

冷却器内浮头螺栓断裂原因分析

王继宏

陕西延长石油(集团)有限责任公司炼化公司, 陕西 延安 727406

[摘要] 采用力学性能分析、外观形貌观察、材质分析、化学成分分析、分析、电镜扫描分析及硬度检测分析等方法, 对某炼油厂常压装置塔顶冷却器内浮头螺栓进行了失效分析, 结果表明该螺栓的化学成分、金相组织都符合国标要求, 硬度为布氏硬度为 423—426HBW, 洛氏硬度为 42.5—43.9HRC, 其断裂原因为湿式硫化物应力腐蚀而引起的, 即“氢脆”断裂, 并提出了改进措施。

[关键词] 冷却器; 螺栓; 硫化氢; 应力腐蚀; 断裂

DOI: 10.33142/aem.v1i2.901

中图分类号: TE965;TG115.57

文献标识码: A

Analysis of the Causes of Fracture of Floating Bolts in Coolers

WANG Jihong

Refining and Chemical Company of Shaanxi Yanchang Petroleum (Group) Co., Ltd., Yan'an, Shaanxi, 727406, China

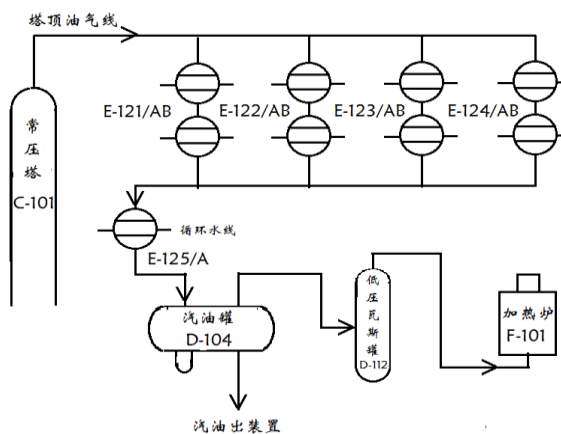
Abstract: Using mechanical properties analysis, appearance morphology observation, material analysis, chemical composition analysis, electron microscopy scanning analysis and hardness detection analysis, etc., the failure analysis of floating head bolts in the top cooler of a refinery atmospheric pressure device was carried out. The results show that the chemical composition and metallographic structure of the bolt meet the requirements of the national standard. The hardness is Brinell hardness of 423-426HBW and the Rockwell hardness is 42.5-43.9HRC. The fracture is caused by the stress corrosion of wet sulfide. That is, "hydrogen embrittlement" fracture, and propose improvement measures.

Keywords: cooler; bolt; hydrogen sulfide; stress corrosion; fracture

我公司延安炼油厂常压装置检修消缺过程中对该装置冷却器 E-121 至 E-125 共 9 台冷却器进行了检修清理。但在对常压塔顶 9 台冷却器打开检查时发现浮头螺栓有不同程度断裂。特别是 E-122/B 内浮头 28 道螺栓中有 24 道彻底断裂, E-124/B 内浮头螺栓断裂 20 道, E-121/B 内浮头螺栓断裂 13 道, E-123/B 内浮头螺栓断裂 8 道, E-121/A 内浮头螺栓断裂 3 道, 螺栓材质分别为 25Cr2MoVA 和 25Cr2Mo1VA 规格为均 M24×235。



E-122/B 冷却器内浮头照片



常压装置简易流程图

因螺栓大面积断裂, 延安炼油厂于 6 月 24 日将编号 M22*140 螺栓 1 道, 编号 M24*235 螺栓 2 道送至陕西省黑色冶金产品质量监督检验站对螺栓质量进行委托检验。我公司又于 7 月 10 日将编号 1# (断裂件 2014 年以前)、2# (断裂件 2015 年 4 月)、3# (未断件 2014 年以前)、4# (未断件 2015 年 4 月) 4 道螺栓送至兵器工业西北地区理化检测中心对螺栓质量进行委托检验。

