

**Т.Э. ШЕПИЛЬ, В.А. КАЧАНОВ**, канд. техн. наук,  
**Ю.Б. ДАНИЛОВ**, докт. техн. наук,  
**В.Ю. КОЗИН**, ОАО УкрНИИхиммаш», г. Харьков, Украина,  
**К.А. ЮЩЕНКО**, академик НАНУ, **В.С. САВЧЕНКО**, докт. техн. наук,  
ИЭС им. Е.О. Патона, г. Харьков, Украина

## **ИССЛЕДОВАНИЕ ПРИЧИН ВЫХОДА ИЗ СТРОЯ ТРУБ ЦЕНТРОБЕЖНОГО ЛИТЬЯ В ПЕЧИ РИФОРМИНГА В ПРОИЗВОДСТВЕ ПОЛУЧЕНИЯ АММИАКА НА РОВЕНСКОМ ОАО «АЗОТ»**

Проведений комплекс фізико-механічних, металографічних та електронно-мікроскопічних досліджень дозволив виявити основні причини руйнування високолегованих труб центробіжного лиття вітчизняного виробництва при їх експлуатації в печі риформинга виробництва аміаку.

Проведенный комплекс физико-механических, металлографических и электронно-микроскопических исследований позволил выявить основные причины разрушения высоколегированных труб центробежного литья отечественного производства при их эксплуатации в печи риформинга производства аммиака.

The complex of physical, mechanical, metallographic and electron microscopic studies revealed the main reasons for destruction of high centrifugal casting pipes domestic production in their operation in the furnace riformynha ammonia production.

### **Решаемая проблема.**

При модернизации печи риформинга применены высоколегированные жаропрочные трубы центробежного лиття отечественного производства, которые в течение года эксплуатации начали подвергаться разрушению.

«УкрНИИхиммаш» совместно с ИЭС им. Е.О. Патона проведены исследования по выяснению причин разрушения труб печей риформинга для одного из производств аммиака.

Трубчатые печи парового риформинга – весьма крупные и дорогостоящие агрегаты, и разрушение хотя бы одной трубы приводит к полной остановке агрегата синтеза аммиака и соответствующему недополучению целевого продукта.

Для изготовления труб паровых риформингов используются высоколегированные сплавы с повышенным содержанием углерода 0,4 % и выше, ко-

торые не являются ковкими и поэтому их изготавливают на установках центробежного литья.

Стоимость одной трубы на европейском рынке достигает 10000 Евро.

В мире имеется несколько заводов, производящих качественные трубы для печей риформинга.

В числе причин ускоренного разрушения труб может быть как перегрев со стороны горелок с наружной стороны, так и с внутренней.

Благодаря закоксованию катализатора, снижается теплоотвод, что приводит к интенсивному окалинообразованию и трещинообразованию с внутренней поверхности трубы.

Основной механизм повреждения труб риформинга – комбинация термических напряжений, направленных перпендикулярно стенке трубы, напряжений, порождаемых высоким давлением внутри трубы и окалинообразованием при закоксовании катализатора [1].

**Постановка задачи:** исследование причин разрушения трубы печи риформинга после года эксплуатации показало, что фактическая толщина стенки трубы, подвергшейся разрушению, – 17,35 мм; близлежащей трубы, не подвергшейся разрушению, – 15,7 мм.

Внутренняя поверхность разрушенной трубы покрыта темным неоднородным слоем на глубину до 1,35 мм.

Морфология излома (рис. 1) показала, что разрушение берет начало с внутренней поверхности трубы от темного слоя и носит хрупкий характер.

Концентраторами напряжений являются стыки зерен, и разрушение происходит путем скольжения по границам зерен.

Из рисунка видно, на изломе ярко выраженная площадка сдвиговой деформации, берущая начало от внутренней поверхности окисленной трубы.

На внутренней поверхности не разрушенного участка трубы окалина отсутствует, отчетливо просматриваются следы механической обработки трубы после литья.

Измерения твердости по сечению стенки трубы, подвергшейся разрушению, показали, что твердость внутренней поверхности, покрытой окалиной, составляет 380 НВ, в среднем сечении – 260 НВ и вблизи наружной поверхности – 250 НВ.

