

◆设备、控制与安全生产◆

SiCl₄冷氢化工序气气换热器壳体开裂失效原因分析及措施

刘 晶

(中国石化集团川维化工有限公司, 重庆 401220)

[摘 要] 对气气换热器的S31608外壳体在冷氢化装置中发生开裂失效现象的原因进行研究, 采用金相分析、能谱分析、扫描电镜等方法对外壳体失效部位的化学组成、微观形貌以及腐蚀产物等进行分析。结果表明: 换热器壳体的失效形式主要为应力腐蚀开裂, 裂纹形态不规整, 局部发生贯穿性开裂。腐蚀区域均为沿晶+穿晶解理断口特征, 但不同区域沿晶断口占比不同, 局部存在沿晶二次裂纹。断口表面不同区域均检测到较高含量的Cl元素, 在壳体内压作用下, 换热器壳体发生应力腐蚀开裂。除此以外, 断口表面存在碳化物析出, 主要为铬元素的碳化物, 导致晶粒与“贫铬区”之间存在着一定的电位差, 造成“贫铬区”的选择性局部腐蚀。

[关键词] 四氯化硅; 三氯氢硅; 冷氢化; 沿晶断裂; 穿晶断裂; 失效; 应力腐蚀

[中图分类号] TG172.9 [文献标志码] A [文章编号] 2097-4566 (2025) 03-0123-06

Analysis and measures for cracking and failure of gas heat exchanger shell in SiCl₄ cold hydrogenation process

LIU Jing

(Sinopec Chuanwei Chemical Co., Ltd., Chongqing 401220, China)

Abstract: The cracking and failure reasons for the S31608 outer shell of the gas heat exchanger in the cold hydrogenation unit are analyzed. Metallographic analysis, energy spectrum analysis, SEM and other methods are used to analyze the chemical composition, microstructure and corrosion products of the failed part of the outer shell. The results show that the main failure mode of the heat exchanger shell is stress corrosion cracking. The crack morphology at the port position is irregular, with locally penetrating cracks occurring. The corrosion area is characterized by intergranular and transgranular cleavage fractures, but the proportion of intergranular fractures varies in different areas, and there are secondary cracks. High level of Cl element is detected in different areas of the fracture surface, under the pressure inside the shell, stress corrosion cracking occurs in the heat exchanger shell. In addition, there is carbide precipitation on the surface of the fracture, mainly chromium carbides, which leads to a certain potential difference between the grains and the “chromium depleted zone”, causing selective localized corrosion in the “chromium depleted zone”.

Key words: silicon tetrachloride; trichlorosilane; cold hydrogenation; intergranular fracture; transgranular fracture; invalidation; stress corrosion

三氯氢硅是生产高纯多晶硅的重要原材料, 广泛应用于化工、制药、农药、表面活性剂、橡胶等领域。高纯多晶硅的生产工艺主要有改良西门子法、硅烷法、流化床法及太阳能级多晶硅新工艺技术。冷氢化装置是多晶硅生产的“核心”单元, 将四氯化硅转化为生产多晶硅的原料——三氯氢硅, 在改良西门子法和硅烷法生产高纯多晶硅过程中起到了关键作用。冷氢化工艺既可以回收利用四氯化硅降低生产成本, 又可以实现物料的闭路循环, 避

免污染环境^[1-3], 具有转化率高、能耗低、投资小等特点, 极大降低了装置投资和运行成本。

冷氢化装置通过闭路循环, 提高了生产效率和产品质量, 确保了生产的连续性和稳定性; 能够回收和利用生产过程中的副产品, 对系统中富裕热量进行充分利用。冷氢化装置反应尾气的气气换热器

[收稿日期] 2024-10-20; [修回日期] 2025-01-12

[作者简介] 刘 晶(1981-), 男, 重庆人, 工程师, 长期从事化工生产管理工作。

与反应器连接，通过多级换热，减少资源浪费，降低了多晶硅的生产成本。某厂区中间气气换热器运行数月后发生泄漏，经过拆解后发现换热器壳体有不同程度的开裂。针对该冷氢化工艺中的气气换热器壳体腐蚀开裂现象，采用金相分析、能谱分析、扫描电镜（SEM）等方法对外壳体失效部位的化学组成、微观形貌以及腐蚀产物等进行分析，并提出相应解决措施。

