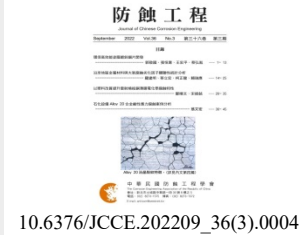




防蝕工程

期刊網址：http://www.anticorr.org.tw



石化設備 Alloy 20 合金鹼性應力腐蝕案例分析 Failure Analysis of Alloy 20 Heat Exchanger Tube Leakage Caused by Caustic Stress Corrosion Cracking

翁文宏
Wen-Hung Weng

中文摘要

某石化廠廢鹼工場 WAO 製程新品換熱器材質使用 Alloy 20 合金，操作不到 8 個月，即在雙套管之殼側多處彎頭焊道旁發生裂紋而洩漏，經由破損分析診斷，研判裂紋是由鹼性應力腐蝕(Caustic Stress Corrosion Cracking)機制所引起。裂紋主要發生在焊道旁彎管或大小管側之熱影響區，裂紋呈現沿晶及明顯分支特徵，平行及垂直焊道裂紋皆有觀察到。推斷管件(Fitting)材質之敏化程度與焊道之殘留應力是主要影響因素，另外，操作溫度可能也是另一項影響因素。

關鍵詞：WAO 製程、Alloy 20 合金、鹼性應力腐蝕、沿晶裂紋。

Abstract

Failure analysis on the heat exchanger tubes of WAO process for treating spent caustic had been carried out. The heat exchanger was vertical double-pipe type and made of Alloy 20 stainless steel. Cracks were mainly found in the HAZ area of elbow parts weld and presented branched, intergranular cracking features. According to these characteristics of cracks, it was suspected that the failure was caused by caustic stress corrosion cracking. Besides of susceptible temperature range effect, sensitization degree of the fitting part material and residual stress of welds are the major factors contributing the occurrence of caustic stress corrosion cracking in this case.

Keywords: WAO process; Alloy 20; Caustic stress corrosion cracking; Intergranular cracking.

收到日期：111 年 04 月 26 日

修訂日期：111 年 06 月 28 日

接受日期：111 年 08 月 25 日

¹ 台灣中油股份有限公司煉製研究所

¹ Refining & Manufacturing Research Institute, CPC Corporation, Taiwan

*聯絡作者：078298@cpc.com.tw

1. 前言

某石化廠廢鹼工場 WAO 製程新品換熱器材質使用 Alloy 20 合金，操作不到 8 個月，即在雙套管之殼側多處彎頭焊道旁發生裂紋而洩漏，此廢鹼工場屬 Zimpro Wet Air Oxidation (WAO)製程，用以處理乙烯裂解製程使用之廢鹼液，其製程示意圖如圖 1 所示；破管換熱器屬直立式雙套管式之換熱器，如圖 2 所示。管側流體為較低溫之廢鹼，殼側跑反應器出口之較高溫之廢鹼，管

側入口溫度約 28 °C，出口溫度約 170 °C；殼側入口溫度約 200 °C，出口溫度約 145 °C，操作壓力約 30 kg/cm²。長直管束設計材質編號為 SB464 -20Cb(即通稱之 Alloy 20，彎頭材質編號為 SB366 -20Cb，直管徑 5 in.，管厚度 sch.40 s；彎頭 elbow 管徑 6 in.，厚度 sch.40 s，連接之大小頭(concentric reducer)，管徑 6” × 5”，厚度 sch.40s。殼側內容物為經 WAO 氧化反應後之廢鹼液(spent caustic，含 1~3% NaOH)。

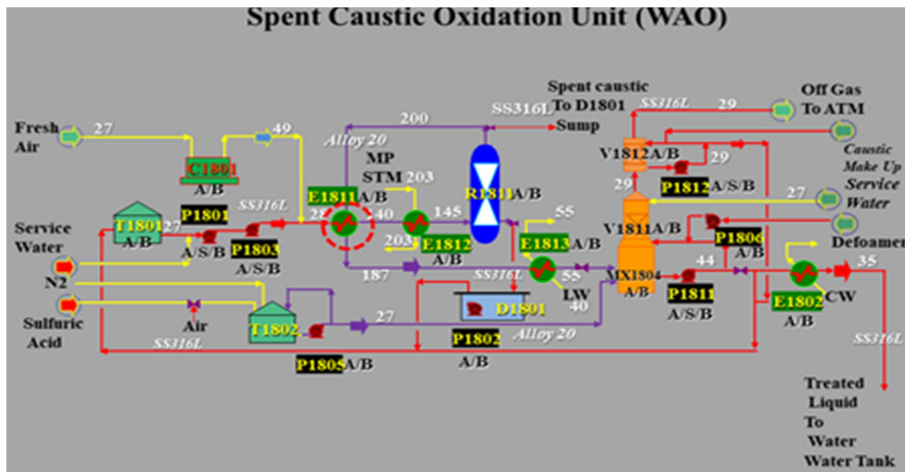


圖 1 廢鹼工場 WAO 流程示意圖。
Figure 1 Schematic view of spent caustic WAO process.

