

# ДЕГРАДАЦИЯ МАТЕРИАЛОВ

УДК 620.18 + 620.19

## КОРРОЗИЯ ПЕЧНЫХ ЗМЕЕВИКОВ ИЗ ХРОМОНИКЕЛЕВЫХ СПЛАВОВ СОСТАВА Fe—35Ni—25Cr—Nb НА НЕФТЕПЕРЕРАБАТЫВАЮЩИХ ПРЕДПРИЯТИЯХ

**Е.И. МАСЛИКОВА<sup>1</sup>, канд. техн. наук, доц., М.А. ДОБРОТВОРСКИЙ<sup>2</sup>, канд. физ.-мат. наук,  
Е.П. ШЕВЯКОВА<sup>2</sup>, А.С. БОРЗЕНКО<sup>2</sup>, М.А. СИМАНОВ<sup>2</sup>, М.А. КАРАВАЕВА<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого (СПбПУ), Санкт-Петербург, 195251, РФ,

<sup>2</sup>ЗАО «НПО «ЛЕНКОР», Санкт-Петербург, 196084, РФ,  
e-mail: office@npo-lencor.ru

DOI: 10.31044/1684-579X-2020-0-4-42-48

Поступила в редакцию 10.07.2019; после доработки 15.11.2019; принята к публикации 10.12.2019

*В данной работе исследовали трубы печей парового риформинга установок для получения водородсодержащего газа после эксплуатации в течение 3–7 лет при температурах 530–900 °C, в том числе и после их разгерметизации. Выполнены металлографические исследования структуры труб и механические испытания. Получены карты распределения легирующих элементов в поперечном сечении труб и определен фазовый состав. Оксиды обнаруживаются не только в поверхностной пленке, но также в месте расположения эвтектических карбидов и в аустенитной матрице на значительной глубине выявлена большая потеря пластических свойств материала. Построены зависимости допустимых напряжений от времени эксплуатации при заданных температурах.*

**Ключевые слова:** печные змеевики, хромоникелевые сплавы, коррозия, деградация структуры, механические свойства.

### Введение

В нефтехимической промышленности существует ограниченное количество областей, где материалы испытывают высокие температурные нагрузки при одновременном воздействии агрессивной среды. Среди них производство этилена путем парового крекинга, производство аммиака, метанола, водорода и синтетического газа путем парового риформинга. Реакционные печи парового риформинга являются наиболее важной частью установок получения водорода, которые около полувека эксплуатируются в аммиачной промышленности [1], а в последние десятилетия, в связи с развитием процессов глубокой переработки нефти, и на предприятиях нефтеперерабатывающей промышленности [2–4]. За эти годы накоплен большой опыт проектирования и эксплуатации печей парового риформинга, включая их главную составляющую — трубы печных змеевиков. Получены многочисленные данные о ресурсе печных труб, причинах их разрушения в процессе эксплуатации.

Центральным вопросом проектирования и изготовления змеевиков печей парового риформинга является выбор материала труб, который определяет их эксплуатационный ресурс. Конструкционный материал должен обладать высокой механической прочностью, жаростойкостью, устойчивостью к ползучести, к высокотемпературному охрупчиванию, обладать свойствами стабилизации карбидов. Указанным требованиям отвечают только специальные сплавы, производство которых освоено за рубежом [5], а также в отечественной промышленности [6].

Используются трубы, произведенные путем центробежного литья сплавов, известных под общим названием «высоколегированные сплавы». К ним относятся хромоникелевые стали типа НК, содержащие порядка 25% хрома и 20% никеля, а также стали типа НР с 25% хрома и 35% никеля [4]. Кроме того, такие сплавы могут содержать примеси ниобия, ванадия, вольфрама, циркония и различные микродобавки. Эти сплавы широко используют в химической

и нефтехимической промышленности для змеевиков в установках риформинга. Особенностью их эксплуатации является высокая температура (до 1000 °С на внешней поверхности трубы) и температурный градиент по сечению, который сохраняется в течение длительного срока службы.