1 设备参数

冷氢化工艺具有反应温度低、能耗低、四氯化硅转化率高优点。在冷氢化工艺过程中物料大幅度升温降温，因此可以通过增加气气换热器、气液换热器、高温尾气回收装置等对热能进行回收利用，降低能耗。该多晶硅企业冷氢化工艺中气气换热器为固定管板换热器，材料为S31608。换热器管程介质为三氯氢硅、四氯化硅、氢气；管程进口温度280~295℃，出口温度190.0~208.5℃。壳程介质为四氯化硅、氢气，进口温度165~170℃，出口温度230~245℃。换热器运行数月

发生泄漏，经过拆解后发现换热器壳体有不同程度的开裂，具体为3处区域产生泄漏裂纹，腐蚀产物富集。表1为气气换热器设计运行条件。

表1 气气换热器设计运行条件

参数	介质	进口	出口	设计	
		温度/℃	温度/℃	压力/MPa	操作压力/MPa
壳程	四氯化硅、氢气	165~170	230~245	3.4	3.10
管程	三氯氢硅、四氯化硅、氢气	280~295	190.0~208.5	3.4	2.70

2 气气换热器壳体腐蚀开裂分析

2.1 材料化学成分分析

按照GB/T 11170—2008方法对壳体取样进行化学成分分析，同时给出了GB/T 13296—2023中对S31608的化学成分规范要求，结果见表2。从表2中可以看到，壳体材料中碳含量低，达到了S31608不锈钢的要求，但是镍元素、钼元素含量均接近标准下限，P含量接近标准上限，其他化学成分符合GB/T 13296—2023中对S31608奥氏体不锈钢的成分要求。

表2 壳体材料化学组成分析结果

项目	w(C)	w(Si)	w(Mn)	w(P)	w(S)	w(Cr)	w(Ni)	w(Mo)	w(Cu)
壳体	0.048	0.49	1.21	0.034	0.002	16.88	10.16	2.01	0.19
S31608 ^①	≤0.08	≤1.00	≤2.00	≤0.035	≤0.015	16.00~18.00	10.00~14.00	2.00~3.00	

注：①GB/T 13296—2023标准要求，下同。

2.2 母材拉伸性能测试结果

对壳体取样，按照GB/T 228.1—2021进行拉伸性能测试，同时给出了GB/T 13296—2023对S31608不锈钢拉伸性能的规范要求，结果见表3。表3结果表明，壳体材料拉伸性能满足标准要求。

表3 拉伸性能测试结果

项目	抗拉强度/MPa	规定塑性延伸强度/MPa	断后伸长率/%
壳体	587	258	60.0
S31608	≥520	≥205	≥35

2.3 宏观形貌分析

样品裂纹取自壳体焊接热影响区，通过肉眼观察，壳体外表面出现2条明显裂纹。壳体内壁颜色呈红褐色，说明内壁在运行期间发生了一定程度的均匀腐蚀，内壁表面存在普遍开裂的现象，整个内壁上均有纵向分布的微裂纹，裂纹形态不规整，延伸长度较长，局部有分叉现象。内壁上有3处开裂比较严重的区域，长度约15cm，3处裂纹均沿着筒壁纵向分布，其中II区裂纹深度最大，局部放大

形貌如图1所示，已经发生贯穿性开裂。

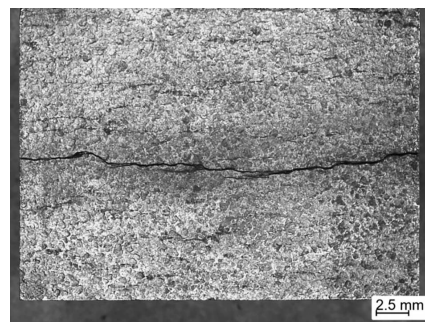


图1 壳体内部II区局部放大宏观形貌

Fig. 1 Localized enlarged macroscopic morphology of zone II inside the shell

裂纹断口表面腐蚀产物富集明显，靠近内壁的断口呈黄褐色，靠近外壁的断口表面呈灰褐色。

2.4 微观形貌分析

通过SEM观察断口微观形貌，选取断口内表面、1/2壁厚区和外表面3个区域进行观察，分别见图2、图3、图4。观察图2a.，裂纹形态分明，表面分布腐蚀产物；放大350倍后，形貌复杂，多为