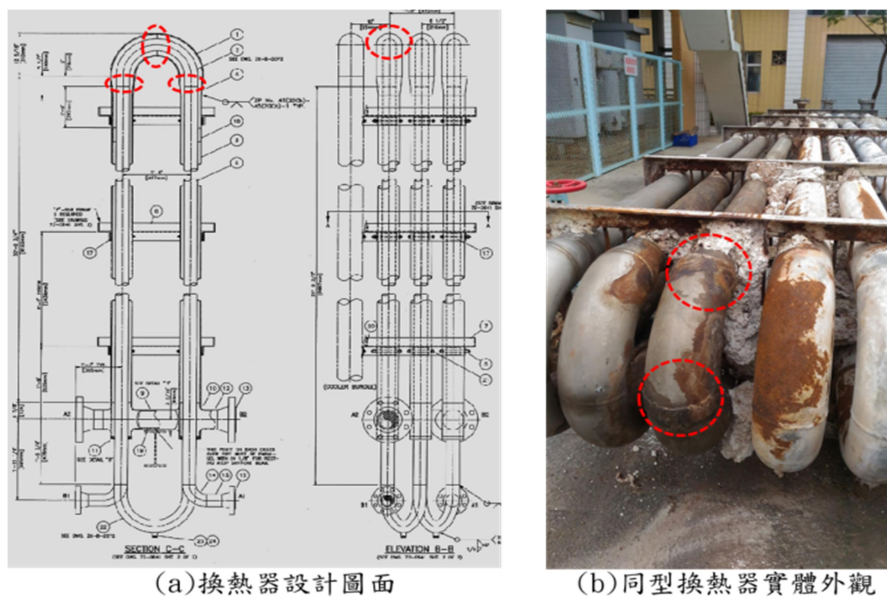


圖 2 本案換熱器設計圖面及實體外貌。
Figure 2 The design graph of heat exchanger and the solid one.

經現場目視查看，洩漏處皆發生在管件 (fitting) 彎頭焊道區，如圖 3 所示，都集中在彎頭及大小頭之焊道熱影響區。而目視檢查上次被替換下來之舊品換熱器，發現其彎頭焊道也有多處焊補痕跡，顯示相類似位置可能也曾發生過破漏問題。為了解裂紋成因乃進行相關之破損分析，期能找出問題之肇因，進行改善。由於操作未滿一年，尚在保固期間，因此先期無法做破壞性切割取樣，故先以現場金相複製膜方式觀察裂紋特徵及材質組織，用以輔助研判裂紋之起因，後期經取樣後再做更進一步之確認。

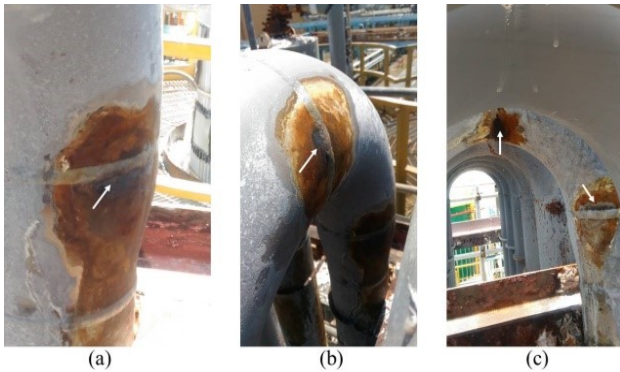


圖 3 現場彎頭破漏情形(拆保溫)。
Figure 3 The leakage areas of heat exchanger in the field.

2. 分析方法

本破損分析主要利用到以下之分析方法：

- A. 資料收集：主要收集此換熱器之設計及操作、破損維修資料，包含經歷過之歷史資料，用以協助分析研判之合理性。
- B. 目視：觀察破損裂紋之巨觀特徵，包含是否有腐蝕減薄、裂紋分布區域、外觀特徵等。
- C. 焊道液滲檢查(P.T.)及射線檢查(R.T.)檢測與試壓(Hydraulic Leakage Test)：液滲檢查用以確認換熱器所有焊道是否也有相似裂紋；射線檢查用以確認是否存在尚未裂穿之裂紋；試壓則為確認是否存在未被發現之裂紋或不耐壓處。

- D. 殼側材質成分分析：用以確認管束材質是否有偏離，或是否影響性能及耐用度。
- E. 金相組織及硬度分析(Optical Microscope & Hardness Test)：先以現場金相方式，確認觀察裂紋特徵及材質組織，用以輔助研判裂紋之起因。後期經取樣則以切割方式局部取樣破損件之代表性特徵處，以光學顯微鏡做材質金相組織觀察，依需求觀察各剖面之材料組織變異性或內部裂紋之微觀特徵、分佈。本研究材質之金相組織浸蝕液採用 10%草酸電解浸蝕。

3. 分析結果

3.1 裂紋液滲檢查(P.T.)