В результате контакта с проходящим по трубам углеродсодержащим материалом происходит диффузионное насыщение углеродом; со стороны наружной поверхности трубы контактируют с окислительной печной атмосферой. Длительная эксплуатация труб, работающих при высоких температурах в условиях нагревания и окисления, неизбежно приводит к деградации микроструктуры и преждевременным отказам из-за деформации ползучести и высокотемпературного охрупчивания. К настоящему времени накоплен довольно большой объем исследований эволюции микроструктуры Fe—35Ni—25Cr—Nb сплавов [7—18]. Однако предотвращение преждевременных отказов труб при эксплуатации в конкретных условиях остается по-прежнему актуальной задачей из-за нестабильных условий эксплуатации, связанных с технологическими остановками, локальными перегревами вследствие закоксовывания внутренней поверхности труб и снижения теплоотвода, воздействием среды и пр.

В мировой практике исследований аварий на нефтеперерабатывающих предприятиях имеются случаи разгерметизации змеевиков печей парового риформинга, выполненных из хромоникелевых сплавов состава группы HP—Nb. Нередко вследствие образования пробки из катализатора и локального перегрева змеевика в результате нарушения теплообменных процессов происходит его разрушение (растresкивание) в продольном направлении [3, 13].

Целью работы является исследование влияния градиента рабочей температуры по длине труб печей парового риформинга на структу-

ру и механические свойства при их длительной эксплуатации.

### Материалы и методика проведения исследований

В работе исследовали трубы печей парового риформинга установки для получения водородсодержащего газа после эксплуатации в течение нескольких лет и их последующей разгерметизации. Трубы выполнены методом центробежного литья сплавов HP-группы (25Cr—35Ni—Nb). Вырезку образцов для металлографических исследований и механических испытаний проводили из различных по высоте участков трубы, что позволило проанализировать влияние на механические свойства и структуру градиента рабочей температуры в верхней (на входе) и нижней (на выходе) частях печи.

Образцы 1 и 3 вырезаны из верхней, ближе к входу, части трубы с более низкой температурой службы. Образцы 2 и 5 — из нижней части труб ближе к выходу, с более высокой температурой службы. Образец 4 — из средней части трубы.

Химический состав металла труб определяли спектрометром рентгенофлуоресцентным Delta Series DP-2000 в соответствии с ГОСТ Р 54153. Условия эксплуатации труб и химический состав сплавов по основным компонентам приведены в табл. 1 и 2.

Механические испытания на статическое растяжение выполнены на универсальной испытательной машине Instron 8801 в соответствии с ГОСТ 1497; на ударный изгиб — с использованием маятникового копра Instron 600MPX в соответствии с ГОСТ 9454; на длительную прочность — с использованием испытательной установки РУП в соответствии с ГОСТ 10145.

Металлографические исследования выполнены с использованием оптического микроскопа Versamet и растрового электронного микроскопа Supra 55 VP с использованием приставки

#### 1. Технические параметры эксплуатации труб

Образец	Температура на входе печи	Температура на выходе печи	Расчетная температура стенки трубы	Макс. рабочее давление, МПа	Срок службы
1 (в) 2 (н)	530—543 °С	770—845 °С	908 °С	2,78	7 лет (56 000 ч)
3 (в) 4 (с) 5 (н)	830—840 °С	870—883 °С	930 °С	2,86	3 года (24 000 ч)

Примечание: (н), (с), (в) — соответственно нижняя, средняя и верхняя часть трубы.

## 2. Содержание основных компонентов в исследованных образцах

Образец	Fe	Ni	Cr	Mn	Si	Nb	Ti	Cu	V
1	34,82	35,77	25,31	1,06	1,33	1,22	—	—	—
2	34,1	36,27	25,51	1,08	1,22	1,29	—	—	0,08
3	37,92	32,25	25,52	1,35	1,39	0,74	0,17	—	0,07
4	37,56	32,11	25,56	1,46	1,57	0,75	0,16	0,16	0,09
5	37,72	32,03	25,69	1,34	1,41	0,77	0,17	0,20	0,09

рентгеноспектрального анализа X-MAX производителя Oxford Instruments после химического травления образцов в растворе  $HCl + HNO_3$  в соотношении 3:1.

