程中会在内壁生成 Cr_2O_3 膜，对炉管抗结焦抗渗碳起到一定的作用，但是 Cr_2O_3 膜在 1038 ℃ 以上不稳定，

表 2 4 种材料 1075 °C、200 h 渗碳后典型部位微区 EDS 能谱分析结果

Table 2 EDS results of typical parts of four kinds of materials after carburizing at 1075 °C for 200 h (wt%)

Material	Position	Component	C	Si	Al	Cr	Fe	Ni	Nb	W	Ti
25Cr35NiNb +MA	Severely carburized zone	Matrix	-	1.77	-	11.43	38.26	46.63	-	-	-
		M_7C_3	30.78	-	-	59.42	9.80	-	-	-	-
		NbTiC	-	-	-	18.54	6.68	-	67.82	-	6.97
	Lightly carburized zone	Matrix	-	1.87	-	14.15	38.12	45.86	-	-	-
		$M_{23}C_6$	7.51	-	-	67.41	17.01	8.07	-	-	-
		NbTiC	3.56	-	-	8.02	3.25	7.01	76.00	-	2.16
	Aged zone	Matrix	-	1.78	-	16.56	37.11	44.55	-	-	-
		$M_{23}C_6$	8.75	-	-	69.42	14.34	7.50	-	-	-
		NbTiC	-	-	-	2.77	3.48	-	91.55	-	2.20
35Cr45NiNb +MA	Severely carburized zone	Matrix	-	1.70	-	11.60	21.15	65.55	-	-	-
		M_7C_3	28.64	-	-	64.59	6.78	-	-	-	-
		NbC	-	-	-	47.74	5.71	5.43	41.12	-	-
	Lightly carburized zone	Matrix	-	1.50	-	14.23	20.34	63.93	-	-	-
		M_7C_3	23.42	-	-	61.07	9.04	6.47	-	-	-
		G phase	-	7.38	-	35.59	-	43.99	13.04	-	-
	Aged zone	Matrix	-	1.49	-	18.40	20.11	57.98	-	-	-
		$M_{23}C_6$	19.05	-	-	68.01	6.73	6.21	-	-	-
		G phase	-	7.56	-	36.35	-	43.07	13.02	-	-
27Cr44Ni5W3Al +MA	Severely carburized zone	Matrix	-	-	3.42	3.94	20.32	72.32	-	-	-
		M_7C_3	31.74	-	-	53.71	7.19	4.43	-	2.93	-
		WC	36.10	-	-	16.18	5.93	15.36	-	26.43	-
	Lightly carburized zone	Matrix	-	-	3.81	6.82	20.98	68.40	-	-	-
		M_7C_3	22.45	-	-	58.88	8.64	5.32	-	4.72	-
		$M_{23}C_6$	23.58	-	-	50.70	8.76	7.07	-	9.90	-
	Aged zone	Matrix	-	-	2.45	20.18	17.43	55.49	-	4.44	-
		M_7C_3	22.26	-	-	38.01	7.29	21.58	-	10.86	-
		$M_{23}C_6$	17.94	-	-	55.39	4.56	7.17	-	14.94	-
29Cr44Ni4Al +MA	Severely carburized zone	Matrix	-	-	2.07	11.42	23.85	62.66	-	-	-
		M_7C_3	18.27	-	-	74.60	7.13	-	-	-	-
		NbTiC	11.67	-	-	7.65	-	-	77.77	-	2.91
	Lightly carburized zone	Matrix	-	-	2.48	14.53	21.05	61.94	-	-	-
		$M_{23}C_6$	12.52	-	-	72.43	8.94	6.11	-	-	-
		NbTiC	-	-	-	9.09	-	-	80.43	-	10.48
	Aged zone	Matrix	-	-	3.84	16.47	21.60	58.09	-	-	-
		$M_{23}C_6$	11.18	-	-	73.08	7.24	8.50	-	-	-
		NbTiC	-	-	-	8.82	-	-	61.20	-	29.97

