

JERZY ŁABANOWSKI

OCENA PROCESÓW NISZCZENIA
RUR KATALITYCZNYCH
W EKSPLOATACJI
REFORMERÓW MATANU

POLITECHNIKA GDAŃSKA

monografie

35

POLITECHNIKA GDAŃSKA

JERZY ŁABANOWSKI

OCENA PROCESÓW NISZCZENIA
RUR KATALITYCZNYCH
W EKSPLOATACJI
REFORMERÓW MATANU



GDAŃSK 2003

PRZEWODNICZĄCY KOMITETU REDAKCYJNEGO
WYDAWNICTWA POLITECHNIKI GDAŃSKIEJ

Romuald Szymkiewicz

REDAKTOR PUBLIKACJI NAUKOWYCH

Janusz T. Cieśliński

REDAKTOR SERII

Janusz T. Cieśliński

RECENZENCI

Jan Barcik

Zbigniew Zaczek

PROJEKT OKŁADKI

Jolanta Cieślawska

Wydano za zgodą

Rektora Politechniki Gdańskiej

Wydawnictwa PG można nabywać w księgarni PG (Gmach Główny)

i zamawiać listownie lub pocztą elektroniczną pod adresem:

Wydawnictwo Politechniki Gdańskiej

ul. G. Narutowicza 11/12, 80-952 Gdańsk, tel. (0-58) 347 22 99

e-mail: wydaw@pg.gda.pl, [www.pg.gda.pl/Wydawnictwo PG](http://www.pg.gda.pl/Wydawnictwo_PG)

© Copyright by

Wydawnictwo Politechniki Gdańskiej

Gdańsk 2003

ISBN 83-7348-039-0

WYDAWNICTWO POLITECHNIKI GDAŃSKIEJ

Wydanie I. Ark. wyd. 6,4. Ark. druku 6,5

Zamówienie nr 39/2003

Druk: Zakład Poligrafii Politechniki Gdańskiej

ul. G. Narutowicza 11/12, 80-952 Gdańsk, tel. 347 25 35

SPIS TREŚCI

WSTĘP	5
1. KONSTRUKCJA I WARUNKI PRACY PIECA DO KONWERSJI GAZU ZIEMNEGO Z PARĄ WODNĄ	7
2. ZAŁOŻENIA, CEL I TEZA PRACY	12
3. ROZWÓJ CHROMOWO-NIKLOWYCH STALIW NA ODLEWANE RURY KATALITYCZNE	14
3.1. Umocnienie roztworowe	16
3.2. Umocnienie wydzieleniowe	17
3.3. Kontrolowany rozrost wymiaru ziarna osnowy austenicznej	20
4. PRZYCZYNY DEGRADACJI MATERIAŁU RUR KATALITYCZNYCH PODCZAS EKSPLOATACJI W REFORMERZE METANU	24
4.1. Procesy wydzieleniowe	25
4.2. Uszkodzenia pełzaniowe	28
4.3. Nawęglanie i utlenianie	32
5. MIERNIKI STOPNIA DEGRADACJI MATERIAŁU RUR KATALITYCZNYCH	37
5.1. Analiza mierników degradacji mikrostruktury rur katalitycznych wyznaczanych w badaniach metalograficznych	38
5.2. Zmiany w mikrostrukturze staliwa IN-519 w czasie pracy rur katalitycznych	44
5.3. Ocena przydatności technik pomiarów uogólnionej degradacji struktury rur katalitycznych pracujących w warunkach pełzania	61
6. PRÓBA ZNALEZIENIA ZALEŻNOŚCI POMIĘDZY WŁAŚCIWOŚCIAMI MECHANICZNYMI A STRUKTURĄ I PARAMETRAMI PRACY RUR KATALITYCZNYCH ZE STALIWA IN-519	73
6.1. Ocena właściwości mechanicznych rur katalitycznych w stanie dostawy hutniczej ...	73
6.1.1. Opracowanie postaci równań regresji	74
6.1.2. Wyniki analizy regresji i ich dyskusja	76
6.2. Ocena właściwości mechanicznych rur katalitycznych po eksploatacji w reformerze metanu	80
6.2.1. Opracowanie postaci równań regresji	81
6.2.2. Wyniki analizy regresji i ich dyskusja	86
6.2.3. Weryfikacja doświadczalna równań regresji	88
6.2.4. Opracowanie metody wyznaczania zapasu trwałości rur katalitycznych	93
7. WNIOSKI	96
BIBLIOGRAFIA	98
Streszczenie w j. polskim	103
Streszczenie w j. angielskim	104

WSTĘP

W eksploatacji pieców przemysłu chemicznego (zakłady amoniaku, zakłady petrochemiczne) najważniejszym czynnikiem jest czas bezawaryjnej pracy, określanej jako trwałość eksploatacyjna. Wyznaczenie jej jest skomplikowane, ponieważ trwałość elementów konstrukcyjnych pieców nie jest identyczna z trwałością materiałów określoną na próbkach w próbach pełzania i zmęczenia cieplnego.