經將破漏之換熱器吊放至維修廠房，以液滲(P.T.)檢查所有焊道，總共發現有 6 處洩漏點，分佈在第一管排之彎頭/彎頭、彎頭/大小頭之 3 處焊道上，道焊編號分別為 WC23、WC24、WC57，如圖 4 所示，裂紋皆發生在與管件 (fitting) 相關聯之焊道附近，而同一焊道之直管側並無發生裂紋。

3.2 試壓(Hydraulic Leakage Test)

為確認是否有其他漏點?再經水壓試驗抓漏，如圖 5 所示，結果又在一處三通焊道發現洩漏點，位置在第二管排進口端之三通焊道，如圖 4 中之編號 WC33 位置。

3.3 焊道射線檢查(R.T.)

圖 6 為洩漏點之 R.T. 檢測底片，可發現主要是裂紋型態，分佈在焊道熱影響區，如箭號標示處。

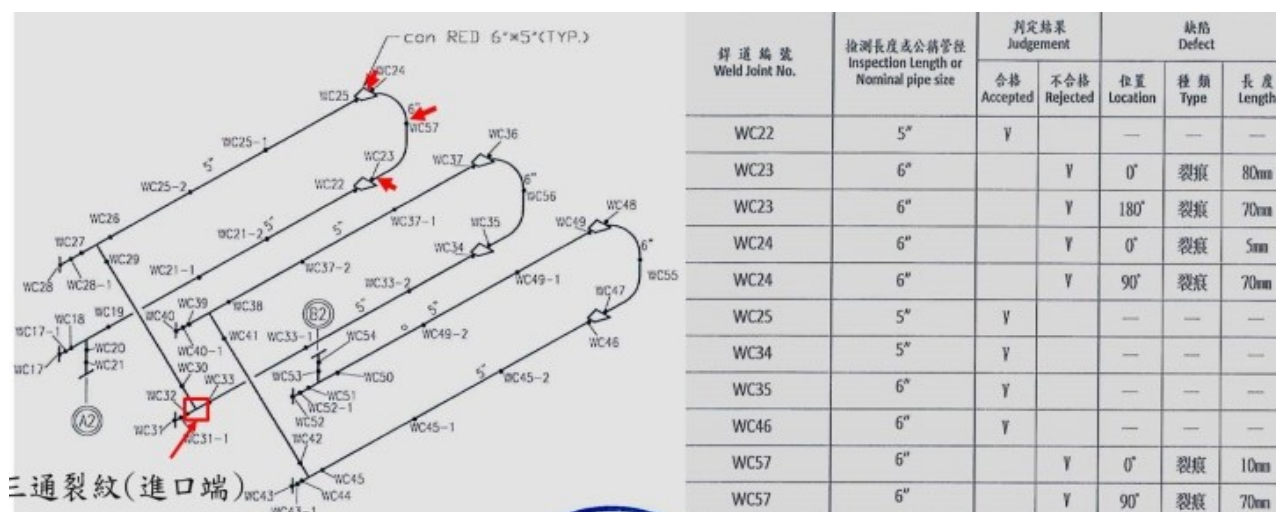


圖 4 滲液檢測(P.T.)結果。
Figure 4 Liquid penetrant test results of heat exchanger.

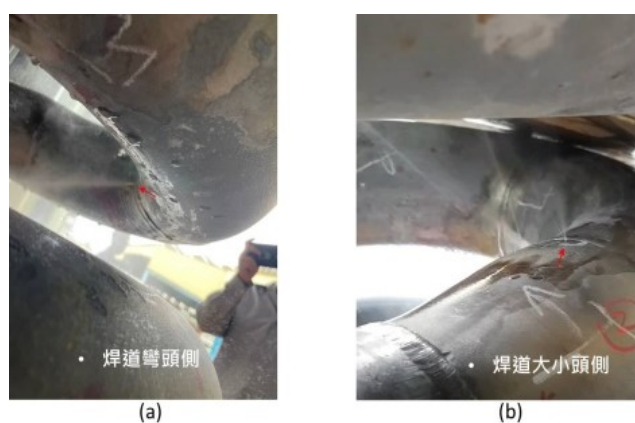


圖 5 試水壓洩漏情形。
Figure 5 Hydraulic leakage Test.

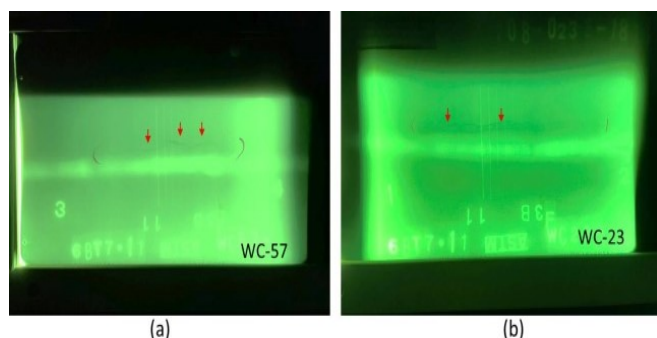


圖 6 裂紋 R.T. 檢測。
Figure 6 Radiographic testing of cracks.