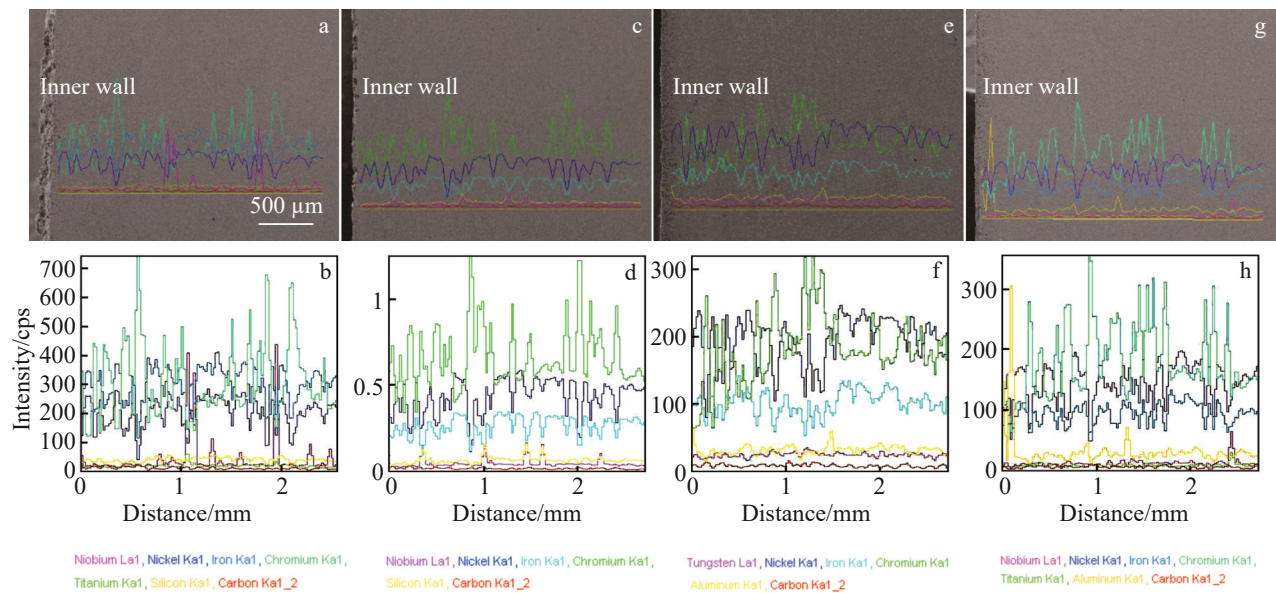


图9 4种材料1075℃、200 h渗碳后截面SEM图片和EDS线扫描谱图

Fig.9 SEM images (a, c, e, g) and EDS line scanning spectra (b, d, f, h) of the cross-section of four kinds of materials after carburizing at 1075 °C for 200 h: (a–b) 25Cr35NiNb+MA, (c–d) 35Cr45NiNb+MA, (e–f) 27Cr44Ni5W3Al+MA, and (g–h) 29Cr44Ni4Al+MA

表3 4种材料渗碳过程组织转变规律

Material	Transformation characteristics	
	As-cast microstructure transformed to aged microstructure	Aged microstructure transformed to carburized microstructure
25Cr35NiNb +MA	Skeleton M_7C_3 transformed to blocky $M_{23}C_6$ ($M_7C_3+M\rightarrow M_{23}C_6$)	Blocky $M_{23}C_6$ transformed to blocky M_7C_3 ($M_{23}C_6+C\rightarrow M_7C_3$)
	Blocky NbTiC coarsened	Blocky NbTiC transformed to granular NbTiC
35Cr45NiNb +MA	Skeleton M_7C_3 transformed to blocky $M_{23}C_6$ ($M_7C_3+M\rightarrow M_{23}C_6$)	Blocky $M_{23}C_6$ transformed to blocky M_7C_3 ($M_{23}C_6+C\rightarrow M_7C_3$)
	Blocky NbC transformed to blocky G phase ($NbC+\gamma\rightarrow Ni_{16}Nb_6Si_7$)	Blocky G phase transformed to granular NbC ($Ni_{16}Nb_6Si_7+C\rightarrow NbC+\gamma$)
27Cr44Ni5W3Al +MA	Blocky $M_{23}C_6$ external to the multiphase carbides coarsened	Blocky $M_{23}C_6$ external to the multiphase carbides transformed to blocky M_7C_3 and granular WC ($M_{23}C_6+C\rightarrow M_7C_3+WC$)
	Fishbone M_7C_3 internal to the multiphase carbides transformed to blocky $M_{23}C_6$ ($M_7C_3+M\rightarrow M_{23}C_6$)	M_7C_3 internal to the multiphase carbides coarsened
29Cr44Ni4Al +MA	Skeleton M_7C_3 transformed to blocky $M_{23}C_6$ ($M_7C_3+M\rightarrow M_{23}C_6$)	Blocky $M_{23}C_6$ transformed to blocky M_7C_3 ($M_{23}C_6+C\rightarrow M_7C_3$)
	Blocky NbTiC coarsened	Blocky NbTiC transformed to granular NbTiC