Trwałość żarowytrzymałych elementów pieców przemysłu chemicznego zależy przede wszystkim od temperatury pracy pieca T , naprężenia elementu σ oraz zmiany tych parametrów w trakcie pracy. Istotne również są: czas eksploatacji τ , poprawność pracy pieca, agresywność utleniającej i nawęglającej atmosfery pieca, rodzaj konstrukcji pieca, technologia wykonania elementów i ich montażu w piecu [7, 22, 29, 30, 72, 74, 77].

Najbardziej narażonymi na uszkodzenia elementami pieców chemicznych są ogrzewane rury, w których zachodzą endotermiczne reakcje chemiczne. W reformerach metanu następuje rozkład gazu ziemnego na wodór i tlenki węgla, natomiast w piecach stosowanych w petrochemii przeprowadzana jest destylacja frakcyjna lub synteza związków chemicznych, np. etylenu w tzw. piecach etylenowych. W niniejszej pracy rozważane będą mechanizmy degradacji struktury rur stosowanych w reformerach metanu zwanych rurami katalitycznymi lub reformingowymi.

Zwyczajowo rury katalityczne pieców do parowego reformingu metanu są projektowane na 100 000 godzin pracy, przy maksymalnej temperaturze 900°C i ciśnieniu wewnątrz rury do 4 MPa [72]. Ten okres w niektórych krajowych zakładach chemicznych już się kończy. Powstaje więc pytanie, co z tymi rurami teraz zrobić, jaki jest ich aktualny stan, zwłaszcza że parametry pracy niektórych pieców są niższe od projektowych, czy należy rury wymienić, czy można przedłużyć ich eksploatację, a jeżeli tak, to na jak długo? Jest to poważny problem, ponieważ eksploatowane w kraju piece do parowego reformingu metanu mają przeważnie po 200 sztuk rur katalitycznych, a każda z nich kosztuje aktualnie ok. 6000 ECU. Do tego dochodzą koszty wymiany rur w piecu i utrata produkcji zakładu przy wyłączeniu reformera z pracy.

Genezą podjęcia tematu niniejszej pracy jest pilna potrzeba znalezienia wiarygodnej metody określającej ilościowo rzeczywisty stan materiału rur oraz pozwalającej na przewidywanie zapasu trwałości rur w warunkach eksploatacji. Dotychczas nie opracowano ogólnie przyjętych norm ani instrukcji dotyczących oceny stopnia degradacji rur katalitycznych. Nie ma również zaleceń dotyczących stosowania metod badań diagnostycznych. W konsekwencji diagnostyka rur przeprowadzana jest różnymi sposobami, zależnie od doświadczenia użytkownika. Metody te zazwyczaj nie są porównywalne i dają rozbieżne wyniki. Niepewność uzyskanych wyników prowadzi często do przedwczesnej wymiany rur, co pociąga za sobą wzrost kosztów produkcji.

Dla znalezienia odpowiedzi na postawione pytania trzeba rozpatrzyć mechanizmy degradacji rur. W tym celu niezbędne jest ustalenie prędkości degradacji mikrostruktury rur w czasie eksploatacji pieców i stopnia oddziaływania degradacji mikrostruktury na spadek właściwości mechanicznych rur. Należy ustalić, jak dużą degradację właściwości mechanicznych można dopuścić przy zachowaniu minimalnie dopuszczalnego współczynnika bezpieczeństwa pracy rur.

Wyjaśnienie tych spraw jest przedmiotem niniejszej pracy.

Rozdział 1

KONSTRUKCJA I WARUNKI PRACY PIECA DO KONWERSJI GAZU ZIEMNEGO Z PARĄ WODNĄ

Zapotrzebowanie przemysłu na wodór wzrasta z każdym rokiem. Największymi odbiorcami wodoru są rafinerie, hutnictwo, przemysł stalowniczy, szklarski, przetwórstwo żywności, a przede wszystkim przemysł chemiczny. Wodór lub tzw. gaz syntezowy, gdzie głównym składnikiem jest wodór, wykorzystywany jest jako surowiec do syntezy amoniaku, metanolu, aldehydów i ketonów oraz płynnych paliw syntetycznych.

W zakładach zużywających małe ilości wodoru (poniżej 100 Nm³/h) źródłem są butle ze sprężonym gazem lub instalacje bazujące na elektrolizie wody. W przypadku większego zapotrzebowania na wodór, otrzymuje się go z rozkładu metanolu lub amoniaku. W dużych instalacjach wytwarzających wodór (powyżej 500 Nm³/h) jako surowca używa się gazu ziemnego lub – rzadziej – ropy naftowej.