Неоднородность изменения твердости по сечению трубы свидетельствует о значительных внутренних напряжениях в металле и снижении сопротив-

ления ползучести.



Рис. 1. Морфология излома

Проведенный общий химический анализ металла труб представлен в таблице 1.

Таблица 1

Труба	C	Cr	Ni	Si	Mn	Nb	Cu	Mo
Не бывшая в работе	-	24,0	18,0	1,23	0,50	-	-	-
Разрушившаяся	0,58	26,34	19,3	1,07	1,33	1,14	0,04	0,32
Не разрушившаяся	0,52	24,6	18,4	1,77	1,85	0,31	0,09	0,31

Сопоставляя данный химический состав металла труб с данными жаропрочных сталей для центробежнолитых труб, приведенных в ТУ26-02-5475-94, можно сделать вывод, что материал исследуемых труб не соответствует маркам сталей данного ТУ.

Близкой по химсоставу, согласно ТУ26-02-5475-94 является сталь 45Х25Н20С.

Контроль механических свойств разрушившейся трубы производили в соответствии с ГОСТ 6996-66 и ГОСТ 9454-78 на продольных образцах.

Изготовленных из сегмента трубы.

Результаты испытаний представлены в таблице 2.

Таблица 2

Материал	Предел прочности, Н/мм <sup>2</sup>	Предел текучести, Н/мм <sup>2</sup>	Относительное удлинение, %	Относительное сужение, %	Ударная вязкость КСЧ, Дж/см <sup>2</sup>
Исследуемый образец	440	374	1	0	2,45
45Х25Н20С по данным ТУ 26-02-5475-94	441	245	10	10	-

Результаты механических испытаний (таблица 2) показали:

- завышенное значение предела текучести;
- очень низкие значения относительного удлинения и относительного сужения;
- низкое значение ударной вязкости ( $2,45 \text{ Дж/см}^2$ ) свидетельствует о хрупком состоянии материала.

Характер разрушения внутренней поверхности сплава трубы изучали на сканирующем электронном микроскопе Samskan-4.

В результате исследований в поверхностном слое выявлены трещины (рис. 2).

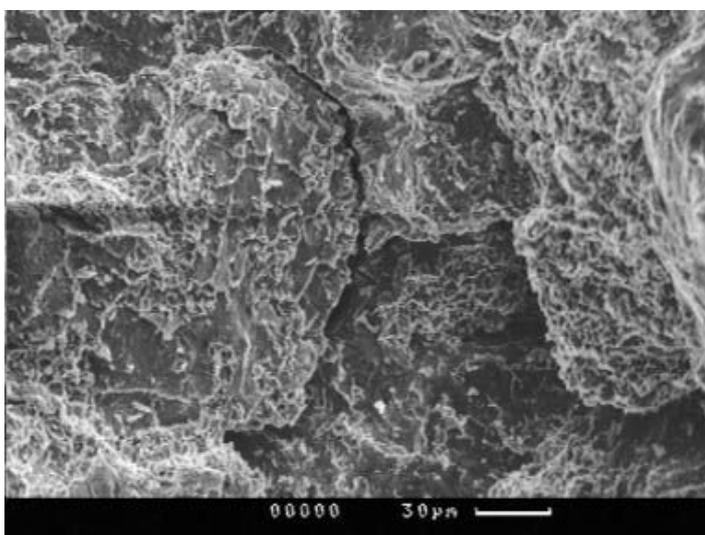


Рис. 2. Фрактография слоя внутренней поверхности трубы

Обнаруженные трещины создают пути проникновения рабочей среды вглубь металла.

Для изучения распределения элементов по сечению толщины стенки разрушившейся трубы был использован метод микрорентгеноспектрального анализа (рис. 3).

Результаты анализа свидетельствуют, что темный слой разрушившейся трубы Spektrum 4 и Spektrum 3 представляют собой:

- окисел никеля  $\text{NiO}$ , который в данных сплавах образуется путем быстрого беспорядочного роста на ранней стадии окисления;
- окисел хрома типа  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , который в данных сплавах должен выполнять защитные функции и чей медленный рост замедляет скорость окисления;
- промежуточный слой шпинелей типа  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$ , где никель может находиться в свободном состоянии в виде включений.