## Результаты экспериментальных исследований

По результатам механических испытаний образцов (табл. 3) при 20 °C выявлена большая потеря пластических свойств материала. Значения ударной вязкости составляют не более 3,2 Дж/см<sup>2</sup>, что указывает на высокую степень охрупчивания металла. Временное сопротивление ( $\sigma_v$ ) для испытанных образцов в большинстве случаев близко к нижнему пределу литературных данных для сплавов группы НР [19]. Существенных различий в механических свойствах образцов 3–5, вырезанных из разных по высоте участков трубы, не выявлено. Следует отметить также, что при 20 °C отношение  $\sigma_{0,2}/\sigma_v > 0,8$  для образцов 2, 3 и 5, что, согласно [20], свидетельствует о практически исчерпанном запасе пластичности.

По результатам механических испытаний при 871 °C, 908 °C и 940 °C установлено, что относительное остаточное удлинение в основном ниже литературных данных при сохранении удовлетворительных прочностных харак-

теристик. Однако значения предела текучести и временного сопротивления ниже для образца 5 с более высокой рабочей температурой в нижней части печи, чем для образца 3 из верхнего участка, расположенного ближе к входу в печь.

Результаты замеров твердости в целом однородны: 173–178 HB на образцах 3, 4, 5 и 181, 171 HB на образцах 1 и 2 соответственно.

Испытания металла нижней части реакционных труб на длительную прочность выполняли по методике ГОСТ 10145 при температуре 908 °C и 940 °C на базе 1500 ч. Расчетные величины напряжений при испытаниях на длительную прочность приведены в табл. 4.

С использованием экспериментальных данных получены уравнения длительной прочности для исследованных образцов:

$$\sigma_2 = 81,4 - 22,05 \cdot \log\left(\frac{t}{t_0}\right);$$

$$\sigma_3 = 59,9 - 15,52 \cdot \log\left(\frac{t}{t_0}\right);$$

$$\sigma_5 = 39,46 - 10,24 \cdot \log\left(\frac{t}{t_0}\right),$$

где  $t_0 = 1$  ч.

Построены зависимости допустимых напряжений от времени эксплуатации при заданных

## 3. Механические свойства

Образец	Температура испытаний, °C	Условный предел текучести $\sigma_{0,2}$ , МПа	Временное сопротивление $\sigma_v$ , МПа	Относительное остаточное удлинение, %	Относительное остаточное сужение в шейке, %	Ударная вязкость KCU, Дж/см <sup>2</sup>
2		382,0	429,2	1,5	1,3	3,2
3		381,5	465,9	1,7	2,0	2,47
4	20	340,7	467,0	1,7	1,1	2,68
5		382,7	441,3	2,3	2,1	2,50
[19]		250,0	450,0	8,0	—	—
2	908	135,3	185,9	33,2	44,0	
[19]		≥ 118,0	≥ 147,0	≥ 30,0	—	—
3		145,9	198,1	19,6	44,9	
5	871	141,1	186,6	19,5	44,7	
[19]		126,0	166,0	20,5	—	—
3	940	120,1	156,9	24,5	52,3	
5		107,4	142,1	26,4	58,9	
[19]		82,0	112,0	31,6	—	—

#### 4. Расчетные величины напряжений при испытаниях на длительную прочность

Продолжительность испытаний, ч	Образец		
	2	3	5
	Температура испытаний, °С		
	908	940	940
Напряжение, МПа			
100	37,3	—	—
200	30,7	—	—
500	21,9	18,0	11,8
1000	15,3	13,3	8,7
1500	11,4	10,6	6,9

температурах (рис. 1). Сравнение с данными, полученными экстраполяцией зависимостей, приведенных в [19], указывает на значительную потерю длительной прочности образцов 2, 3 и 5 в процессе эксплуатации.

Микроструктура центральной части сечения труб на всех образцах типична для Fe—Cr—Ni сплавов после длительной эксплуатации при высоких температурах: аустенитная матрица, окруженная грубыми эвтектическими карбидами, с дисперсными вторичными карбидами внутри зерен аустенита, более плотно расположеными вблизи эвтектических карбидов (рис. 2).

