

Р.М. Гилимьянов, А.Г. Чиркова

ИЗМЕНЕНИЕ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ ПЕЧНОЙ ТРУБНОЙ СТАЛИ 12X18Н10Т В ПРОЦЕССЕ ЭКСПЛУАТАЦИИ

Рассмотрен процесс диффузии углерода в металл труб нагревательных печей. Описаны изменения, происходящие при этом со сталью. Приведены результаты исследований науглероженной стали 12X18Н10Т и сформулированы цели дальнейших исследований.

На предприятиях нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности одним из важнейших элементов технологических установок являются трубчатые печи. Бесперебойная работа установок во многом зависит от надежности работы печей, что не всегда достигается. Одним из наиболее распространенных факторов, влияющих на показатели работы печи и определяющим ее межремонтный период, является отложение кокса из парожидкостного потока на внутренней поверхности труб печного змеевика. Особенно его действие проявляется на установках термодеструктивных процессов вторичной переработки нефти (висбрекинг, термокрекинг, замедленное коксование), сырьем которых являются тяжелые нефтяные остатки [1].

Одним из наиболее неблагоприятных последствий коксоотложения на трубах змеевика является неизбежное изменение свойств и химического состава металла печных труб в результате науглероживания внутренней поверхности при перегреве на закоксованных участках и обезуглероживания наружной поверхности.

Известно, что диффузионное насыщение стали углеродом со стороны кокса происходит в три этапа [2]:

- образование активного атомарного углерода при разложении углеводородов

сырья и кокса, отлагающегося на стенках труб;

- адсорбция атомарного углерода поверхностью стали;

- направление потока адсорбированных атомов в глубь металла (формируется под действием возникающего градиента концентрации атомов углерода и теплового воздействия).

Наибольшей диффузионной проницаемостью отличается самый тонкий нарушенный поверхностный слой (порядка 10 мкм). По мере удаления от поверхности скорость диффузии резко падает.

Диффузионный поток в стали может проходить как по объему зерен, так и по границе их раздела. По результатам многочисленных исследований, приведенных в [3], диффузия может осуществляться наиболее легко вдоль границ зерен и блоков мозаики, где степень нарушения кристаллического строения и дефектность структуры выражены особенно сильно. Наиболее энергетически вероятный механизм перемещения диффундирующих атомов в большинстве металлов с ГЦК-решеткой – вакансионный [3].

Принимая во внимание известные данные [2], можно сделать вывод, что гетерофазная структура науглероженной стали 12X18Н10Т будет иметь следующий состав:

- различные карбиды хрома;
- σ -фаза и другие интерметаллиды;
- аустенит.

В сталях с содержанием хрома более 10-12% образуется кубический карбид $(Cr,Fe)_{23}C_6$. В этом карбиде могут растворяться и другие элементы, замещающие хром. Поэтому часто встречается его обозначение в виде формулы $Fe_{23}C_6-(Cr,Mo,W)_{23}C_6$. Карбиды, скорее всего, начинают образовываться по границам зерен аустенита – местам сегрегации легирующих элементов на дефектах кристаллического строения. Также их образование возможно на концентрационных флуктуациях углерода, вступающего в реакцию с атомами железа и хрома на дислокациях. σ -фаза - это условное название хрупкого, твердого магнитного интерметаллида типа $FeCr$, имеющего переменный состав и сложную кристаллическую решетку. Он выпадает по границам кристаллитов и внутри них, в местах дендритной неоднородности. Причина появления σ -фазы – длительный нагрев в интервале температур 650 – 875 °С.

В свою очередь, границы раздела фаз увеличивают локальную подвижность атомов и развитие диффузии в микрообъемах сплава. В работе [4] показано, что у чугунов, сталей и жаропрочных никелевых сплавов диффузионная проницаемость поверхностей раздела фаз более высокая, чем у границ зерен. Нужно отметить, что с понижением дисперсности фаз, в частности карбидов, и соответственно уменьшением протяженности фазовой границы, средний коэффициент диффузии уменьшается. Также кинетика диффузии по границам фаз зависит не только от размера, но и от формы частиц: пластинчатые частицы более успешные «проводники» диффузии, чем глобулярные.