1 螺栓断裂分析依据

分析依据一: 兵器工业西北地区理化检测中心 7 月 16 日出具的检验报告 (No. 15-7-59), 该批 2015 年断裂和未断

裂螺栓布氏硬度均在 423—426HBW 之间, 所检化学成分符合 GB/T3077-1999 中 25Cr2MoVA。
 力学性能检测结果:

兵器工业西北地区理化检测中心 西北工业集团有限公司计量理化二中心
 Ordnance Industry Northwest Testing Center Northwest Industries Group Co., Ltd. No.2 Testing Center
 西安市雁塔区唐延路122号 122 Xianfa Road 710062 Tel: 029-8222393 Fax: 029-8222328 Http:// www.biaoban.com E-mail:biaoban@163.com

检测报告

TEST REPORT

报告第 15-7-59 号 第 1 页共 14 页(共中国 10 页) 页

试样名称 Sample Name				浮头螺栓			
委托单位 Applicant		陕西延长石油(集团)炼化公司		地址 Addr		/	
送样人 Client		王波		送样日期 Consigning Date		2015年7月10日	
规格型号 Specification		/		样品状态 Sample State		试件	
材料牌号 Material		/		样品数量 Sample Quantity		4	
委托方编号 Client Sample No.		断裂件2014年以前、断裂件2015年4月、未断件2014年以前、未断件2015年4月					
检测项目 Test Item		HBW、C、S、P、Si、Cr、Mn、Mo、V、金相分析、失效分析。					
检测标准 Test Standard		GB/T231.1-2009、GB/T20123-2006、GB/T4336-2002、GB/T13298-1991、GB/T10561-2005、JB/T6842-1993、GB/T17359-1998					
分包项目 Subcontract from		/		检测日期 Test Date		2015年7月16日	
检测结果 Test Conclusion							
力学性能检测							
本室样品编号		委托编号		HBW5/750			
7-59-1	1#(断裂件2014年以前)	350	345	350			
7-59-2	2#(断裂件2015年4月)	426	429	426			
7-59-3	3#(未断件2014年以前)	354	347	350			
7-59-4	4#(未断件2015年4月)	426	429	426			
本页以下空白							
编制: [Signature]		审核: [Signature]		批准: [Signature]		日期: 15-7-16	

化学分析检测结果:

兵器工业西北地区理化检测中心
 Ordnance Industry Northwest Testing Center
 西北工业集团有限公司计量理化二中心
 Northwest Industries Group Co., Ltd. No.2 Testing Center

检测报告

Test Report

报告第 15-7-59 号 第 2 页共 14 页

检测结果 Test Conclusion							
化学分析 (单位:w%)							
本室样品编号	委托编号	C	S	P	Si	Cr	Mn
7-59-1	1#断裂件2014年以前	0.25	0.014	0.024	0.26	1.56	0.53
7-59-2	2#断裂件2015年4月	0.27	0.0077	0.023	0.21	2.14	0.59
7-59-3	3#未断件2014年以前	0.24	0.015	0.023	0.26	1.55	0.51
7-59-4	4#未断件2015年4月	0.25	0.010	0.023	0.20	2.14	0.56
本室样品编号	委托编号	Mo	V				
7-59-1	1#断裂件2014年以前	0.25	0.15				
7-59-2	2#断裂件2015年4月	1.00	0.37				
7-59-3	3#未断件2014年以前	0.25	0.15				
7-59-4	4#未断件2015年4月	0.99	0.38				
金相分析							
1. 来样情况							
所送样品为浮头螺栓四件, 其中两件为断裂件, 两件为未断件, 要求分析断裂件断裂原因。							
断裂螺栓一件为2014年以前, 编号为1#, 一件为2015年4月, 编号为2#; 未断螺栓一件为2014年以前, 编号为3#, 一件为2015年4月, 编号为4#。							