Методом растровой электронной микроскопии с использованием рентгеновского микролинзовочного анализа установлено, что в центральной части сечения труб кроме грубых эвтектических карбидов на основе хрома (преимущественно  $\text{Me}_{23}\text{C}_6$ ) имеются крупные включения  $G$ -фазы

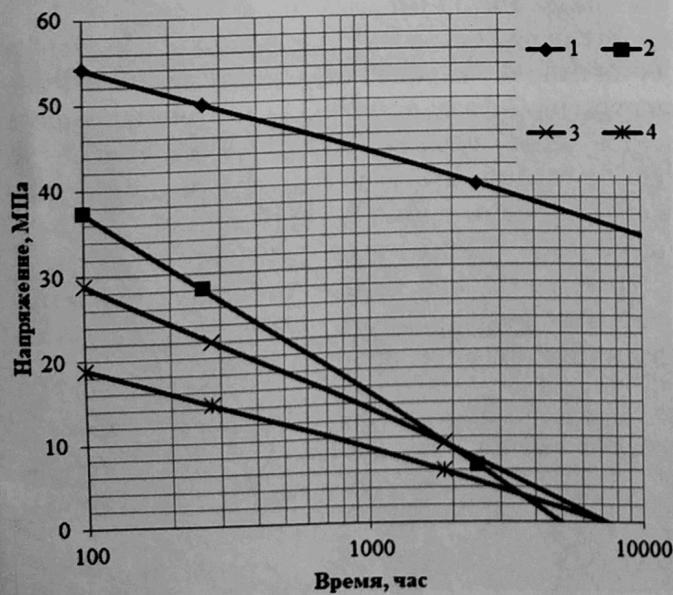


Рис. 1. Допустимые напряжения в зависимости от времени эксплуатации:  
1 — по данным [19]; 2 — для образца 2 (при 908 °C); 3 — для образца 3 (при 940 °C); 4 — для образца 5 (940 °C)

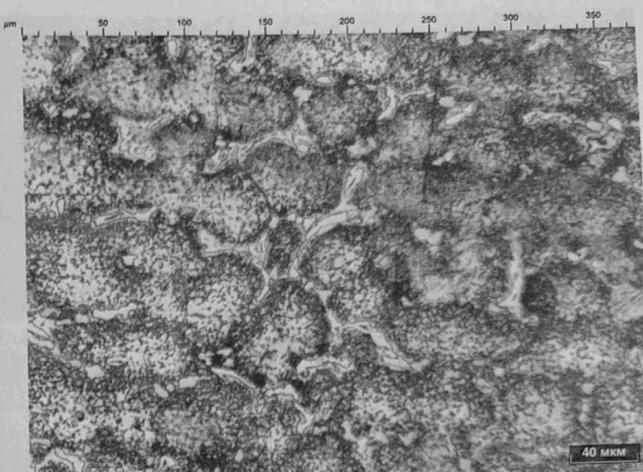


Рис. 2. Микроструктура образца 2, центральная часть сечения трубы,  $\times 100$

( $\text{Nb}_6\text{Ni}_{16}\text{Si}_7$ ) [12]. Частичное превращение первичного карбида ниобия в никель-ниобиевые силициды при температурах от 700 до 1000 °C в модифицированных ниобием НК- и НР-сплавах существенно влияет на их высокотемпературные механические свойства [8—9].

Послойное картирование показало, что частицы  $G$ -фазы расположены в цепочках эвтектических карбидов хрома и на стыках зерен аустенитной матрицы в виде светлых выделений. Карбид ниобия в центральной части сечения трубы обнаружен только на образце 1 с более низкой рабочей температурой, в окружении  $G$ -фазы (рис. 3).

Со стороны внутреннего края на всех образцах обнаружена межкристаллитная коррозия, которая распространяется внутрь на глубину от 10 до 70 мкм. Как со стороны внутреннего края, так и со стороны наружного имеется обедненный карбидами слой, толщина которого увеличивается в 2 раза и более в нижней части трубы по сравнению с верхней (табл. 5). На некоторых образцах (2, 4) со стороны внутреннего края глубина обезуглероживания достигает 200—300 мкм, что указывает на локальные ко-

#### 5. Структурные зоны со стороны внутреннего и наружного края сечения труб (мкм)

Образец	Внутренний край		Наружный край	
	Обезугле- роженный слой, мкм	Межкристал- литная кор- розия, мкм	Обезугле- роженный слой, мкм	Окалина, мкм
1 (в)	~70	до 10	~30	<50
2 (н)	до 200	до 100	~80	122
3 (в)	~70	до 30	~100	150
4 (с)	до 300	до 70	~170	167
5 (н)	~140	до 40	~160—200	157