Коэффициент диффузии в значительной степени зависит от температуры процесса, зависимость эта носит экспоненциальный характер.

В сталях, как правило, в результате насыщения под диффузионным слоем формируется так называемая переходная зона, обогащенная примесными компонентами – углеродом, серой, фосфором и другими. Наличие такой зоны является дефектом, который отслаивает диффузионный слой, а также служит зарождением усталостных трещин [5].

Авторами статьи были проведены исследования микроструктуры стали дефектного участка печной трубы и замерена его микротвердость по толщине стенки трубы.

Для исследования был выбран участок трубы конвекционного змеевика печи легкого сырья установки висбрекинга гудрона. Труба $\varnothing 159 \times 10$ была изготовлена методом горячей прокатки и не имеет сварных швов, материал – высоколегированная сталь аустенитного класса 12X18H10T. Общий вид печи приведен на рисунке 1.

Образцы вырезались из поперечного сечения (кольца) дефектной трубы. Каждый из образцов представлял собой сегмент с линейными размерами не более 10 мм. Полученные образцы шлифовались и полировались, после чего осуществлялось электролитическое травление в водном растворе NaOH. Микротвердость измерялась при помощи прибора МНТ-10, совмещенного с микроскопом «Axiovert-100». Нагрузка на индентор составляла 50 г, время выдержки 10 с, скорость приложения нагрузки 20 г/с. Испытание производилось в соответствии с требованиями ГОСТ 9450-76.

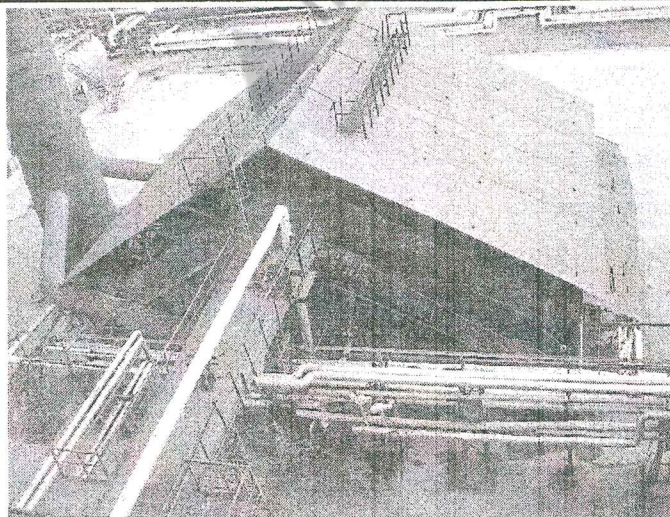
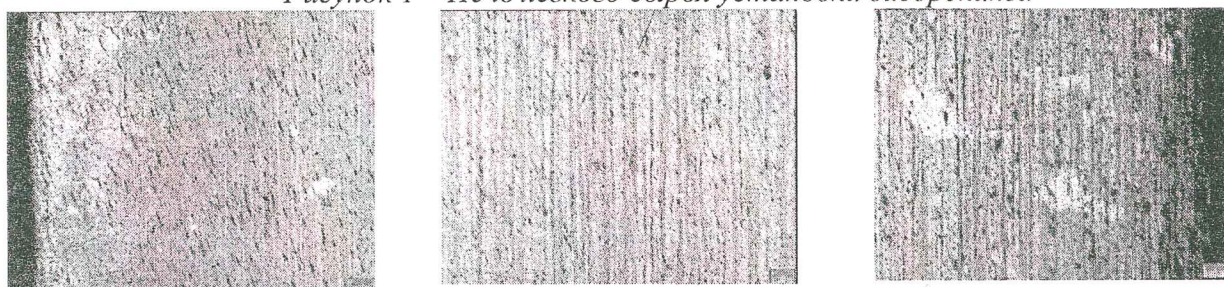


Рисунок 1 – Печь легкого сырья установки висбрекинга



а – внутренний край образца; б – среднее сечение образца; в – наружный край образца
Рисунок 2 – Структура поверхности при увеличении 500^{\times}