易发生开裂剥落^[21]。从表面氧化膜观察结果看，25Cr35NiNb+MA炉管表面形成的氧化铬层呈多孔状，局部有剥落；35Cr45NiNb+MA炉管表面形成的氧化铬较粗

大，与基体结合不紧密，局部有剥落。
27Cr44Ni5W3Al+MA和29Cr44Ni4Al+MA炉管均添加了铝元素。在高温服役过程中内壁形成氧化铝膜，

从表面氧化膜观察结果看,氧化铝膜较致密,未见明显脱落现象。这是由于氧化铝膜在较宽温度范围内均具有较好热动力学稳定性^[22-25],不易挥发,且与基体结合力更强,更有效地阻挡碳原子进入基体。因此,使炉管内壁形成 Al_2O_3 膜也是有效提高材料抗渗碳性能的途径之一。从试验结果看,29Cr44Ni4Al+MA 炉管 Al 含量 3.80wt% 略高于 27Cr44Ni5W3Al+MA 炉管(3.44wt%),因此其抗渗碳性能也略优。

5 结 论

1) 在 1075 °C 下渗碳 50~200 h 时,4 种炉管材料渗碳层厚度分别为 0.5~2、0.5~1.8、0.2~1 和 0~0.7 mm,均随渗碳时间延长而增加。炉管材料渗碳速度分别为 0.01、0.009、0.005 和 0.0035 mm/h,2 种加铝炉管抗渗碳性能明显优于 2 种传统炉管。

2) 与传统炉管相比,2 种加铝炉管组织转变各有特点。27Cr44Ni5W3Al+MA 炉管组织中观察到的 M_7C_3 碳化物中“M”含 Cr、W 等元素,且没有含铌相析出,在时效和渗碳过程中主要发生了 M_7C_3 和 M_{23}C_6 之间的转变。29Cr44Ni4Al+MA 炉管组织中包含 M_7C_3 和 NbTiC,在时效和渗碳过程中主要发生了 M_7C_3 和 M_{23}C_6 之间的转变。

3) 27Cr44Ni5W3Al+MA 和 29Cr44Ni4Al+MA 炉管在高温过程中内壁形成了致密稳定的 Al_2O_3 膜,相比于传统炉管内壁的 Cr_2O_3 膜,能够更有效地阻挡碳原子进入基体,其抗渗碳性能优于传统炉管。

参考文献 References

- [1] Cai H Y, Krzywicki A, Oballa M C. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*[J], 2002, 41(3): 199
- [2] Sun Xiaoru(孙孝儒), Shen Limin(沈利民). *Corrosion Science and Protection Technology*(腐蚀科学与防护技术)[J], 2017, 29(5): 575
- [3] Li Chusen(李处森), Yang Yuansheng(杨院生). *Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection*(中国腐蚀与防护学报)[J], 2004, 24(3): 188
- [4] Wang Hongxia(王红霞). *Petrochemical Technology*(石油化工)[J], 2012, 41(7): 844
- [5] Zhang Yong(张勇). *Advances in Olefins Technology*(烯烃技术进展)[M]. Beijing: China Petrochemical Press, 2008
- [6] Asteman H, Hartnagel W, Jakobi D. *Oxidation of Metals*[J], 2013, 80: 3
- [7] Wu Zhigang(吴志刚), Chen Tao(陈涛), Liu Chunjiao(刘春娇) et al. *Pressure Vessel Technology*(压力容器)[J], 2023, 40(1): 10
- [8] Liu C J, Chen T, Wu Z G et al. *Materials at High Temperatures*[J], 2023, 40(3): 241
- [9] Cheng Yuan(程远), ZhaoXinbao(赵新宝), Yue Quanzhao(岳全召) et al. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2023, 52(7): 2599
- [10] de Almeida L H, Ribeiro A F, May I L. *Materials Characterization*[J], 2003, 49(3): 219
- [11] Laigo J, Christien F, Le Gall R et al. *Materials Characterization*[J], 2008, 59(11): 1580
- [12] Lian Xiaoming(连晓明), Qian Bing(钱兵), Liu Chunjiao(刘春娇) et al. *Pressure Vessel Technology*(压力容器)[J], 2016, 33(8): 1
- [13] Chen Tao(陈涛), Chen Xuedong(陈学东), Liu Chunjiao(刘春娇) et al. *Journal of Mechanical Engineering*(机械工程学报)[J], 2018, 54(8): 109
- [14] Liu C J, Chen X D, Chen T et al. *Materials at High Temperatures*[J], 2016, 33(1): 98
- [15] Kondrat'ev S Y, Kraposhin V S, Anastasiadi G P et al. *Acta Materialia*[J], 2015, 100: 275
- [16] Sustaita-Torres I A, Haro-Rodríguez S, Guerrero-Mata M P et al. *Materials Chemistry and Physics*[J], 2012, 133(2-3): 1018
- [17] Kaya A A. *Materials Characterization*[J], 2002, 49(1): 23
- [18] Guo J F, Cao T S, Cheng C Q et al. *Engineering Failure Analysis*[J], 2020, 115: 104610
- [19] Liu C J, Chen X D, Chen T et al. *Procedia Engineering*[J], 2015, 130: 693
- [20] Chen T, Chen X D, Lian X M et al. *ASME 2016 Pressure Vessels and Piping Conference*[C]. Vancouver: Pressure Vessels and Piping Division, 2016: 63411
- [21] Zhang Yawei(张亚玮), Shen Yu(沈宇), Ju Quan(鞠泉) et al. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2023, 52(9): 3221
- [22] Wang Jian(王健), Zhang Pingxiang(张平祥), Hu Rui(胡锐) et al. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2015, 44(5): 1169
- [23] Hwang Y J, Kim K S, Na Y S et al. *Corrosion Science*[J], 2023, 219: 111231
- [24] Liu Yong(刘勇), Zhu Jingchuan(朱景川), Zhao Xiaoliang(赵晓亮) et al. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2018, 47(9): 2743
- [25] Ren Lei(任雷), Fu Guangyan(付广艳), Liu Enze(刘恩泽) et al. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2023, 52(11): 3857