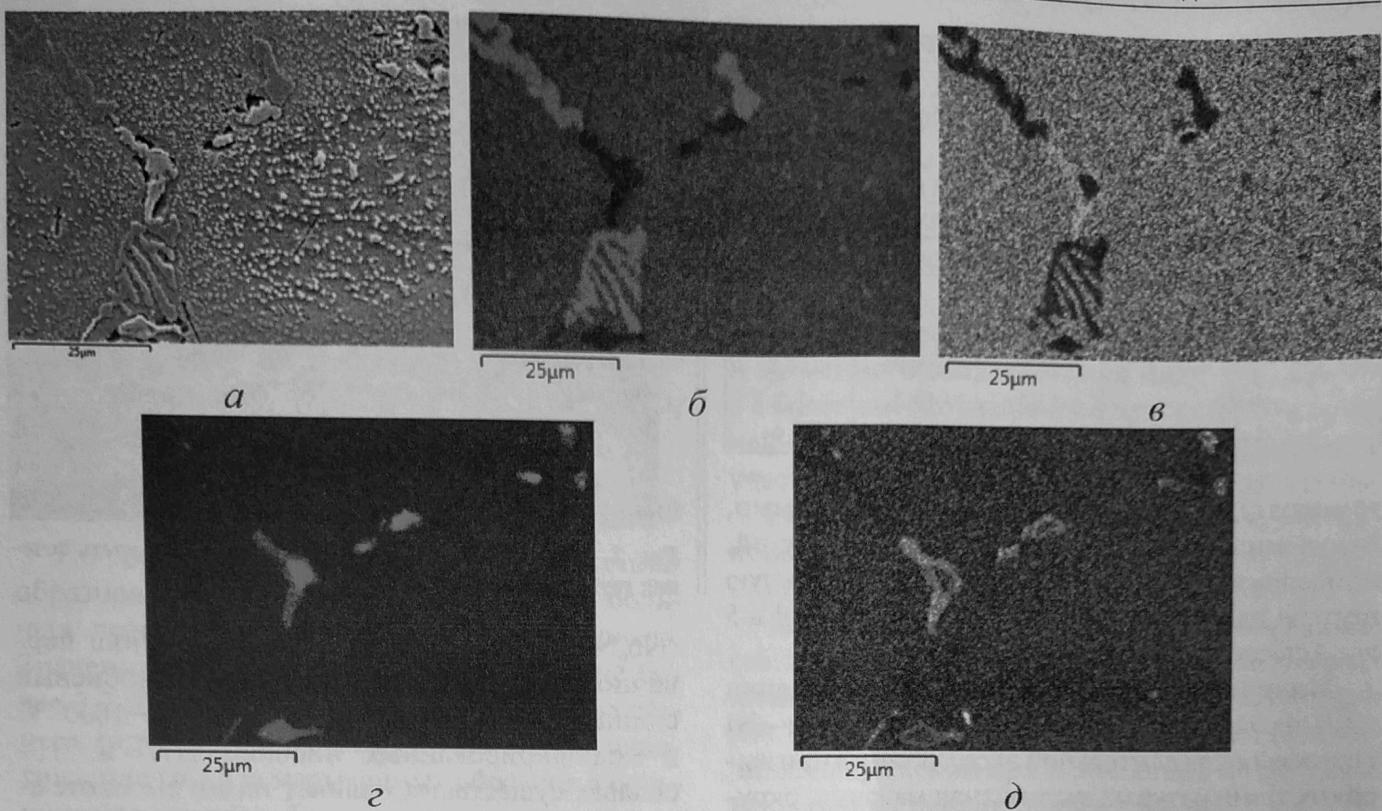


Рис. 3. Микроструктура центральной части сечения образца 1 (а) и карты распределения элементов: б — Cr; в — Ni; г — Nb; д — Si

лебания температуры и состава среды контактирующей с поверхностью среды.

На наружной поверхности труб наблюдается питтинговая коррозия и слой окалины. Толщину слоя окалины сложно контролировать, так как из-за ее хрупкости и рыхлости она постоянно скальвается. Тем не менее влияние температурного фактора очевидно. По результатам микрорентгеноспектрального анализа основную часть в окалине составляют оксиды хрома (табл. 6).