3.4 現場金相及硬度測試

換熱器各部位管材之硬度值如表 1 所示，硬度值皆低於 200 HB，並無異常，直管硬度比彎

頭及大小頭硬度高一些，研判是加工製造程序之差異所致。現場金相則以 10%草酸電解方式來蝕刻(etching)呈現，目的在顯現不銹鋼材料晶界之敏化程度。前期分析先以現場複製膜方式進行，如圖 7 中顯示表面裂紋呈現樹枝狀特徵。各部位之材料金相組織如圖 8 ~圖 13 所示。比較直管/彎頭/大小頭之金相組織，可整理出以下結果：

- 長直管晶粒大小遠比彎頭及大小頭 fitting 件晶粒小，見圖 8。
- 彎頭及大小頭之母材敏化程度比直管材母材敏化程度深，見圖 8。
- 焊接會造成焊道熱影響區(HAZ)敏化程度加深。見圖 9 ~圖 10。
- 彎頭及大小頭之焊道熱影響區(HAZ)敏化程度比直管材 HAZ 敏化程度更加深。見圖 9 ~圖 10。
- 裂紋發生在敏化程度較深之 HAZ 區域。見圖 11。

3.5 殼側材質成分分析

表 2 為取樣彎頭之材料化學成分，其中大小頭及彎頭部分之材質成分皆符合規範要求。

表 1 換熱器各部位管材之硬度值(HB)。

Table 1 Hardness (HB) of heat exchanger parts.

檢測位置	母材					平均值
	第一測值	第二測值	第三測值	第四測值	第五測值	
5" (直管)	191	188	194	199	195	193.40
5" × 6" (大小頭)-1	159	163	164	164	162	162.40
5" × 6" (大小頭)-2	142	149	150	153	156	150.00
6" (彎頭)	164	167	171	171	164	167.40

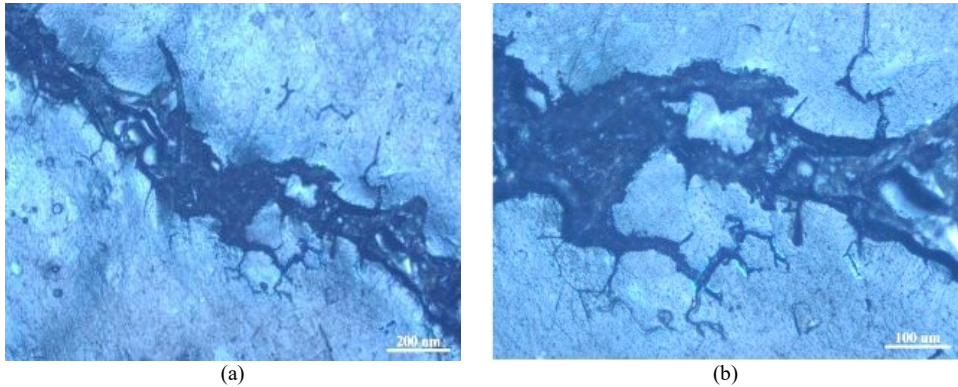


圖 7 WC57 焊道表面裂紋型態(現場複製膜)。
Figure 7 The surface cracks of No.WC57 weld (replica).

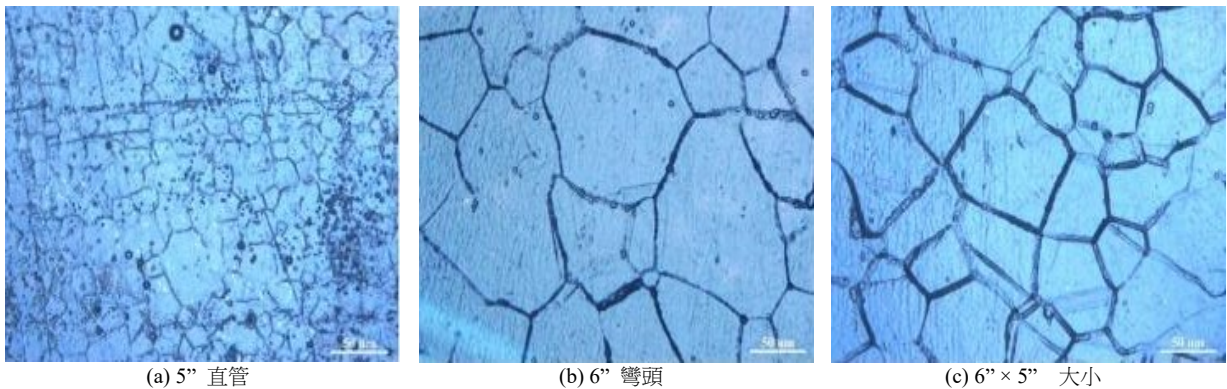


圖 8 直管/彎頭/大小頭_母材金相組織比較。
Figure 8 Comparison of microstructures between straight tube、elbow and concentric reducer.