腐蚀产物富集，凹坑、断裂层明显，局部区域明显减薄；图2c.和2d.中，可以发现腐蚀扩展途径有穿晶扩展、沿晶扩展和混合型。图3壳体1/2壁厚断口微观形貌中观察到具有粗大的晶粒和部分马氏体组织，裂纹呈沿晶-穿晶混合断裂模式，裂纹在马氏体上扩展时也有准解裂特征。图4壳体外表面断口微观形貌呈颗粒状，即冰糖状或岩石状。

一般认为316系不锈钢的金相组织是均一奥氏体相。图3中呈现出的有限的马氏体组织不排除是奥氏体组织相变的结果。这类相变既有可能是设备在加工制造过程中的冷作或焊接引发的^[4-6]，也可能由服役过程中渗氢或工作应力导致。

图2所表征的筒壁靠近内表面区域，断口以穿晶形貌为主，而图4所表征的筒壁靠近外表面区域，断口以沿晶形貌为主。其中沿晶断裂可能属于脆性断裂，是由于金属材料沿晶界析出连续或不连续的网状脆性相时，网状脆性相将直接承受载荷，容易破碎形成裂纹并沿晶界扩展，导致沿晶界断裂；穿晶断裂则表现为韧性断裂，是裂纹穿过晶粒内部扩展的断裂形式。

这种材料脆性由内而外逐渐减弱的现象，不排除与氢在钢中的扩散相关。介质中的氢会以原子态在钢中扩散，在内部缺陷处聚集并结合为分子，产生局部应力而致脆；由于氢的扩散必然使氢浓度在