Рисунок 3 -- Науглероженный слой, 2000^{\times}



Рисунок 4 – Среднее сечение, 2000^{\times}

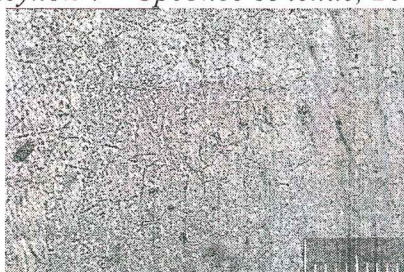


Рисунок 5 – Граница раздела науглероженного слоя с основным металлом, 1000^{\times}

Наблюдение и съемка микроструктуры осуществлялась в трех точках по сечению образца, как показано на *рисунке 2*.

Использовался металлографический микроскоп "Axiovert-100". С помощью микроструктурного анализа в исследуемом сечении было выявлено несколько структур, которые представлены на *рисунках 2-5*.

Микроструктурный анализ, показывает четко выраженный науглероженный слой (*рисунок 2,а*) толщиной от 30 до 100 мкм. Структура его имеет существенные отличия от среднего слоя (*рисунок 2,б*). Науглероженный слой характеризуется значительно большим размером зерен (от 30 до 40 мкм), при этом наблюдаются стыки четырех и более зерен, что свидетельствует о нестабильности структуры.

В зоне основного металла обнаруживаются деформационные полосы, по которым идет наиболее интенсивное травление. В данных областях хорошо выделяется граница зерен, также вдоль данных областей наблюдается характерные цепочки выделения вторичных фаз. Данные полосы, по всей видимости, образовались в процессе изготовления трубы методом го-

рячей прокатки. Также отдельные включения вторичных фаз рассредоточены равномерно в области основного металла.

Также видно, что размер зерен в науглероженном слое заметно выше, нежели в среднем. На *рисунке 2,в* показана микроструктура наружного (оxygenного) слоя.

Результаты измерения микротвердости приведены на *рисунке 6*.

Из графика (*рисунок 4*) можно сделать вывод, что распределение микротвердости по толщине стенки трубы неравномерно. В области науглероженного слоя наблюдается резкий скачок величины микротвердости, превышение над средним значением составляет до 30%.

Исходя из результатов измерения микротвердости, можно предположить, что величины основных механических характеристик также распределены неравномерно по сечению стенки трубы. Поскольку установление данных величин для столь тонких слоев стандартными методами неосуществимо, было проведено измерение твердости стали в зоне основного

