

УДК 620.172:620.178

КРИТЕРИАЛЬНАЯ ОЦЕНКА ДЕГРАДАЦИИ СТРУКТУРЫ ТЕПЛОУСТОЙЧИВЫХ ХРОМОМОЛИБДЕНОВЫХ СТАЛЕЙ ЗМЕЕВИКОВ ТРУБЧАТЫХ ПЕЧЕЙ

канд. техн. наук А.В. КРЫЛЕНКО
(Полоцкий государственный университет)

Исследуется деградация структуры теплоустойчивых хромомолибденовых сталей змеевиков трубчатых печей. Установлен количественный критерий определения степени деградации теплоустойчивых хромомолибденовых сталей по размеру коагулированных карбидов металлов в их структуре. Предложена шкала баллов коагуляции карбидов, позволяющая принимать объективное решение о возможности дальнейшей безопасной эксплуатации конструкций технологического оборудования.

Введение. Нефтеперерабатывающая промышленность играет важную роль в экономике Республики Беларусь. Оборудование заводов этой отрасли перерабатывает взрывопожароопасные и агрессивные высокотоксичные вещества при высоких температуре (до 550 °С) и давлении (до 10 МПа). Работа этого оборудования отличается возрастающей интенсификацией технологических процессов с повышением их основных параметров. Чрезвычайные ситуации, обусловленные разрушением конструкций нефтеперерабатывающего оборудования, приводят к экономическим издержкам, связанным с дорогостоящим ремонтом и неиспользуемой выгодой от реализации продукции, человеческим травмам и жертвам, а также к загрязнению окружающей среды. Наиболее распространенной причиной отказов оборудования является естественное старение материала. Можно предположить, что без принятия необходимых мер количество отказов оборудования будет увеличиваться. Опыт эксплуатации установок нефтеперерабатывающих заводов показывает, что увеличение срока службы оборудования без научного обоснования может привести к аварийным разрушениям.

Старение материалов в процессе эксплуатации проявляется в виде изменения микроструктуры и, как следствие, механических свойств, что приводит к возникновению потенциально опасных зон в материале и исчерпанию ресурса оборудования. Для критериальной оценки ресурса необходимо располагать качественными и количественными показателями структуры и механических свойств материала. Дegradационные изменения материала конструкций технологического оборудования должны быть выявлены на ранней стадии их проявления путем контроля этого материала.

Трубчатые печи являются основным технологическим оборудованием многих установок нефтеперерабатывающих заводов. Все трубчатые печи имеют принципиально одинаковое устройство: внутренний объем печи разделяется на камеру радиации (топочное пространство) и камеру конвекции. В камере радиации установлены топливные форсунки. Условия работы материала змеевиков трубчатых печей, характеризуемые высокой температурой и высоким давлением, а также агрессивностью технологической среды, разнообразны. Так, значения температуры в печных змеевиках составляют 100...550 °С, давления среды – 0,2...6,0 МПа. Работа трубчатых печей характеризуется постоянной циркуляцией по змеевикам значительного количества горючей жидкости, нагреваемой до высокой температуры и находящейся под большим внутренним давлением, а также наличием в топочном пространстве источников открытого огня. Под воздействием высоких температур, давления, агрессивных сред, а также вследствие длительной эксплуатации трубчатых змеевиков в материале активно протекают процессы старения: деградация структуры и изменение механических свойств, которые отрицательно влияют на работоспособность печного оборудования, могут стать причиной его аварийного разрушения. Под деградацией конструкционных сталей в данном случае подразумевается процесс изменения в худшую сторону структуры, а следовательно, и механических свойств под воздействием эксплуатационных факторов.

Целью данного исследования являлось нахождение эффективного структурного критерия оценки безопасной работы змеевиков трубчатых печей, изготовленных из теплоустойчивых хромомолибденовых сталей (15ХМ, 15Х5М, 13Х9М, 10Х12В2МФ, 10Х13М1). Исследования проводились в лабораторных и полевых условиях. Металлографический анализ проводился с использованием инвертированного металлографического микроскопа «ViewMet» и переносного металлографического микроскопа «ТКМ», испытание материала на растяжение осуществлялось на универсальной разрывной машине «УТС 110М-200», испытание материала на ударный изгиб – на маятниковом копре «МК-300».