分析依据二: 陕西省黑色冶金产品质量监督检验站 7月1日出具的检验报告(No. 15060725), M24*235 螺栓洛氏硬度在 42.5—43.9HRC 之间, 所检化学成分符合《合金结构钢》GB/T3077-1999 中 25Cr2Mo1VA。

力学性能、化学分析检测结果:

检验报告

编号: 15060725 共 2 页 第 1 页




产品名称	双头螺栓							
委托单位、地址	陕西延长(集团) 有限责任公司延安炼油厂							
样品描述	M24×235 螺栓 2 支							
检测方法	GB/T 13298-1991		GB/T 4336-2002		GB/T 230.1-2009			
收样日期	2015 年 6 月 24 日			完成日期	2015 年 7 月 1 日			
检测结果与被检物品的关系				代表试样检测结果				
检测结果:								
25Cr2MoVA/35CrMoA								
	C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	V (%)
1#	0.25	0.17	0.59	0.012	0.0047	2.22	0.92	0.35
2#	0.26	0.17	0.58	0.013	0.0063	2.22	0.96	0.36
金相组织						HRC		
1#	回火索氏体+少量回火屈氏体 500× 照片 1 张 见图一					42.5	43.4	43.6
2#	回火索氏体+少量回火屈氏体 500× 照片 1 张 见图二					43.3	43.9	43.8
规范 要求	GB/T 3077-1999: C:0.22~0.29 Si:0.17~0.37 Mn:0.50~0.80 P≤0.025 S≤0.025 Cr:2.10~2.50 Mo: 0.90~1.10 V: 0.30~0.50							
结 论	所检成分符合 GB/T 3077-1999 中 25Cr2Mo1VA							
备 注	以下空白							

批准:  审核:  主检:  签发日期: 2015 年 7 月 1 日

检验报告

编号: 15060726 共 2 页 第 1 页

产品名称	双头螺栓							
委托单位、地址	陕西延长(集团) 有限责任公司延安炼油厂							
样品描述	M22×140 螺栓 1 支							
检测方法	GB/T 13298-1991		GB/T 4436-2006		GB/T 230.1-2009			
收样日期	2015 年 6 月 24 日			完成日期	2015 年 7 月 1 日			
检测结果与被检物品的关系				代表试样检测结果				
检测结果:								
25Cr2MoVA/ 35CrMoA								
	C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	V (%)
	0.28	0.28	0.56	0.014	0.0063	1.66	0.26	0.18
金相组织								
回火索氏体+少量回火屈氏体								
25Cr2MoVA	HRC							
	23.7		23.1		23.3			
规范 要求	GB/T 3077-1999: C:0.22~0.29 Si:0.17~0.37 Mn:0.40~0.70 P≤0.025 S≤0.025 Cr:1.50~1.80 Mo: 0.25~0.35 V: 0.15~0.30							
结 论	所检成分符合 GB/T 3077-1999 中 25Cr2MoVA							
备 注	以下空白							

批准:  审核:  主检:  签发日期: 2015 年 7 月 1 日

分析依据三: 陕西省黑色冶金产品质量监督检验站 7 月 1 日出具的检验报告 (No. 15060726), M22*140 螺栓洛氏硬度在 23.1—23.7HRC 之间, 所检化学成分符合《合金结构钢》GB/T3077-1999 中 25Cr2MoVA。(注: 此螺栓与断裂螺栓为不同规格)。

2 螺栓断裂原因分析

2.1 从力学性能分析

该批 2015 年断裂和未断裂螺栓布氏硬度均在 423—426HBW 之间,《紧固件机械性能螺栓、螺钉和螺柱的力学性能》GB/T3098.1-2010 中规定 8.8 级螺栓布氏硬度为 250-331HBW, 硬度高 1.29-1.69 倍, 硬度明显偏高。M24*235 螺栓洛氏硬度在 42.5--43.9HRC 之间,《紧固件机械性能螺栓、螺钉和螺柱的力学性能》GB/T3098.1-2010 中规定 8.8 级螺栓洛氏硬度为 23--34HRC, 硬度高 1.29-1.85 倍, 硬度明显偏高。M22*140 螺栓洛氏硬度在 23.1—23.7HRC 之间,《紧固件机械性能螺栓、螺钉和螺柱的力学性能》GB/T3098.1-2010 中规定 8.8 级螺栓洛氏硬度为 23--34HRC, 硬度符合标准。