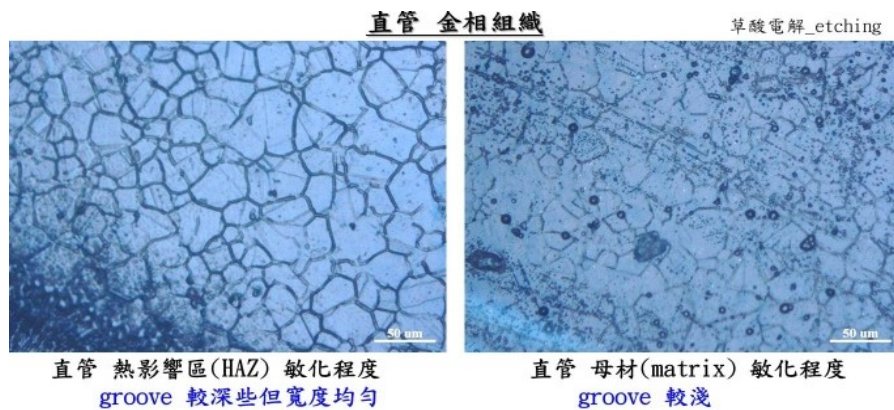


圖 9 直管母材及 HAZ 組織之差異。
Figure 9 Microstructures of matrix and HAZ of straight tube part.

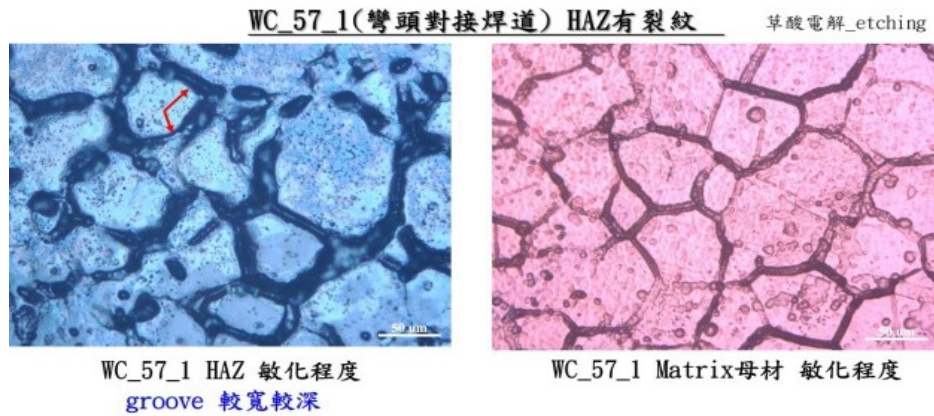


圖 10 彎頭母材及 HAZ 組織之差異。
Figure 10 Microstructures of matrix and HAZ of elbow part.

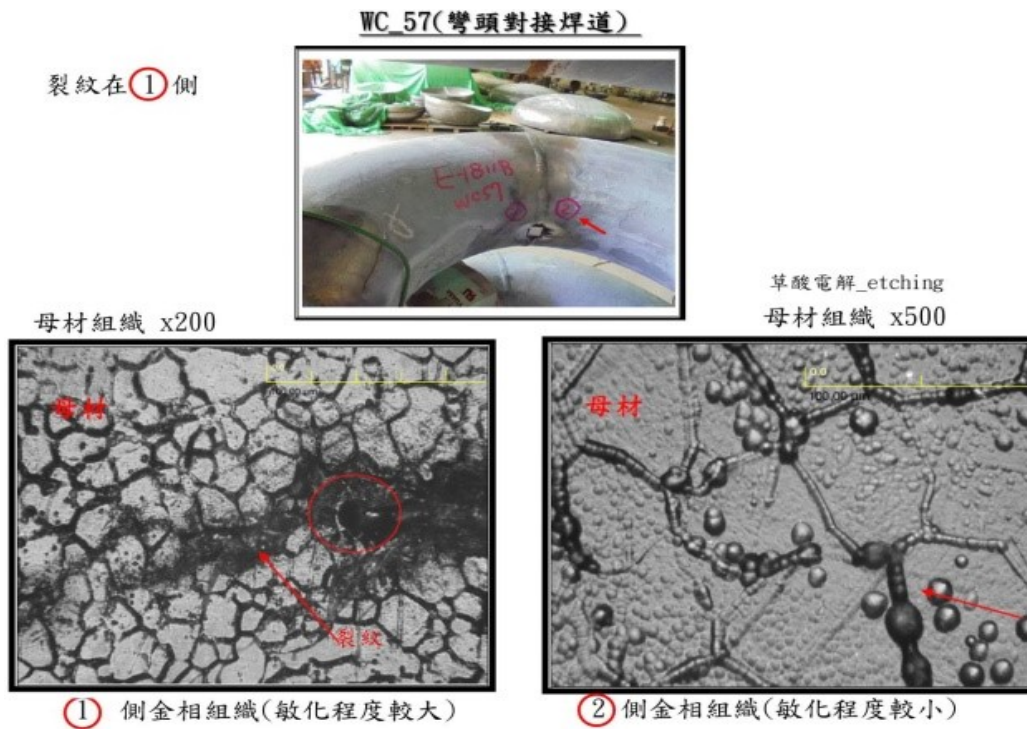


圖 11 WC-57 焊道兩側之金相組織比較。
Figure 11 Bilateral microstructures of No.WC-57 weld.