Основная часть. Деградация микроструктуры теплоустойчивых хромомолибденовых сталей 15ХМ, 15Х5М, 13Х9М, 10Х12В2МФ, 10Х13М1 происходит при их длительной эксплуатации при высокой температуре ($\approx 500...550$ °С) или при кратковременных перегревах (> 600 °С). Она сопровождается снижением прочностных и пластических характеристик материала. Подобные изменения в материале крайне нежелательны и опасны, так как могут привести к разрушению труб змеевиков во время эксплуатации печей [1; 2].

Снижение конструкционной прочности сталей объясняется коагуляцией карбидной фазы типа Mo_2C , Cr_7C_3 , VC , Me_3C , Me_7C_3 и Me_{23}C_6 (Mo – атом молибдена; Cr – атом хрома; V – атом ванадия; Me – атомы молибдена, хрома и ванадия; C – атом углерода) и обеднением молибденом твердого раствора из-за перехода его в карбиды [3]. Работоспособное состояние теплоустойчивых хромомолибденовых сталей зависит не только от количества коагулированных карбидов, но и от их размера. Однако в научной литературе отсутствуют сведения о влиянии размера коагулированных карбидов на состояние хромомолибденовых сталей, поэтому разработка количественного критерия оценки безопасности эксплуатации конструкций из теплоустойчивых сталей, структура которых претерпела деградацию, является актуальной. В качестве такого критерия выбран размер коагулированных карбидов. Для оценки размера коагулированных карбидов, до которого возможна безопасная эксплуатация материала, исследованы печные змеевики из теплоустойчивой хромомолибденовой стали 15X5M после различного срока эксплуатации и степени перегрева. Наличие коагулированных карбидов в структуре стали и их размер выявлялись на образцах, вырезанных из труб змеевиков, а также непосредственно на трубах путем проведения полевой металлографии. Типичные микроструктуры стали 15X5M приведены на рисунке 1.