Sample: X25H20										
Processing option : All elements analysed (Normalised)										
All results in weight%										
Spectrum	C	O	Si	Cr	Mn	Fe	Ni	Nb	Mo	Total
Spectrum 1	3,78		2,02	27,2	0,86	47,73	17,32	0,53	0,56	100
Spectrum 2	5,97		1,78	25,22	0,85	48,29	17,33	0,31	0,24	100
Spectrum 3	2,61	17,5	3,02	24,78	1,21	36,84	13,22	0,38	0,43	100
Spectrum 4	0,74	24,93	1,87	24,08	0,95	34,64	12,21	0,19	0,39	100
Max.	5,97	24,93	3,02	27,2	1,21	48,29	17,33	0,53	0,56	
Min.	0,74	0	1,78	24,08	0,85	34,64	12,21	0,19	0,24	

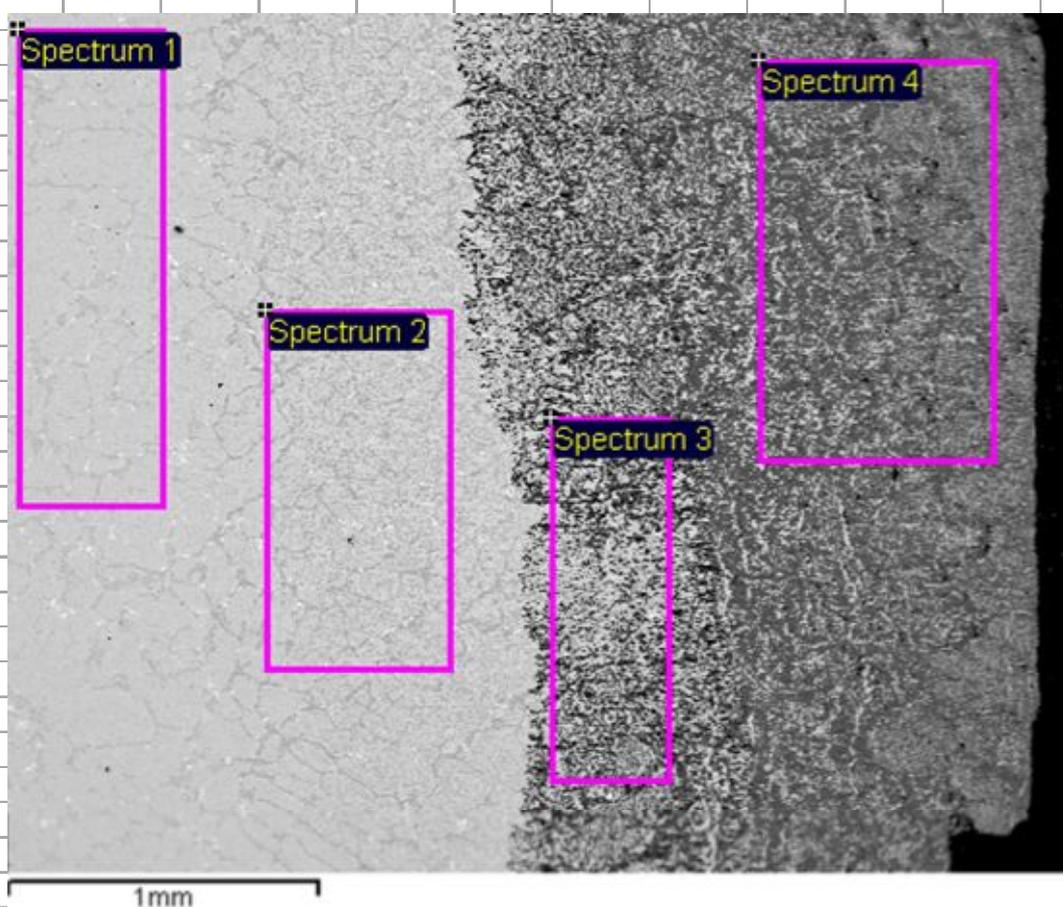


Рис. 3. Послойный микрорентгеноспектральный анализ по толщине стенки разрушившейся трубы

Однако, по мере образования защитной окисной пленки  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  при определенном температурном режиме в металле трубы может уменьшаться количество хрома, и окалина начинает глубоко распространяться в металл, производя большие изменения в его поверхностном слое (рис. 4).