表 2 取樣彎頭之材料成分。
Table 2 Chemical composition of sampled elbow parts of heat exchanger.

檢測位置	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Mo	Cu	Nb
大小頭	0.015	0.30	1.41	0.020	0.003	20.1	34.7	2.6	3.4	0.42
彎頭	0.016	0.31	1.41	0.022	0.003	20.1	34.8	2.7	3.4	0.43
Alloy 20	0.07 max.	1.0 max.	2.0 max.	0.045 max.	0.035 max.	19 ~ 21	32 ~ 38	2 ~ 3	3 ~ 4	8*C ~ 1

3.6 取樣剖面金相及裂紋觀察

後期經確定切割取樣。圖 12 為取樣件內表面焊道附近觀察到之裂紋分佈情形，應證了 R.T. 顯示裂紋主要分佈在在焊道熱影響區之觀察，而從圖 12(b)中更可明顯看出裂紋是從內表面生

成，向外壁成長之證據。另外，平行及垂直焊道方向之裂紋皆有存在，圖 13 中顯示裂紋明顯成長分支特徵，而圖 14 中可明顯看出沿晶裂紋 (intergranular cracking)特徵。

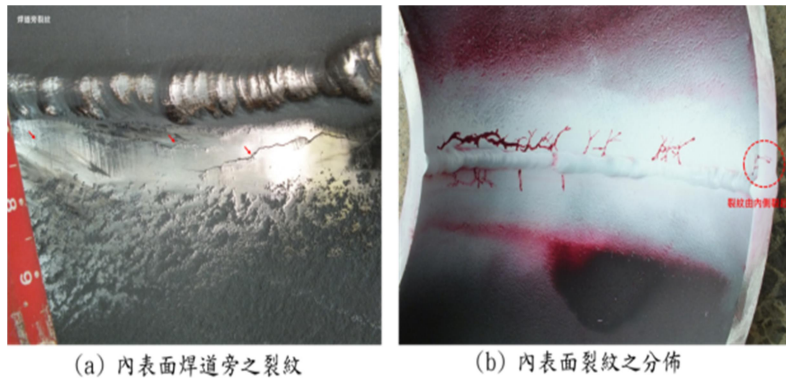


圖 12 彎頭取樣內表面焊道旁之裂紋分佈。
Figure 12 Cracking features of inner surface of elbow part.

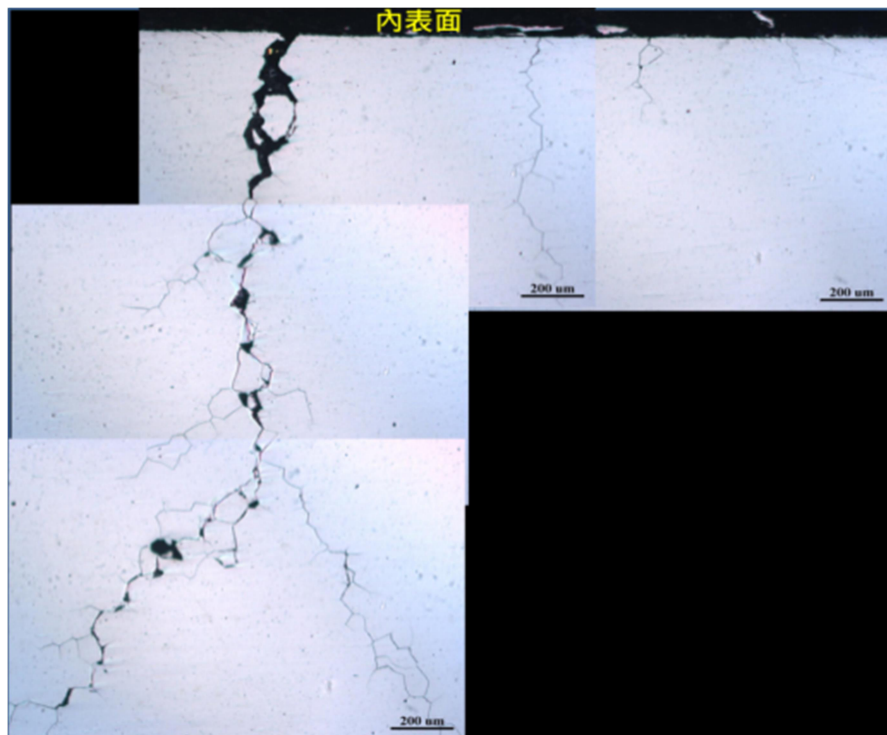


圖 13 WC-24 焊道處剖面之分支裂紋特徵(剖面)。
Figure 13 Branched cracks near No.WC-24 weld (cross-section).