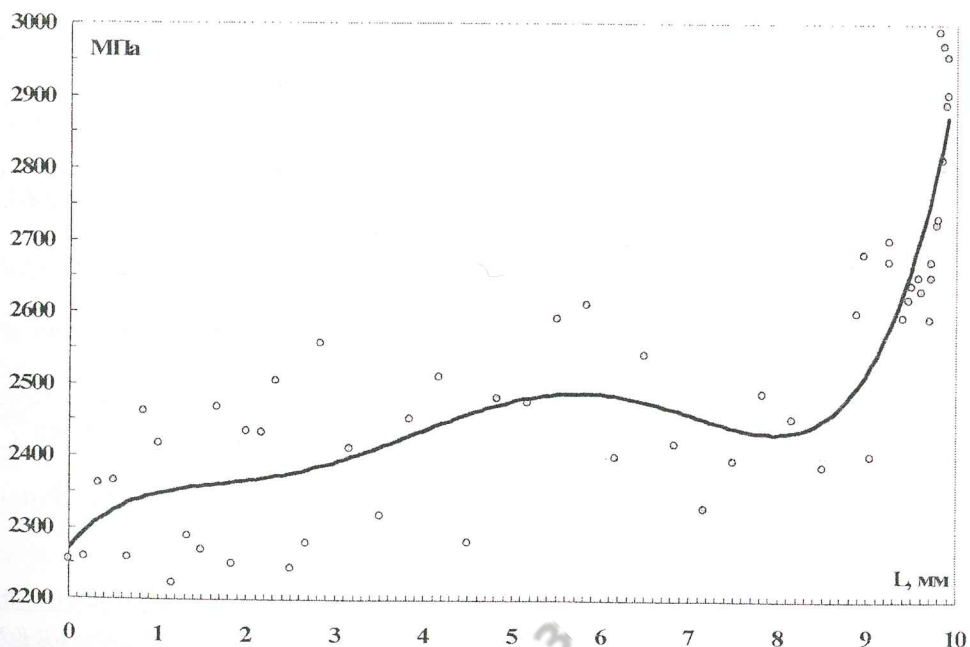


Рисунок 6 – Изменение микротвердости по толщине стенки

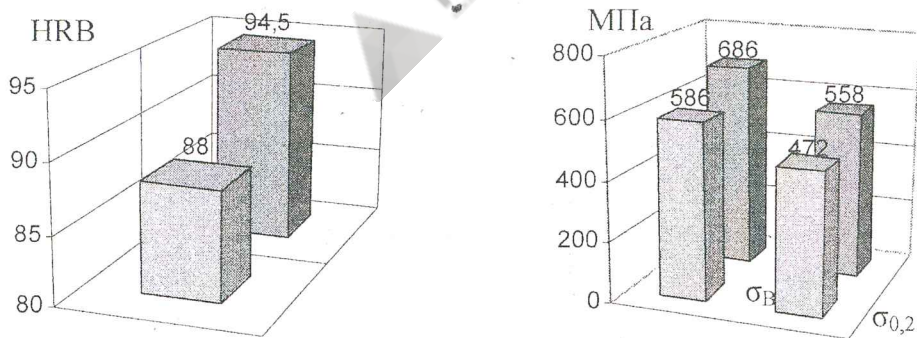


Рисунок 7 – Результаты измерения твердости в науглероженной зоне и основном металле

металла и в науглероженном слое. Затем по известным эмпирическим зависимостям [6-8] рассчитывались значения основных механических характеристик для обоих слоев металла. Результаты данных измерений и расчетов представлены на рисунке 7.

Полученные таким образом результаты свидетельствуют о существенном (до 20%) упрочнении науглероженного слоя по сравнению с основным металлом. Полученные результаты свидетельствуют о возникновении существенного градиента механических свойств по толщине стенки. В подобных условиях допустимость рассмотрения материала трубы змеевика как

сплошного металла при расчетах становится сомнительной. С этой точки зрения интересно послойное изменение коэффициента теплового расширения, так как присутствие в оболочке слоев с различными коэффициентами влечет за собой возникновение температурных напряжений внутри металла.

Таким образом, напряженно - деформированное состояние структурно-измененной стали имеет свои особенности требующие дальнейшего, более углубленного исследования с целью выявления и устранения причин, приводящих к образованию различных дефектов.

Список литературы

1. Ентус Н.Р., Шарихин В.В. Трубчатые печи в нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности. - М.: Химия, 1987. - 303 с.
2. И.Р. Кузеев, М.И. Баязитов, Д.В. Куликов, А.Г. Чиркова. Высокотемпературные процессы и аппараты переработки углеводородного сырья. - Уфа: Гилем, 1999 – 326 с.
3. Дубинин Г. Н. Диффузионное хромирование сплавов. - М.: Машиностроение, 1964. - 451 с.
4. Процессы диффузии, дефекты структуры и свойства металлов / Под ред. А. Т. Туманова. - М.: Металлургия, 1972. - 221 с.
5. Мельник П. И. Диффузионное насыщение железа и твердофазные превращения в сплавах. - М.: Металлургия, 1993. - 128 с.
6. Гудков А.А., Славский Ю.И. Методы измерения твердости металлов и сплавов. - М.: Металлургия, 1982 – 168 с.
7. Данилин В.И., Дрозд М.С., Славский Ю.И. Применение безобразцового метода контроля механических свойств сталей в условиях металлургического производства // Заводская лаборатория, 1972, т.38, №2, С. 217 – 221.
8. Дрозд М.С., Славский Ю.И. О выборе угла конуса при контроле механических свойств стали по твердости // Заводская лаборатория, 1970, т.36, №1, С. 80 – 84.

*Чиркова Алена Геннадиевна, к.т.н., доцент кафедры МАХП;
Гилимьянов Рустем Маратович, аспирант кафедры МАХП
Уфимский государственный нефтяной технический университет*