Опасность такого обеднения заключена в чувствительности этой «обедненной» области металла к внутреннему окислению [2], что, по-видимому, и отразилось на катастрофическом снижении ресурса работы трубы до 1 года эксплуатации.

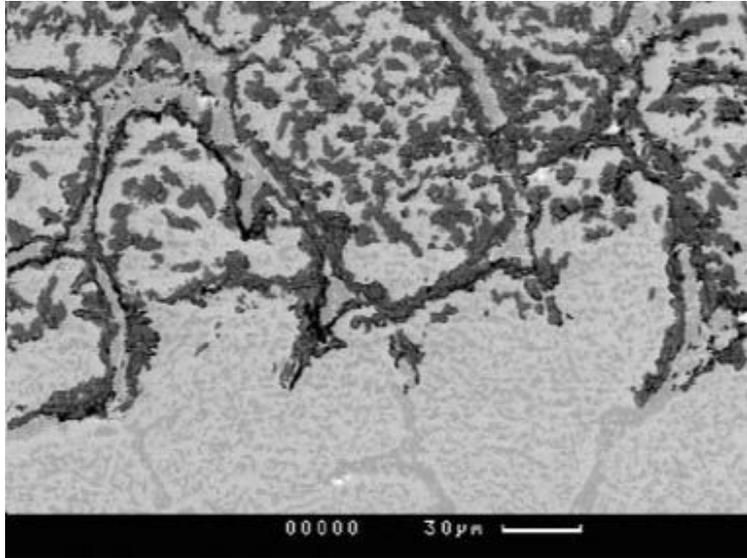


Рис. 4. Проникновение окалины в поверхностный слой металла

Кроме карбидов в теле зерна аустенита выявлены интерметаллидные соединения типа FeCr, представляющие  $\sigma$ -фазу (рис. 5).

Микрорентгеноспектральный анализ выявил наличие микродобавок вольфрама и титана в металле трубы.

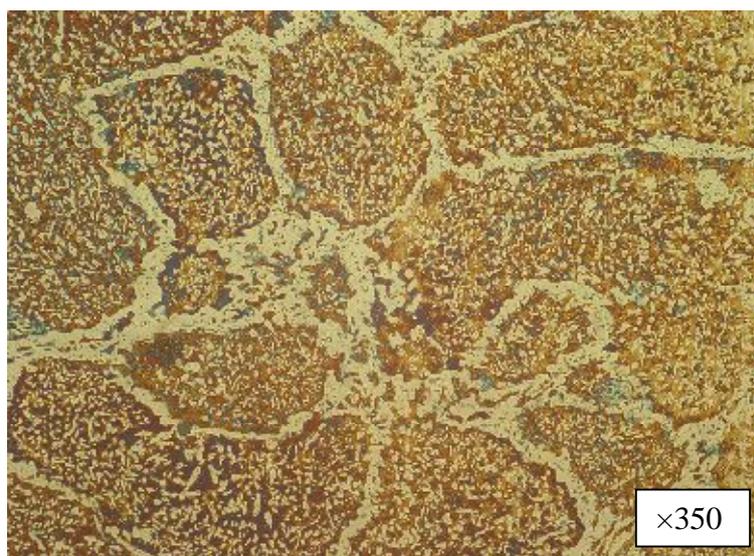


Рис. 5 . Микроструктура металла разрушившейся трубы на глубине 2,6 мм от внутренней стенки

В металле стенки трубы, непосредственно под темным слоем наблюдается ликвация по углероду (от 2,46 % до 17,95 %).

Проникновение в металл такого количества углерода, по-видимому, связано с образованием углерода (сажи) на катализаторе и последующей его диффузией через образовавшуюся окалину в металл в результате локального перегрева внутренней стенки трубы.