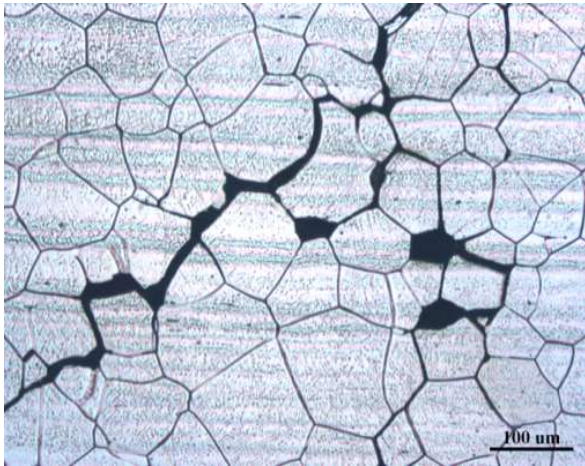


圖 14 沿晶裂紋特徵。
Figure 14 Intergranular cracking feature of Alloy 20.

4. 討論

由裂紋分支特徵研判，本案裂紋應是屬於應力腐蝕類裂紋，且由管件所處環境推測研判，應是鹼性應力腐蝕 (Caustic Stress Corrosion Cracking) 機制所造成，而裂紋應是由內壁向外開裂。一般而言，應力腐蝕之發生需要 1. 腐蝕環境 2. 具應力腐蝕敏感性之材質 3. 應力三要素同時存在下才會發生，有文獻^[1]曾提及，Alloy 20 雖然用於 NaOH 鹼液環境抗蝕性不錯，但仍有發生鹼性應力腐蝕之虞，但並未細說溫度或材料組織條件之影響，因為 Alloy 20 材質實際上屬高合金量之不銹鋼(或稱超級不銹鋼)，照理推測其抗鹼性應力腐蝕之能力應該比 300 系不銹鋼好，若以圖 15 中奧斯田鐵系不銹鋼(300 系) 鹼性應力腐蝕之發生可能範圍作參考，在 1 ~ 3% NaOH 濃度下，200 °C 溫度以上，奧斯田鐵系不銹鋼(300 系)就明顯有此應力腐蝕之虞，而以本案 Alloy 20 合金實際使用狀況為例，裂紋主要分佈在第一管排之彎頭或大小焊道上，此溫度範圍應該在 180 °C ~ 200 °C 之間左右，而在較低溫之管排彎頭就沒發生裂紋，因此推測 Alloy 20 材料在 180 °C ~ 200 °C 之間就會有發生鹼性應力腐蝕裂紋之虞，而當溫度低至 150 °C ~ 170 °C 間時，此鹼性應力腐蝕裂紋現象似乎不會發生。

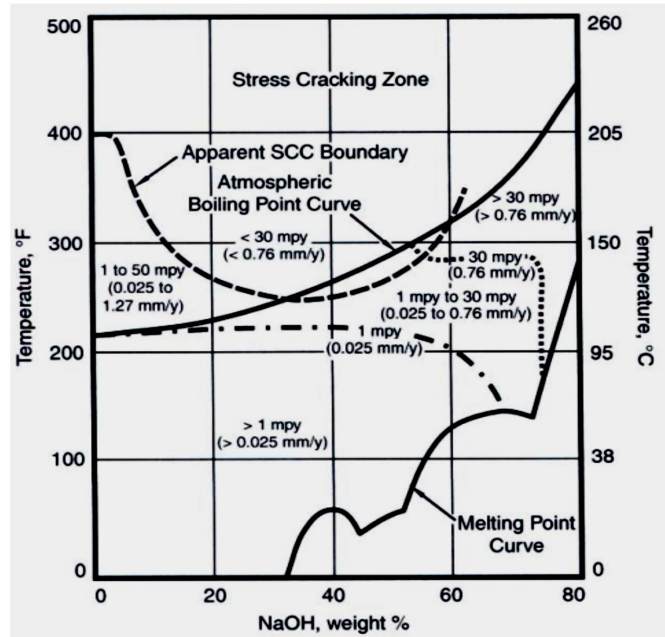


圖 15 文獻中 300 系不銹鋼鹼性應力腐蝕溫度範圍^[3]。
Figure 15 Caustic stress corrosion cracking susceptible region of 300 series S.S ^[3].

另外，同為 Alloy 20 材質且經過相同之焊接程序，本案裂紋卻只發生焊道彎管或大小管側，直管側並沒有發生裂紋。從各部位硬度值顯示，直管段材質之硬度反比彎頭段高，但裂紋卻只發生在焊道之彎頭側，此說明材質硬度不是影響鹼性應力腐蝕裂紋發生因素。另外，同一條焊道冷卻收縮時，兩側之殘留應力理應相當，但裂紋卻只發生焊道彎管或大小管側，直管側並沒有發生裂紋，此說明除了殘留應力之影響外，可能還與直管及彎管(fitting)材質組織之差異有關。而從金相組織得知，長直管晶粒遠比彎頭及大小頭晶粒小，且直管母材之敏化程度也比彎頭及大小頭母材來得淺。焊接過程確實會造成焊道熱影響區 (HAZ) 敏化程度加深，經由觀察比較，彎頭及大小頭之焊道熱影響區敏化程度比直管 HAZ 敏化程度更加深，而裂紋就發生在敏化程度較深之 HAZ 區域。因此推測，Alloy 20 材料若沒敏化，在 200 °C 鹼性環境下應不致發生裂紋；但若材質敏化到某種程度(註：因為敏化程度小之直管焊