Carburizing Behavior of Four Kinds of Fe-Cr-Ni Alloy Cracking Furnace Tubes at 1075 °C

Chen Tao, Liu Chunjiao, Wu Zhigang

(National Engineering & Technical Research Center on Pressure Vessels and Piping Safety, Sinopec Inspection and Assessment Center on Furnace Tube, Hefei General Machinery Research Institute Co., Ltd, Hefei 230031, China)

Abstract: To analyze the carburizing resistance of Fe-Cr-Ni alloy cracking furnace tube, solid carburizing agent with particle size of 1.5–3 mm was used to conduct carburizing test on two kinds of traditional furnace tubes (25Cr35NiNb+MA and 35Cr45NiNb+MA) as well as two kinds of aluminum-added alloy furnace tubes with prolonged coke cleaning period (27Cr44Ni5W3Al+MA and 29Cr44Ni4Al+MA). The test was carried out at 1075 °C for 50–200 h. The composition, microstructure and properties of the furnace tubes after carburizing test were analyzed by optical emission spectrometer, scanning electron microscope, X-ray diffractometer and Vickers hardness tester, and the carburizing kinetics and microstructure transformation rules were studied. The results show that the thickness of the carburized layer of four kinds of materials is increased with the prolongation of carburizing time. After carburizing at 1075 °C for 200 h, the thicknesses of the carburized layers of the furnace tubes are about 2.0, 1.8, 1.0 and 0.7 mm, and the average carburizing rates are about 0.01, 0.009, 0.005 and 0.0035 mm/h. The carburizing resistance of the two aluminum-added alloy tubes is better than that of the traditional tubes. The microstructure in the aged zone of 27Cr44Ni5W3Al+MA furnace tube is composed of austenite, blocky $M_{23}C_6$ and fishbone-like M_7C_3 . The “M” in carbides contains elements such as Cr and W. In the carburized zone, blocky $M_{23}C_6$ is transformed into blocky M_7C_3 and WC, and fishbone-like M_7C_3 coarsens. The microstructure in the aged zone of 29Cr44Ni4Al+MA furnace tube is composed of austenite, blocky $M_{23}C_6$ and NbTiC. The “M” in carbides is mainly Cr element. In carburized zone, blocky $M_{23}C_6$ is transformed into blocky M_7C_3 , and NbTiC changes from blocky to granular. The inner walls of two aluminum-added alloy furnace tubes form a dense and stable Al_2O_3 film. Compared with the Cr_2O_3 film on the inner walls of traditional furnace tubes, the Al_2O_3 film can more effectively block the penetration of carbon atoms into the substrate, thereby enhancing the anti-carburization performance.

Key words: ethylene cracking furnace tube; aluminum-alloyed furnace tube; carburizing rate; carburized microstructure transformation

Corresponding author: Chen Tao, Ph. D., Professor-Level Senior Engineer, Hefei General Machinery Research Institute Co., Ltd, Hefei 230031, P. R. China, Tel: 0086-551-65335473, E-mail: chentao@hgmri.com