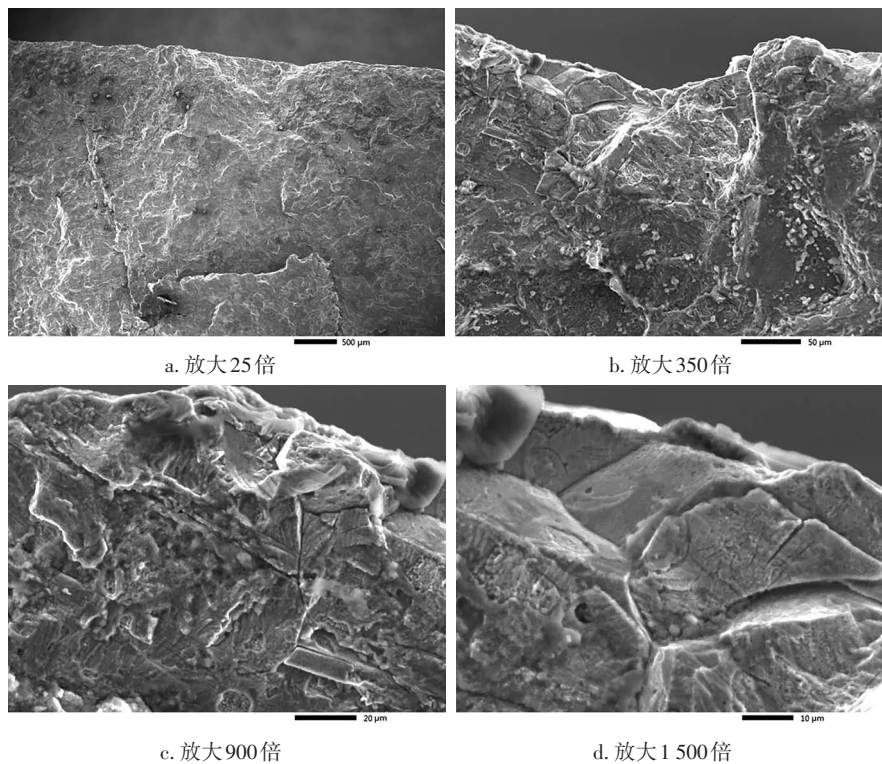


图2 壳体内侧断口微观形貌

Fig. 2 Micromorphology of fracture inside shell

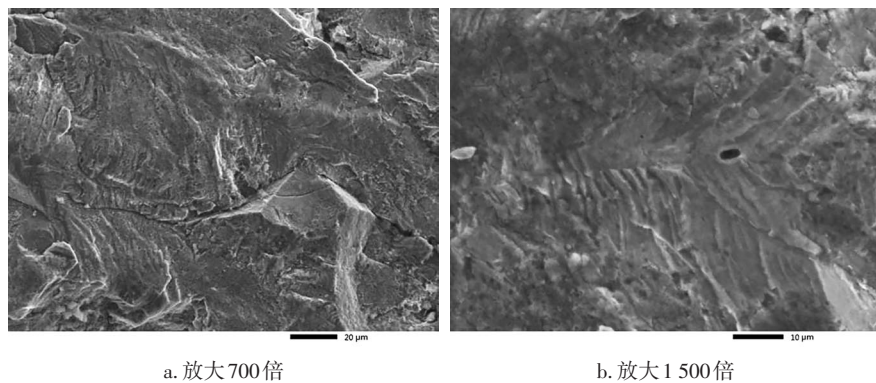


图3 壳体1/2壁厚处断口微观形貌

Fig. 3 Micromorphology of fracture at 1/2 wall-thickness of shell

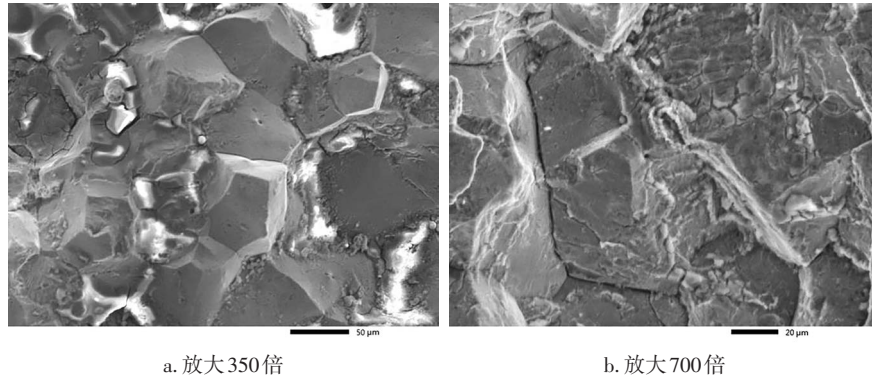


图4 壳体外表面断口微观形貌

Fig. 4 Micromorphology of fracture on the outer surface of shell

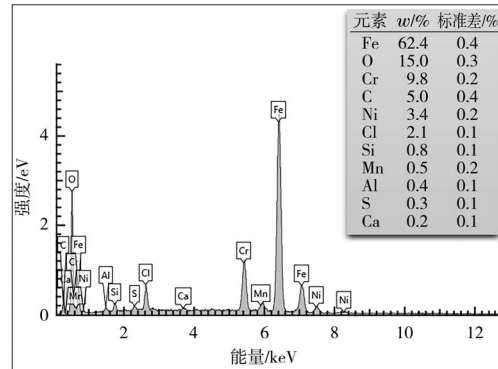
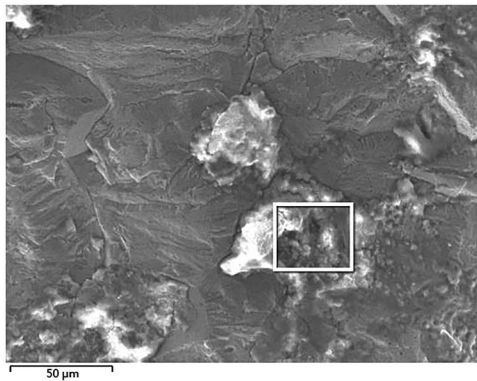
径向存在梯度，导致壳体不同深度处存在脆性差异。