表 3 《紧固件机械性能螺栓、螺钉和螺柱的力学性能》(GB/T3098.1—2010)

GB/T 3098.1—2010

表 3 (续)

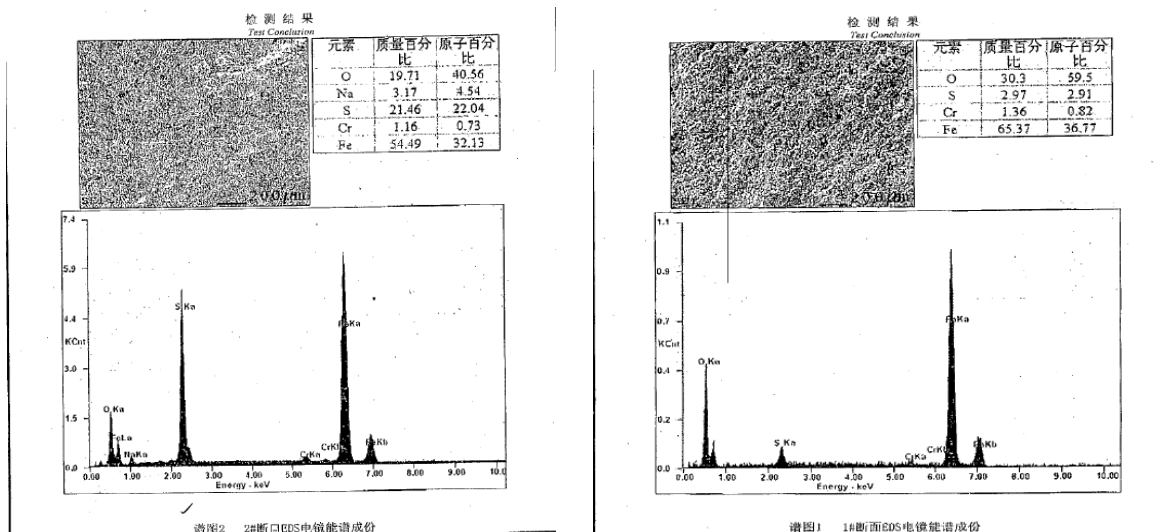
No.	机械或物理性能	性能等级	性能等级									
			4.6	4.8	5.6	5.8	6.8	8.8		9.8	10.9	12.9/ 12.9
								$d \leq 16 \text{ mm}^a$	$d > 16 \text{ mm}^b$			
5	保证应力 S_p^1/MPa	公称	225	310	280	380	440	580	600	650	830	970
	保证应力比	$S_p^1/R_{d, \text{min}}$ 或 $S_p^1/R_{m, 2, \text{max}}$ 或 $S_p^1/R_{t, \text{min}}$	0.94	0.91	0.93	0.90	0.92	0.91	0.91	0.90	0.88	0.88
6	机械加工试件的断后伸长率 $A/\%$	min	22	—	20	—	—	12	12	10	9	8
7	机械加工试件的断面收缩率 $Z/\%$	min	—				52		48	48	44	
8	紧固件实物的断后伸长率 A_1 (见附录 C)	min	—	0.24	—	0.22	0.20	—	—	—	—	—
9	头部坚固性	不得断裂或出现裂缝										
10	维氏硬度/HV, $F \geq 98 \text{ N}$	min	120	130	155	160	190	250	255	290	320	385
		max	220 ^a				250	320	335	360	380	435
11	布氏硬度/HBW, $F=30D^2$	min	114	124	147	152	181	245	250	286	316	380
		max	209 ^a				238	316	331	355	375	429
12	洛氏硬度/HRB	min	67	71	79	82	89	—				
		max	95.0 ^a				99.5	—				
12	洛氏硬度/HRC	min	—				22	23	28	32	39	
		max	—				32	34	37	39	44	
13	表面硬度/HV0.3	max	—				—		—		—	—
14	螺纹未脱碳层的高度 E/mm	min	—									$1/2H_t$
	螺纹全脱碳层的深度 G/mm	max	—									0.015
15	再回火后硬度的降低值/HV	max	20									
16	破坏扭矩 M_B/Nm	min	—									
17	吸收能量 K_{CV}^1/J	min	—	27	—	—	27	27	27	27	—	—
18	表面缺陷	GB/T 5779.1 ^a										GB/T 5779.3