Элементное картирование сечения трубы вблизи внутреннего края показало наличие тонкой, толщиной не более 10 мкм, пленки оксидов, преимущественно хрома и кремния (рис. 4). Оксиды обнаруживаются также в частично обезуглероженном слое на месте эвтектических карбидов и в аустенитной матрице. Значительную долю в приповерхностной зоне составляет *G*-фаза, сохранились отдельные включения карбидов ниобия в цепочках *G*-фазы.

Со стороны наружного края сечения труб отмечено образование микротрещин, направленных от поверхности к центру сече-

ния по цепочкам из крупных эвтектических карбидов на глубину до 60 мкм. Образованию трещин способствует, как правило, питтинговая коррозия на наружной поверхности труб (рис. 5).

В табл. 7 приведены результаты элементного анализа состава структурных составляющих в точках 1, 2, 3, 4 (см. рис. 5, б) в зоне образования микротрещины.

Высокое содержание Cr в точке 1 указывает на наличие карбида  $M_{23}C_6$ ; в точках 2 и 4 обнаружена *G*-фаза; в точке 3 — матричная  $\gamma$ -фаза с пониженным содержанием хрома. Снижение концентрации хрома в твердом растворе способствует снижению коррозионной стойкости сплава. Таким образом, наряду с тепловым старением металла крайне опасными являются коррозионные процессы на поверхности металла, инициирующие его разрушение.

#### 7. Элементный состав структурных составляющих образца 2 вблизи микротрещины

Хим. эл., % (мас.)	Точка 1	Точка 2	Точка 3	Точка 4
C	1,47	—	—	—
Si	0,15	9,37	0,64	9,60
Cr	86,09	3,26	17,10	8,90
Fe	6,99	8,01	40,77	4,06
Ni	4,69	46,86	41,49	43,65
Nb	0,60	30,01	—	32,10

#### 6. Содержание оксидов в окалине

Оксид	SiO <sub>2</sub>	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Ni <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Количество, %	7,84	77,76	2,45	6,89	4,19

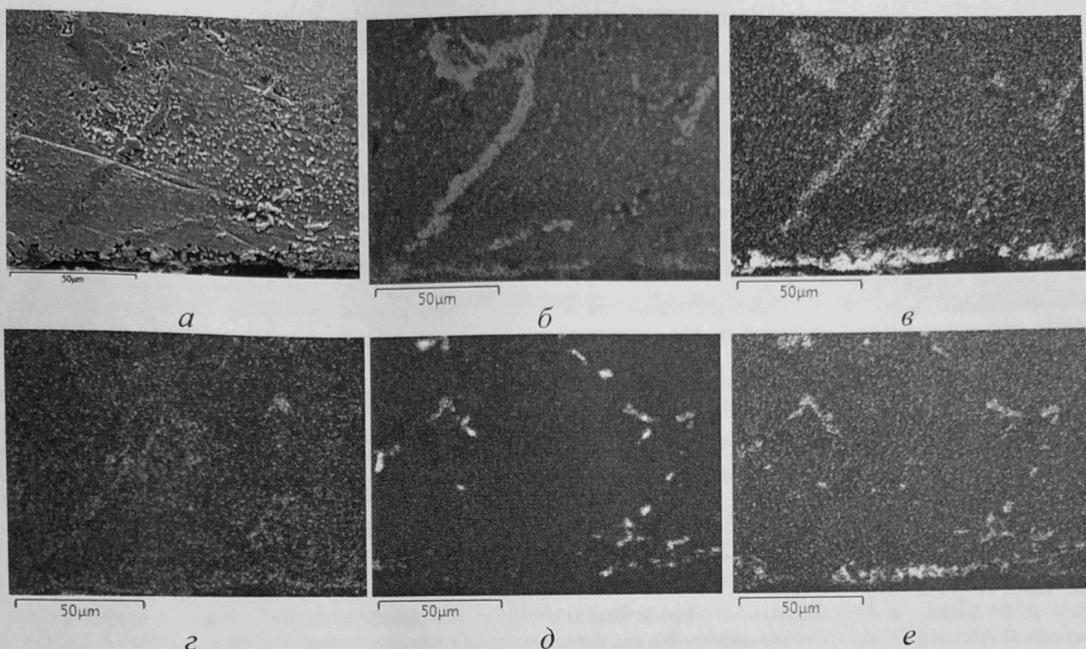


Рис. 4. Микроструктура со стороны внутреннего края сечения образца 1 (а) и карты распределения элементов: б — Cr; в — O; г — C; д — Nb; е — Si