道 HAZ 並無發現裂紋)，在較高溫度之 180 °C ~ 200 °C 環境下(註:因為只發生在第 1 排彎頭焊道，較低溫之彎頭(第 2/3 排)沒有發生)，其產生鹼性應力腐蝕裂紋的機率就存在，且以沿晶裂紋方式呈現。

如前所述，應力腐蝕之發生需有應力存在，此應力可為結構上之承受應力或材料本身製造時之殘留應力或者焊接後之收縮殘留應力。經分析，直管母材硬度比彎管要高一些，此說明直管母材製造時之加工殘留應力可能比直管要高一些，但裂紋之發生皆與焊道有關，且都發生焊道之管件(fitting)側，因此推測焊接後之收縮殘留應力可能才是主要影響量。雖然 Alloy 20 材質在焊接後，常以 as welded 狀態使用，並不強制要求焊後熱處理^[2]，據了解，本案換熱器建造時即未做焊後熱處理，但在本案之使用環境下，為了要減輕殘留應力之影響性，宜在焊接後做焊後熱處理(PWHT)以消除或降低殘留應力。惟要注意，考量高溫會造成材質敏化之問題，因此焊後熱處理溫度不可高於 540 °C 以上。建議可選擇在 480 °C ~ 540 °C 之間^[2]。

綜言之，本案焊道之裂紋為鹼性應力腐蝕機制所引起。但什麼條件下會引發此機制裂紋呢？由穿晶裂紋特徵及金相組織敏化現象研判，似乎是 Alloy 20 材料若敏化到某種程度，且在溫度近 200 °C 的環境下，且有較大之殘留應力下(例如：沒做 PWHT 者)，其產生裂紋的機率就大增。由於製程操作溫度條件無法改變，因此改善方向可朝購料部分及焊接程序上著手：

購料部分：

本案之使用經驗顯示，問題都出在管件(fitting)之焊道上。而從金相組織比較得知，購得之 fitting 材質組織之晶粒大小明顯都比直管部分大，且敏化程度也較深(可能是製造程序不同所

致)。因此經過焊接程序後，其熱影響區(HAZ)之敏化程度更會加深些，造成產生裂紋的機率就大增。因此建議購料部分需要求明列交貨材質須處於穩定化狀況(stabilized condition)，即(927 ~ 1010 °C)並水淬之熱處理。

焊接程序：

由於 Alloy 20 合金含量高，與碳鋼及普通之奧斯田鐵不銹鋼比較，其密度較大、比熱較小、熱傳導率較低、線膨脹係數較大，因此焊接後可能存在較大的焊接殘留應力，此也會提供了形成應力腐蝕較有利之條件。因此焊接程序中需留意組件對焊時，應避免禁止強力組對，組對錯位量應不大於 0.5 mm。另外，焊接時盡量避免入熱量過大，減少過熱，避免交叉焊縫，增大焊後冷卻速度，層間溫度不大於 100 °C 後，方可進行下一層焊道的焊接，以避免上一層之熱影響區(HAZ)過度敏化。

另外，建議需做焊後熱處理(PWHT)，其目的在消除或減低殘留應力，降低鹼性應力腐蝕之機會；惟 PWHT 溫度需控制在 540 °C 以下(註：超過此溫度會造成材質敏化問題)。至於維修方面，分析結果顯示，採用外部裂紋鑄修焊補方式無法將內部裂紋完全磨除，且焊補時又會造成其他裂紋成長越焊越裂，因此建議應該採整段汰換方式。

5. 結論

綜合本案分析結果研判，整理結論如下：

1. 本案裂紋是鹼性應力腐蝕(Caustic Stress Corrosion Cracking)機制所造成。裂紋主要發生在彎管或大小管側之焊道熱影響區(HAZ)。
2. 平行或垂直焊道之裂紋皆有發現，裂紋以沿晶分支方式成長。
3. 研判管件(Fitting)材質之敏化程度與焊道之殘

留應力應是主要影響因素，而操作溫度可能是另一項影響因素。由觀察推測，敏化之 Alloy 20 材料在 180 °C ~ 200 °C 之間就會有發生鹼性應力腐蝕裂紋之虞，而當溫度低至 150 °C ~ 170 °C 間時，此鹼性應力腐蝕裂紋現象似乎不會發生。

參考文獻

- [1] “Alloy Selection for Caustic Soda Service”, C. M. Schillmoller, Nickel Development Institute (NiDI) Technical series N0 10 019, 1988.
- [2] “Alloy 20 FABRICATION” Technology Department, Bulletin 205M, Rolled Alloys, Ltd, 2001.
- [3] “Caustic Stress Corrosion Cracking” Material Technology Institute, Technical Awareness Bulletin. 13 (2012).