- ^a 数值不适用于栓接结构。
- ^b 对栓接结构 $d \geq M12$ 。
- ^c 规定公称值, 仅为性能等级标记制度的需要, 见第 5 章。
- ^d 在不能测定下屈服强度 R_{eL} 的情况下, 允许测量规定非比例延伸 0.2% 的应力 $R_{p0.2}$ 。
- ^e 对性能等级 4.8、5.8 和 6.8 的 $R_{m, \text{min}}$ 数值尚在调查研究中。表中数值是按保证载荷比计算给出的, 而不是实测值。
- ^f 表 5 和表 7 规定了保证载荷值。
- ^g 在紧固件的末端测定硬度时, 应分别为, 250 HV、238 HB 或 HRB...99.5。
- ^h 当采用 HV0.3 测定表面硬度及芯部硬度时, 紧固件的表面硬度不应比芯部硬度高出 30 HV 单位。
- ⁱ 表面硬度不应超出 390 HV。
- ^j 表面硬度不应超出 435 HV。
- ^k 试验温度在 -20°C 下测定, 见 9.14。
- ^l 适用于 $d \geq 16 \text{ mm}$ 。
- ^m K, 数值尚在调查研究中。
- ⁿ 由供需双方协议, 可用 GB/T 5779.3 代替 GB/T 5779.1。

2.2 从扫描电镜断口分析

根据电镜能谱图来看, 2015 年断裂螺栓 S 含量为 21.46% (质量百分比), 螺栓断面结构出现侵蚀, 损坏的情况, 这样就充分的说明了工作环境具有一定的复杂性, 并且断层中没有较为严重的被拉伸的情况, 主要表现为脆性断裂的特点, 根据所含硫组分及电镜能谱图分析, 应属于硫化物应力腐蚀脆性断裂; 而 2014 年断裂螺栓 S 含量为 2.97% (质量百分比), 从断层实际情况来看, 导致这一问题的根源主要是因为受到了外界各种所用力的影响, 而出现的的断裂。

并且在断裂之后还出现了被侵蚀的问题，但是两种螺栓都是处在相同工作环境之中，往往会出现硫化物应力侵蚀的情况，但是表层的特征并不显著，需要利用专门的仪器进行检测才能发现。



2015年断裂螺栓电镜能谱图

2014年断裂螺栓电镜能谱图

2.3 从化学成分、金相分析，检测结果

2015年断裂螺栓的化学成分和金相符合《合金结构钢》GB/T3077-1999中25Cr2Mo1VA；2014年断裂螺栓的化学成分和金相符合《合金结构钢》GB/T3077-1999中25Cr2MoVA。

2.4 从机械性能分析

2015年替换螺栓的硬度超出了标准水平，这就充分的表示了在生产环节中极易发生应力集中的情况。硫化物腐蚀对物料硬度反应效率会在参数不断提升下，逐渐的加快效率。螺栓应力集中往往无法被彻底的清除，在特殊的腐蚀环境下，应力集中位置往往会出现小规模的裂缝，在受到螺栓运行的影响，裂缝会逐渐的延伸。