上述结果表明，3个区域均为沿晶+穿晶解理断口特征，但不同区域沿晶断口占比不一样。局部存在沿晶二次裂纹。

2.5 能谱分析

断口表面未见材料缺陷或机加工缺陷。壳体断口表面及内壁裂纹附近腐蚀产物SEM和EDS分析见

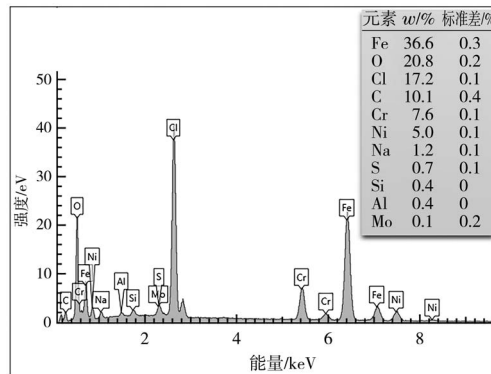
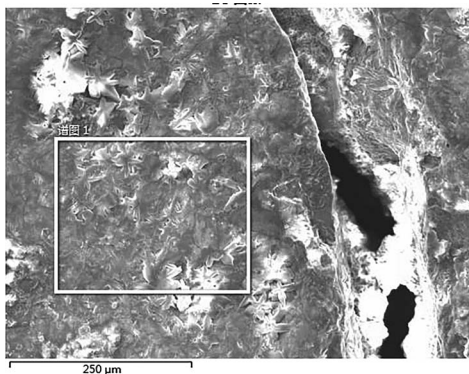
图5、图6，断口表面不同区域均检测到较高含量的Cl元素，可见裂纹附近表面有氯化物富集，*w*(碳)分别为5.0%和10.1%，*w*(铬)分别为9.8%和7.6%，碳含量和铬含量均偏离壳体材料成分分析结果，*w*(铬)低到小于12%，形成相对的“贫铬区”，存在碳化物析出，“贫铬区”晶界电位下降，产生应力腐蚀开裂。而晶粒本身仍维持高电位，晶粒与“贫铬



b. EDS分析结果

图5 壳体断口表面腐蚀产物SEM和EDS分析

Fig. 5 SEM and EDS analysis of corrosion products on shell fracture surface



b. EDS分析结果

图6 壳体内壁裂纹附近表面腐蚀产物SEM和EDS分析

Fig. 6 SEM and EDS analysis of surface corrosion products near cracks in inner wall of shell

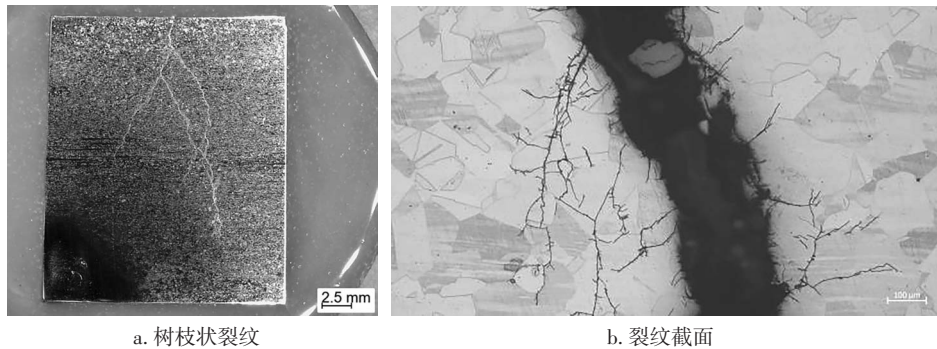
区”之间存在着一定的电位差，且在腐蚀介质中晶界的溶解速度和晶粒本身的溶解速度是不同的，晶界的溶解速度远大于晶粒本身的溶解速度，“贫铬区”作为阳极与晶粒构成大阴极小阳极的微电偶电池，造成“贫铬区”的选择性局部腐蚀^[7]。

能谱结果显示表面成分中O、Cl、Fe含量很高，Si含量低，说明内壁表面主要为含Cl的腐蚀产物，并非物料堆积，在氯离子的沉积过程中，断口表面钝化元素铬含量减少，氯明显富集，这种情况下钝化膜的保护性能大大下降，破坏表面膜并促进其溶解，导致加速破裂，图5中内壁表面可见沿纵向分布的微裂纹，裂纹内部腐蚀产物堆积明显。

氯离子对奥氏体不锈钢的应力腐蚀过程是个十分复杂的机械作用和电化学作用的过程，产生应力-局部形变。当焊接区经过敏化温度加热，过饱和的碳形成碳化物沉淀并在缓冷过程中易形成晶界贫铬，晶界耐腐蚀性下降，晶界电位更低，容易形成沿晶的应力腐蚀。