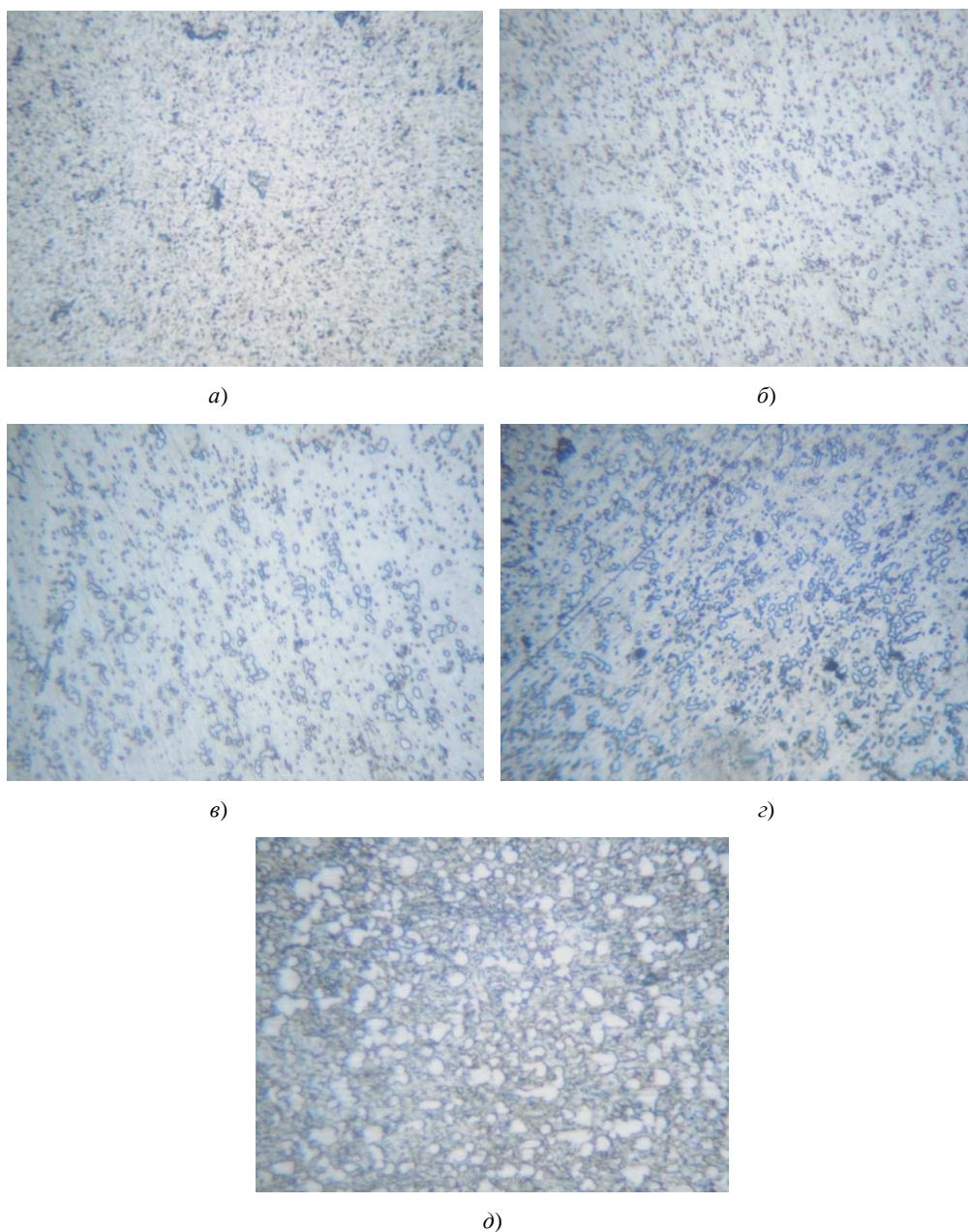


Рис. 1. Примеры типичных микроструктур стали 15X5M с различной степенью коагуляции карбидов ($\times 500$):
а – балл 0; б – балл 1; е – балл 2; з – балл 3; д – балл 4

До эксплуатации сталь 15X5M имеет структуру (рис. 1, а), содержащую феррит и равномерно распределенные в нем структурно свободные зернистые карбиды в виде отдельных включений размером до 1 мкм. Такая структура обеспечивает необходимую теплоустойчивость стали, так как основная масса молибдена находится в феррите, а хром и углерод – в карбидах. Средние значения механических свойств составляют: предел прочности $\sigma_b = 500...540$ МПа; относительное удлинение $\delta_5 = 26...32$ %; относительное сужение $\psi = 58...64$ %; ударная вязкость $KCU = 280...310$ Дж/см².

В течение длительной эксплуатации при высокой температуре сталь 15X5M сохраняет феррито-карбидную структуру, однако в ней происходят структурные изменения, характеризующиеся обеднением твердого раствора α -железа (феррита) молибденом, изменением фазового состава карбидов с коагуляцией карбидных частиц.

На рисунке 1, б показана микроструктура, имеющая начальную стадию деградации. Под воздействием высокой температуры происходит перераспределение молибдена в структуре стали – он выделяется из феррита с образованием карбидов. Размер карбидов составляет 1...2 мкм. Происходит снижение механических свойств: $\sigma_b = 470...495$ МПа; $\delta_5 = 25...27$ %, $\psi = 50-58$ %, $KCU = 220...240$ Дж/см². В дальнейшем происходит коагуляция карбидов, имеет место их скопление преимущественно по границам ферритных зерен. При этом по расположению карбидов можно судить о границах зерен. Размер коагулированных карбидов 2...4 мкм. Микроструктура стали показана на рисунке 1, в. Средние значения механических характеристик: $\sigma_b = 400...420$ МПа; $\delta_5 = 22...24$ %, $\psi = 46...53$ %, $KCU = 170...190$ Дж/см².