2.5 从断口分析

2015年更换螺栓（材质为25Cr2Mo1VA）断裂部位无明显拉伸痕迹，呈现脆性断裂特征，属于硫化物湿式环境下发生了应力腐蚀脆性断裂（湿式H₂S腐蚀环境明显浓度为≥50ppm，而E-122/B汽油中硫化氢含量为160ppm以上（见分析报告）；湿H₂S腐蚀环境明显温度为30-60℃，E-122/B介质温度为40-70℃，重合性明显）。

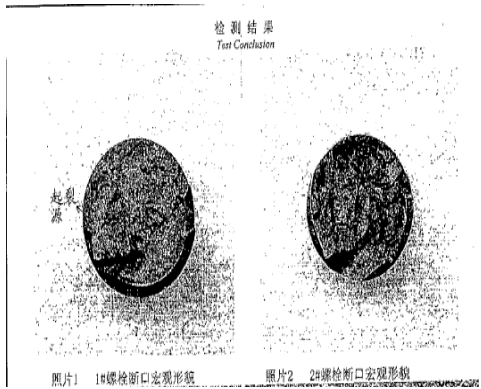
陕西延长石油（集团）有限责任公司延安炼油厂质检科
检验报告

分析日期：2015年 月 23日
检测专用章

样品名称：150万常压换热器后直汽	
项目	数据
硫化氢 (mg/L)	160
二硫化碳 (mg/L)	160
二丙硫醇 (mg/L)	44
丙硫醇 (mg/L)	16
甲乙硫醚 (mg/L)	22
噻吩 (mg/L)	68
2-甲基-1-丙硫醇 (mg/L)	36
二乙硫醚 (mg/L)	176
1-丁硫醇 (mg/L)	28
2-甲基噻吩 (mg/L)	40
3-甲基噻吩 (mg/L)	20
二乙基二硫 (mg/L)	8
苯并噻吩 (mg/L)	80
3-甲基苯并噻吩 (mg/L)	50

分析人：杜莲

班长：蔡银辉



150 万吨/年常压装置常顶冷却器后直馏汽油分析报告



螺栓断裂断面

根据 NACE 标准 RP-04-72（美国腐蚀工程协会推荐准则）和 API 标准 RP-492（美国石油学会推荐准则）等标准的规定，硫化氢介质的载荷能力务必要要控制在既定的标准范围之内，这样才能更好的规避因为硫化氢的影响而导致裂缝的问题发生，涉及到螺栓洛氏硬度以及介质温度两相参数，这两项指标都处于湿硫化氢应力腐蚀断裂的敏感范围之内。

2.6 从换热器工作介质分析

E-121 至 E-124 都是 A、B 叠加的形式完成结构的并联，A 在 B 的上面，B 在整个叠加结构的底下。这样就会导致断裂螺栓结构会处在一个特殊的环境之中，能够为后续的硫化物应力腐蚀反应提供一定的支持。

2.7 从断裂螺栓外观形貌分析

在针对断裂螺栓结构实施检核的时候，一旦发现存在裂缝的情况，在湿式 H_2S 腐蚀环境中会加剧硫化氢腐蚀速度。另外排查发现 E-124 管箱上使用的个别螺栓（与断裂螺栓材质相同，属同批螺栓）有纵向裂纹，那么螺栓的原始材料必然存在质量问题。



断螺栓其他部位发现环装裂纹



断螺栓呈现纵向裂纹



未断螺栓呈现纵向裂纹

2.8 从力学角度分析

经过对压力扳手力矩对照表进行分析我们发现, 各个等级强度的螺栓所变现出来的破坏程度是不一样的, 进而需要在工作中加以选择利用, 检修工作的开展需要借助风炮来对结构进行稳固, 并且各项操作务必要严格的遵照规范标准进行, 这样才能确保加固的效果与现实需求相一致。