3 剖面金相分析

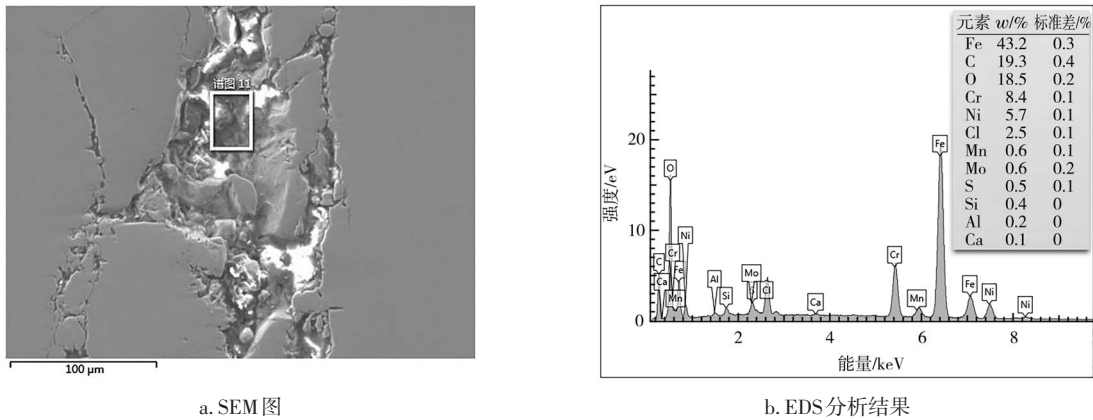
制取壳体裂纹截面金相试样，金相组织观察结果见图7，裂纹内部腐蚀产物成分分析见图8。裂纹呈现典型的树枝状分布特征，为应力腐蚀裂纹。裂纹以穿晶开裂为主，晶粒度评级3.0级。裂纹内部腐蚀产物中O、Cl含量较高。



a. 树枝状裂纹 b. 裂纹截面

图7 树枝状裂纹形貌及裂纹截面金相组织

Fig. 7 Dendritic crack morphology and metallographic structure of crack sections



a. SEM图

b. EDS分析结果

图8 裂纹内部腐蚀产物成分分析

Fig. 8 Composition analysis of corrosion products inside crack

奥氏体不锈钢氯离子的应力腐蚀开裂多为穿晶形貌，并有树枝状分叉，奥氏体不锈钢沿晶应力腐蚀开裂常见于焊接热影响区上的裂纹。焊接过程中的不均匀加热等因素，使得焊接结构存在残余应力，其拉伸残余应力和腐蚀介质共同作用，就可导致焊接结构的应力腐蚀破坏。

4 结论

冷氢化工艺中气换热器壳体出现裂纹导致易

燃易爆气体泄漏，易造成严重的安全生产事故。依托实际生产工况，对壳体失效形式及原因进行了研究分析，得出以下结论。

(1) S31608 不锈钢壳体的化学成分符合 GB/T 13296—2013 中 S31608 奥氏体不锈钢的化学成分规范要求，但是 Ni 元素、Mo 元素含量均接近标准下限，P 含量接近标准上限。

(2) 换热器壳体失效形式主要为应力腐蚀开

裂,断口表面不同区域均检测到较高含量的Cl元素,主要由于壳体内壁接触含氯离子腐蚀性介质和加工过程的残余应力共同作用的结果。

(3)断口区域均为沿晶+穿晶解理断口特征,其中沿晶断裂可能属于脆性断裂,由于金属材料沿晶界析出的网状脆性相直接承受载荷,容易破碎形成裂纹并沿晶界扩展,导致沿晶界断裂;穿晶断裂则表现为韧性断裂,裂纹穿过晶粒内部扩展。

(4)碳含量和铬含量均偏离成分分析结果,存在铬元素的碳化物析出,晶界上贫铬导致晶界电位低,耐腐蚀性下降,产生应力腐蚀开裂。

综上所述,壳体材料化学成分、拉伸性能满足标准要求,金相组织未见异常。壳体在径向存在脆性梯度,表明钢中有氢的扩散,从而导致氢脆。壳体从内表面发生应力腐蚀开裂,为应力和腐蚀性介质共同作用发生的低应力开裂失效。裂纹附近表面富集腐蚀介质(以含Cl的腐蚀物为主),会溶解覆盖在表面的保护膜,壳体内壁开裂比较严重,裂纹均沿纵向扩展,表明驱动应力为加工产生的残余应力以及壳体内压等作用下,在腐蚀性介质、温度和载荷共同作用下,换热器壳体发生应力腐蚀开裂。

氢脆和应力腐蚀破坏是危害最大的腐蚀形态之一。因此在设计之初有必要采取防护措施,避免应力腐蚀的发生。首先根据所受的应力和使用条件,对于特殊的腐蚀环境应选择合适的、耐应力腐蚀性好的材质,例如某些特殊合金和高纯度金属对氢的渗透性较低,适合用于制造需要抵抗氢脆的设备;必要时应模仿腐蚀环境、腐蚀介质进行腐蚀试验,对材料进行筛选。其次合理的工艺控制和热处理工艺^[8-11]可以减少金属中的氢含量,从而降低氢脆的风险;设计时应尽量减小应力集中,加工过程中要均匀加热和冷却,必要时采用退火工艺以消除内应力;避免过度加工及与腐蚀性介质的接触;应具有合理的结构设计,除了增加腐蚀余量,尽量减少应变幅度,还应避免和减小局部应力集中、热和应力分布不均等造成的应力腐蚀,通过合理的施焊工艺、热处理方法等消除应力;也可以采取电化学保护、用镀层或涂层隔离环境等手段,防止氢脆和应力腐蚀开裂发生,提高设备的安全性和可靠性。