При дальнейшей деградации структуры происходит укрупнение карбидных частиц с образованием цепочек карбидов типа «ожерелья» по границам зерен при одновременном укрупнении карбидных частиц по телу зерен (рис. 1, г). Средний размер карбидов составляет 4...8 мкм. При этом наблюдается значительное снижение механических характеристик по сравнению со свойствами материала до эксплуатации: $\sigma_b = 355...370$ МПа; $\delta_5 = 21...22$ %; $\psi = 40...45$ %; $KCU = 90...110$ Дж/см². На завершающей стадии деградации структуры молибден практически полностью переходит из твердого раствора в карбиды. При этом средний размер карбидов составляет 8...14 мкм, они расположены по всему объему материала (рис. 1, д). Как следствие, происходит потеря пластичности и теплоустойчивости материала. При механической обработке заготовки из такого материала хрупко разрушаются (рис. 2).

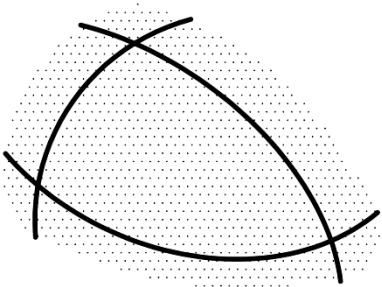
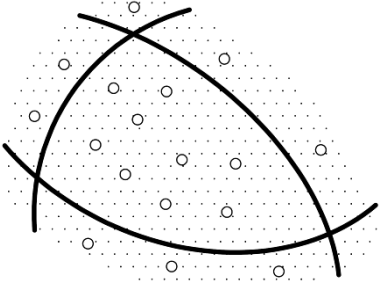
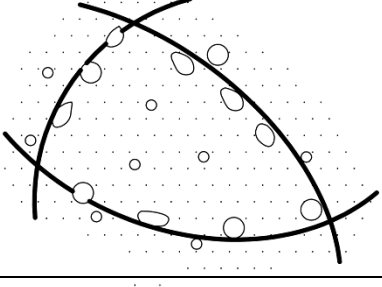
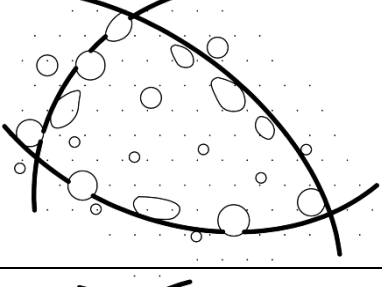



Рис. 2. Хрупкое разрушение образцов из стали 15X5M при механической обработке (излом показан стрелками)

Таким образом, очевидно, что чем больше размер коагулированных карбидов в структуре теплоустойчивой хромомолибденовой стали, тем значительнее снижение ее свойств.

На основании обобщения полученных данных разработана шкала баллов коагуляции карбидов в структуре теплоустойчивых хромомолибденовых сталей, позволяющая анализировать структуру оборудования из хромомолибденовых сталей, в том числе неразрушающей полевой металлографией, и определять фактическое состояние материала. Микроструктуры разделены на баллы по среднему размеру коагулированных карбидов. При помощи данной шкалы можно ориентировочно оценивать степень поврежденности структуры и, как следствие, деградации данных сталей. В таблице приведены баллы микроструктур, соответствующие им размеры коагулированных карбидов, схемы структурных изменений и средние значения механических свойств материала.