В соответствии с ТУ 26-02-5475-1085-88 глубина пористого слоя с внутренней стороны трубы не должна превышать 2/3 припуска на механическую обработку.

По-видимому, полностью дефектный слой не был удален при механической обработке, что и привело к заметному зазору между стенкой трубы и катализатором за счет вскрытых пор в дефектном слое, а это, в свою очередь, привело к локальному перегреву внутренней поверхности трубы, образованию углерода на катализаторе и активации поверхности металла с образованием окалины на внутренней стенке трубы толщиной 1,35 мм и твердостью 380 НВ.

Перегрев внутренней стенки трубы с последующей диффузией углерода, образовавшегося на поверхности катализатора, вызвали ряд структурных изменений в металле:

- разрушение стабилизирующей сетки мелкодисперсных вторичных карбидов в аустенитной матрице, что резко снизило устойчивость к ползучести и зарождению микротрещин по границам зерен;

- образование большого количества первичных игольчатых карбидов хрома по границам зерен аустенита с возникновением высоких неоднородных внутренних напряжений, а также появление охрупчивающей  $\sigma$ -фазы внутри зерен послужило основной причиной коррозионного растрескивания металла трубы.

### **Выводы.**

Проведенный комплекс физико-механических металлографических и электронно-микроскопических исследований показали:

- в макроструктуре разрушившейся трубы не обнаружены столбчатые кристаллы дендритов, которых согласно ТУ 26-02-5475-1085-88 должно быть до 50% по толщине трубы;

- разрушение стабилизирующей сетки мелкодисперсных вторичных карбидов резко снизило устойчивость к ползучести стали и зарождению микро-

трещин по границам зёрен;

- образование окалины на внутренней стенке трубы с твёрдостью 380НВ привело к значительным внутренним напряжениям.

**Список литературы:** 1. *Брайтлинг Д.Р.* Трубы парового риформинга – мониторинг, конструкция и особенности эксплуатации / *Д.Р. Брайтлинг, В.Б. Кузнецов, Б.Р. Фишер* // Химическая техника. – 2006. – № 5. – С. 10 – 20. 2. *Симс Ч.* Жаропрочные сплавы / *Ч. Симс, В. Хагель.* – М.: «Металлургия», 1976. – 568 с.

*Поступила в редколлегию 25.03.10*

УДК 620.193.4

**Д.В. БОБКОВ**, канд. техн. наук, **В.А. КАЧАНОВ**, канд. хим. наук,  
**Ю.Б. ДАНИЛОВ**, докт. техн. наук, **Е.К. ГВОЗДИКОВА**,  
**Т.Э. ШЕПИЛЬ**, **Т.А. БАЛАК**,  
**В.Ю. КОЗИН**, ОАО «УкрНИИХиммаш», г. Харьков, Украина

## **ОЦЕНКА КОРРОЗИОННОЙ СТОЙКОСТИ НОВЫХ КОНСТРУКЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ В СРЕДАХ ЭКСТРАКЦИОННОЙ ФОСФОРНОЙ КИСЛОТЫ**

Для визначення корозійної стійкості нових вітчизняних та іноземних сталей і сплавів були проведені промислові корозійні дослідження зразків конструкційних матеріалів та їх зварних з'єднань в екстракційній фосфорній кислоті, металографічні та електрохімічні дослідження. На підставі проведених досліджень розроблені рекомендації на конструкційні матеріали для розробки реактора екстракційної фосфорної кислоти.

Для определения коррозионной стойкости новых отечественных и импортных сталей и сплавов были проведены промышленные коррозионные испытания образцов конструкционных материалов и их сварных соединений в экстракционной фосфорной кислоте, металлографические и электрохимические исследования. На основании проведенных исследований разработаны рекомендации на конструкционные материалы для разработки реактора экстракционной фосфорной кислоты.

To determine the corrosion resistance of new domestic and foreign steels and alloys were conducted industrial corrosive samples of construction materials and their welded joints in extraction phosphoric acid, metallographic and electrochemical study. Based on research developed-driven recommendations for structural materials development for reactor extractive phosphoric acid.