[参考文献]

- [1] 万焯,汤传斌,肖荣辉,等.四氯化硅氢化生产三氯氢硅技术研究[J].有色冶金节能,2010,26(6):30-32.
WAN Y, TANG C B, XIAO R H, et al. Research on Technique of Producing Trichlorosilane by Hydrogenation of Silicon Tetrachloride[J]. Energy Saving of Nonferrous Metallurgy, 2010, 26(6):30-32.
- [2] 邓丰,唐正林.多晶硅生产技术[M].北京:化学工业出版社,2009:7-8.
DENG F, TANG Z L. Polycrystalline silicon production technology [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2009: 7-8.
- [3] 李爱民,曾晓国,万焯. S31608 不锈钢弯头在四氯化硅冷氢化工艺中的失效分析[J].中国有色冶金,2021,50(6):56-61.
LI A M, ZENG X G, WAN Y. Failure analysis of S31608 stainless steel elbow in silicon tetrachloride cold hydrogenation process[J]. China Nonferrous Metallurgy, 2021, 50(6): 56-61.
- [4] 杜东海,赖平,陈凯,等.焊接残余应力对316LN不锈钢应力腐蚀裂纹扩展速率的影响[J].原子能科学技术,2017,51(4):721-726.
DU D H, LAI P, CHEN K, et al. Effect of Welding Residual Stress on Stress Corrosion Crack Growth Rate of 316LN Stainless Steel[J]. Atomic Energy Science and Technology, 2017, 51(4): 721-726.
- [5] 张振杰.奥氏体不锈钢应力腐蚀破裂探讨[J].石油化工腐蚀与防护,2006,23(2):48-50.
ZHANG Z J. Study on Stress Corrosion Cracking of Austenitic Stainless Steel [J]. Corrosion & Protection in Petrochemical Industry, 2006, 23(2): 48-50.
- [6] 罗纯东.奥氏体不锈钢炉体应力腐蚀破裂失效分析[J].石油化工设备,2007,36(1):99-100.
LUO C D. Stress Corrosion Cracking Failure Analysis of Austenitic Stainless Steel Furnace Body [J]. Petro & Chemical Equipment, 2007, 36(1): 99-100.
- [7] 董康康,徐付彪,张可可,等.焊后热处理对奥氏体不锈钢316L晶间腐蚀影响的探究[J].工程机械文摘,2024(6):28-32.
DONG K K, XU F B, ZHANG K K, et al. Study on the effect of post weld heat treatment on intergranular corrosion of austenitic stainless steel 316L[J]. Construction Machinery Digest, 2024(6): 28-32.
- [8] 余存焯.防止奥氏体不锈钢应力腐蚀破裂的实用对策[J].化工设备与防腐蚀,1998(2):47-53.
YU C Y. Practical measures to prevent stress corrosion cracking of austenitic stainless steel [J]. Chemical Equipment & Anticorrosion, 1998(2): 47-53.
- [9] 桂运平.防止奥氏体不锈钢焊缝热影响区应力腐蚀破裂的对策[J].化工设备设计,1986(5):39-45.
GUI Y P. Countermeasures to prevent stress corrosion cracking in heat affected zone of austenitic stainless steel weld [J]. Chemical Equipment Design, 1998(5): 39-45.
- [10] 郑明强.奥氏体不锈钢焊缝晶间腐蚀问题的防止[J].中小企业管理与科技,2017(10):166-167.
ZHENG M Q. Prevention of Intergranular Corrosion of the Welds of Austenitic Stainless Steel [J]. Management & Technology of SME, 2017(10): 166-167.
- [11] 郑海生.奥氏体不锈钢晶间腐蚀问题的研究及防止[J].机电工程技术,2004(1):46-47.
ZHENG H S. Research and Prevention of intergranular Corrosion in Austenitic Stainless Steel [J]. Mechanical & Electrical Engineering Technology, 2004(1): 46-47.