Характеристика баллов микроструктур теплоустойчивых хромомолибденовых сталей после длительной эксплуатации (см. рис. 1)

Балл микроструктуры	Вид структуры	Характеристика	Средние значения механических свойств			
			σ_b , МПа	δ_5 , %	ψ , %	KCU_2 , Дж/см ²
Балл 0		Структура – феррит с равномерно распределенными карбидами. Размер карбидов < 1 мкм	500...540	26...32	58...64	280...310
Балл 1		Структура – феррит и карбиды. Средний размер карбидов – 1...2 мкм	470...495	25...27	50...58	220...240
Балл 2		Структура – феррит и коагулированные карбиды, расположенные по границам зерен. Средний размер карбидов – 2...4 мкм	400...420	22...24	46...53	170...190
Балл 3		Структура – феррит и коагулированные карбиды, расположенные по границам зерен. Укрупнение карбидов в теле зерна. Средний размер карбидов – 4...8 мкм	355...370	21...22	40...45	90...110
Балл 4		Структура – феррит и коагулированные карбиды. Карбиды расположены по всему объему стали. Средний размер карбидов – 8...14 мкм	—*	—*	—*	—*
Требуемые значения механических свойств по ГОСТ 550 [4]		Структура – феррит с равномерно распределенными карбидами	≥ 392	≥ 22	≥ 50	≥ 118
* – При эксплуатации материал охрупчивается до такой степени, что изготовить образцы для испытаний не представляется возможным (при механической обработке происходит хрупкий излом заготовок).						

Установлена количественная взаимосвязь между предельным состоянием теплоустойчивых сталей 15ХМ, 15Х5М, 13Х9М, 10Х12В2МФ, 10Х13М1 и размером коагулированных карбидов металлов:

- при размере коагулированных карбидов в структуре стали 1...4 мкм (балл – 1 и 2) эксплуатация змеевика безопасна;

- при 4...8 мкм (балл – 3) дальнейшая эксплуатация безопасна при условии удовлетворительных результатов механических испытаний и сокращении времени до проведения следующего диагностирования материала;

- более 8 мкм (балл – 4) трубы змеевика подлежат замене (дальнейшая эксплуатация недопустима).

Заключение. Анализ изменения структуры и механических свойств исследованных сталей показал, что длительная эксплуатация теплоустойчивых сталей сопровождается деградацией структуры: коагуляцией карбидов, которая четко выявляется металлографическим анализом, в том числе и полевой металлографией непосредственно на объекте без вырезки образцов. При этом снижение механических свойств материала ниже минимальных допустимых значений явно заметно лишь на последних стадиях коагуляции карбидов (см. таблицу).

Разработана шкала деградации микроструктуры теплоустойчивых хромомолибденовых сталей, основанная на оценке размера коагулированных карбидов и значений механических свойств металла диагностируемого элемента конструкции (баллы от 0 (эксплуатация без ограничения по времени) до 4 (запрещение эксплуатации)).

Анализ микроструктуры сталей в полевых условиях с помощью переносного микроскопа является экспресс-методом контроля деградации и оценки состояния материала печных змеевиков. Применение экспресс-метода контроля материала длительно эксплуатируемых конструкций, заключающегося в сравнении структуры стали со шкалой баллов коагуляции карбидов, позволяет качественно оценить фактическое состояние материала и обеспечить дальнейшую безопасную работу технологического оборудования.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ентус, Н.Р. Трубчатые печи в нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности / Н.Р. Ентус, В.В. Шарихин. – М.: Химия, 1987. – 304 с.
2. Hill, T. Heater Tube Life Management / T. Hill // National Petroleum Refiners Association Plant Maintenance Conference 22–25 May 2000 / ERA Technology. – Houston, 2000. – P. 30–49.
3. Хромченко, Ф.А. Ресурс сварных соединений паропроводов / Ф.А. Хромченко. – М.: Машиностроение, 2002. – 352 с.
4. Трубы стальные бесшовные для нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности: ГОСТ 550. – М.: Изд-во стандартов, 1998 – 10 с.

Поступила 14.01.2015

CRITERIAL ESTIMATION OF STRUCTURE DEGRADATION OF THE HEAT-RESISTANT CHROME-MOLYBDENUM STEELS USED IN THE FIRED HEATERS COILS

A. KRYLENKO

In the article established the quantitative criterion for estimation the degree of degradation of heat-resistant chrome-molybdenum steels by the size of coagulated metal carbides in the microstructure and proposed scale of carbides coagulation, which allows to make objective decisions about the possibility of further safe operation of process equipment.