2.9 从材质分析

这批螺栓物料是统一进行采购的, 依据订单中的要求, 需要对螺栓的规格以及性能进行检查, 这样才保证螺栓在利用之后能够发挥出既定的效果。在螺栓运送到施工现场的时候, 需要安排专业人员对其进行质量抽样检查, 在确保无误的前提下, 方能在工作中加以使用。如果螺栓质量存在问题, 不仅会对后续的工作造成制约, 并且会导致断裂的情况。

表 3 《合金结构钢》GB/T3077-1999

钢组	序号	牌号	试样 毛坯 尺寸 mm	热 处 理				力 学 性 能					钢材退火或高温回火供应状态布氏硬度 HB10 /3000 不大于	
				淬 火		回 火		抗拉强度 σ_b MPa	屈服点 σ_s MPa	断后伸长率 δ_5 %	断面收缩率 ψ %	冲击吸收功 A_{kv2} J		
				加热温度, C	冷却剂	加热温度	冷却剂							
				第一次 淬 火	第二次 淬 火			不 小 于						
CrMo	34	12CrMo	30	900	—	空	650	空	410	265	24	60	110	179
	35	15CrMo	30	900	—	空	650	空	440	295	22	60	94	179
	36	20CrMo	15	880	—	水、油	500	水、油	485	685	12	50	78	197
	37	30CrMo	25	880	—	水、油	540	水、油	530	785	12	50	63	229
	38	30CrMoA	15	880	—	油	540	水、油	590	735	12	50	71	229
	39	35CrMo	25	850	—	油	550	水、油	980	835	12	45	63	229
	40	42CrMo	25	850	—	油	560	水、油	1080	930	12	45	63	217
CrMoV	41	12CrMoV	30	970	—	空	750	空	440	225	22	50	78	241
	42	35CrMoV	25	900	—	油	630	水、油	1080	930	10	50	71	241
	43	12Cr1MoV	30	970	—	空	750	空	490	245	22	50	71	179
	44	25Cr2MoVA	25	900	—	油	640	空	930	785	14	55	63	241
	45	25Cr2Mo1VA	25	1040	—	空	700	空	735	590	16	50	47	241
CrMoAl	46	38CrMoAl	30	940	—	水、油	640	水、油	980	835	14	50	71	229
CrV	47	40CrV	25	880	—	油	650	水、油	385	735	10	50	71	241
	48	50CrVA	25	860	—	油	500	水、油	1280	1130	10	40	—	255
CrMn	49	15CrMn	15	880	—	油	200	水、空	785	590	12	50	47	179
	50	20CrMn	15	850	—	油	200	水、空	330	735	10	45	47	187
	51	40CrMn	25	840	—	油	550	水、油	980	835	9	45	47	229

GB/T 3077-1999

3 结论及建议

3.1 本次冷却器内浮头螺栓断裂应该是 2015 年更换螺栓 (25Cr2Mo1VA) 硬度高, 在湿式硫化氢环境下首先发生了腐蚀性应力脆性断裂, 然后在压 (拉) 力作用下使 2014 年更换的螺栓 (25Cr2MoVA) 发生断裂。

3.2 要对各类紧固件的可靠性进行研判, 选材要科学, 特别是湿式 H₂S 环境下的螺栓选材, 做到本质安全, 确保装置、设备安全平稳、长周期运行, 在此工况条件下, 建议选用硬度小于 22HRC, 塑性相对高的螺栓来提高其抵抗硫化物应力腐蚀的引起断裂的能力, 同时可通过调整工艺尽量降低 H₂S 的浓度。

[参考文献]

- [1]GB/T3077-1999. 合金结构钢[S]. 2006.
 - [2]GB/T3098. 1—2010. 紧固件机械性能螺栓、螺钉和螺柱的力学性能[S]. 2010.
 - [3]丁明生, 陆晓峰, 丁毅. 塔顶冷却器小浮头螺栓断裂失效分析[J]. 石油化工腐蚀与防护, 2006, 23(6): 44.
- 作者简介: 王继宏(1972-), 工程师。