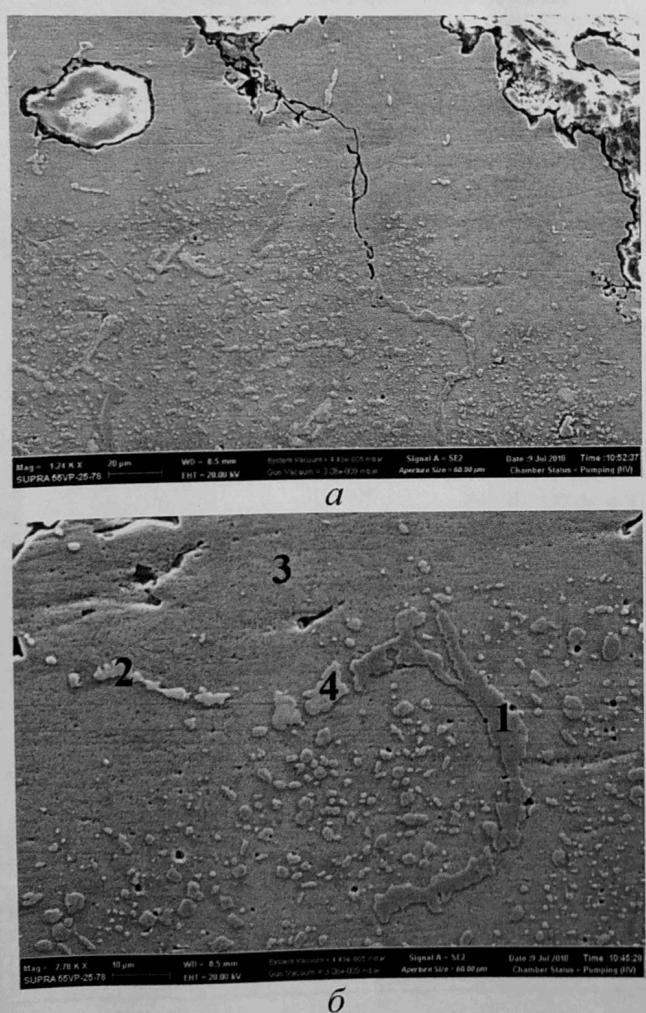


Рис. 5. Наружный край сечения образца 2:  
а — микротрешина, ×1240; б — участок для определения элементного состава, ×2780

## Заключение

1. По результатам механических испытаний выявлено значительное снижение характеристик пластичности и длительной прочности металла в нижних частях реакционных труб (на выходе из печи) по сравнению с литературными данными для аналогичных сплавов, что может быть связано с интенсивным выделением хрупкой  $G$ -фазы по границам матричной  $\gamma$ -фазы, особенно при возможных перегревах в процессе эксплуатации.

2. В нижней части реакционных труб наблюдается более интенсивное воздействие технологической среды, выраженное в существенно большей межкристаллитной коррозии и толщине обезуглероженного слоя по сравнению с верхней частью.

3. Со стороны наружного края сечения труб отмечено образование микротрещин по цепочкам крупных эвтектических карбидов, инициаторами которых является, как правило, питтинговая коррозия.

4. В сочетании с тепловым старением коррозионные процессы на поверхности реакционных труб существенно снижают их долговечность, особенно при возможных локальных перегревах.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Cruz F.E., Oliveira Jr.S. Petroleum refinery hydrogen production unit: exergy and production cost evaluation // Int. J. Thermodyn. 2008. V. 11. P. 187–193.

2. Davis R.A., Patel N.M. Refinery hydrogen management // PTQ Spring. 2004. V. 75. No 85. P. 29–35.
3. Guglielmino E. et al. Creep damage of high alloyed reformer tubes // Handbook of materials failure analysis with case studies from the chemicals, concrete and power industries. Butterworth-Heinemann. 2016. P. 69–91.
4. Garbiak M., Jasiński W., Piekarski B. Published quarterly as the organ of the foundry commission of the polish academy of sciences materials for reformer furnace tubes. history of evolution // Archives of Foundry Engineering. 2011. V. 11. No 2. P. 47–52.
5. Farrar C. The alloy tree: A guide to low-alloy steels, stainless steels and nickel-base alloys. Elsevier, 2004. 192 p.
6. Коррозионностойкие, жаростойкие и высокопрочные стали и сплавы; справ. изд. / А.П. Шлямнев и др. М.: «Промметсплав», 2008. 336 с.
7. Chen T. et al. Carburization of ethylene pyrolysis furnace tube in a petrochemical plant // Journal of Pressure Vessel Technology. 2015. V. 137. No 6. P. 1–11.
8. Bonaccorsi L. et al. Damage analysis in Fe—Cr—Ni centrifugally cast alloy tubes for reforming furnaces // Engineering Failure Analysis. 2014. V. 36. P. 65–74.
9. de Almeida L.H., Ribeiro A.F., Le May I. Microstructural characterization of modified 25Cr—35Ni centrifugally cast steel furnace tubes // Materials Characterization. 2002. V. 49. No 3. P. 219–229.
10. Raj A. et al. Performance and life assessment of reformer tubes in petrochemical industries // High Temperature Materials and Processes. 2014. V. 33. No 3. P. 217–230.
11. Liu C. et al. Carbide transformation in carburised zone of 25Cr35NiNb + MA alloy after high-temperature service // Materials at High Temperatures. 2016. V. 33. No 1. P. 98–104.
12. Jasiński W. Solutionizing of IN 519 superalloy after long-term exposure // Advances in Manufacturing Science and Technology. 2008. V. 32. No 1. P. 69–80.
13. Quickel G. et al. Failure analysis and remaining life assessment of methanol reformer tubes // Journal of failure analysis and prevention. 2009. V. 9. No 6. P. 511.
14. Анастасиади Г.П., Кондратьев С.Ю., Рудской А.И. Избирательное высокотемпературное окисление фаз в литом жаропрочном сплаве 25Cr—35Ni—Nb—C // Металловедение и термическая обработка металлов. 2014. № 8 С. 3–8.
15. Пташник А.В., Кондратьев С.Ю., Анастасиади Г.П., Петров С.Н. Превращения упрочняющих карбидных фаз в жаропрочных сплавах HP40Nb при высокотемпературной эксплуатации // Научно-технические ведомости Санкт-Петербургского государственного политехнического университета. 2015. Т. 226. № 3. С. 40–53.
16. Рудской А.И. и др. Механизм и кинетика фазовых превращений в жаропрочном сплаве 45X26H33C2B2 при длительных высокотемпературных выдержках. Часть 1 // Металловедение и термическая обработка металлов. 2014. № 1. С. 3–8.
17. Рудской А.И. и др. Механизм и кинетика фазовых превращений в жаропрочном сплаве 45X26H33C2B2 при длительных высокотемпературных выдержках. Часть 2 // Металловедение и термическая обработка металлов. 2014. № 3. С. 12–19.
18. Ghatak A., Robi P.S. High-temperature tensile properties and creep life assessment of 25Cr35NiNb micro-alloyed steel // Journal of Materials Engineering and Performance. 2016. V. 25. No 5. P. 2000–2007.
19. Heat-resistant alloys for hydrocarbon processing // Manoir petrochem. MMG 4 Novembre 2010. 94 p.
20. Мороз Л.С. Механика и физика деформаций и разрушения металлов. Л.: Машиностроение, 1984. 224 с.

## ООО "Наука и технологии"

Учредитель журнала ООО "Наука и технологии".

Журнал зарегистрирован в Комитете Российской Федерации по печати. Свидетельство о регистрации № 014669 от 29.05.1999 г.

Сдано в набор 17.12.2019. Подписано в печать 04.02.2020. Формат 60 × 88 1/8. Печать цифровая. Усл. печ. л. 5,82. Уч.-изд. л. 7,00. Тираж 80 экз.

«Свободная цена».

Оригинал-макет и электронная версия изготовлены в ООО "СиД".  
Отпечатано в ООО "СиД".