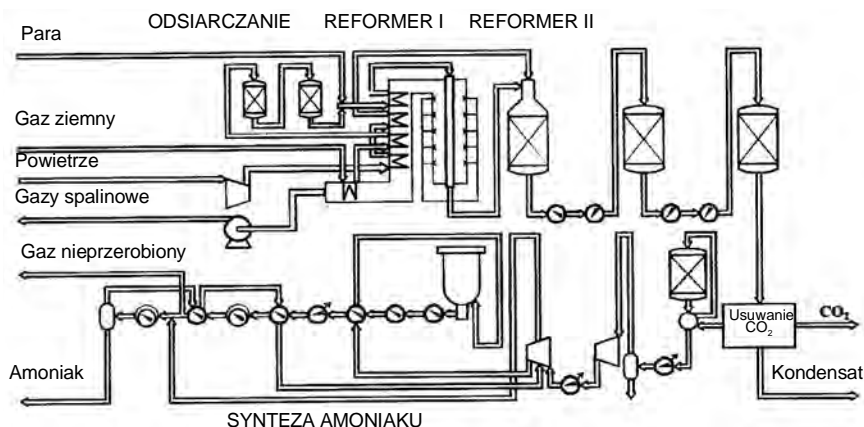
Rozkład gazu ziemnego, zawierającego ok. 90% metanu, dokonuje się przez pirolizę utleniającą (półspalanie) metanu lub w reakcji konwersji z parą wodną w tzw. reformingu parowym. Reforming parowy jest procesem tańszym i częściej stosowanym [11].

W procesie reformingu metan i para wodna zostają przekształcone w mieszaninę wodoru i tlenków węgla wg reakcji:



Reakcja (1) konwersji metanu z parą wodną jest endotermiczna i jej postęp jest uzależniony od dostarczenia energii z zewnątrz oraz obecności katalizatora.

Schemat ideowy instalacji wytwarzania amoniaku z gazu ziemnego przedstawiono na rys. 1.



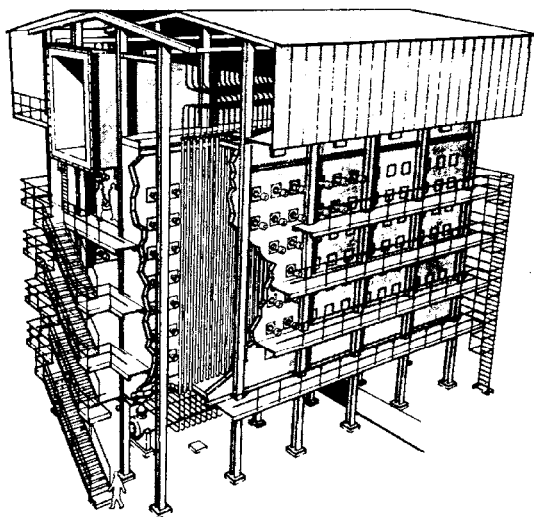
Rys. 1. Schemat instalacji wytwarzania amoniaku [11]

Gaz ziemny podawany do instalacji pod ciśnieniem 3,5 MPa jest oczyszczany z siarki za pomocą tlenku cynku. Następnie mieszany jest z parą wodną i po podgrzaniu do temperatury ok. 500°C mieszanina jest przepuszczana przez pionowo ustawione rury w reformingu pierwotnym. W rurach następuje katalitycznie przyspieszana konwersja metanu z parą wodną w temperaturze ok. 820°C. W wyniku tej reakcji powstaje mieszanina gazów H_2 , CO, CO_2 i nieprzetworzonego metanu. Surowy gaz z reformera pierwotnego wprowadzany jest do reformera wtórnego, gdzie tłoczone jest powietrze w celu spalania pozostałego metanu oraz wprowadzenia azotu niezbędnego do syntezy amoniaku. Dopalenie metanu zachodzi w temperaturze ok. 1000°C, a wydzielone ciepło służy do wytwarzania pary wodnej w wymienniku ciepła.

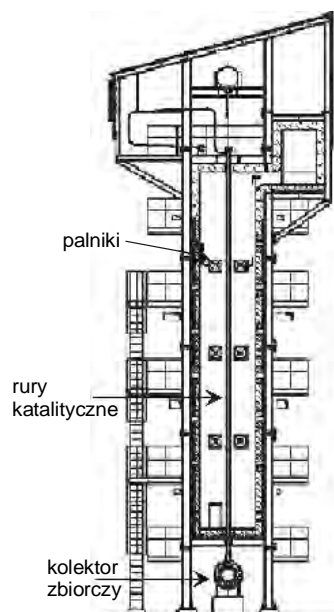
Tlenki węgla zawarte w gazie syntezowym są szkodliwe dla katalizatorów używanych w procesie syntezy amoniaku i dlatego muszą być usunięte. W reaktorach oczyszczających tlenek węgla zostaje najpierw przetworzony w dwutlenek wg reakcji (2), a następnie CO_2 zostaje usunięty z mieszaniny gazów. Tak otrzymany gaz syntezowy $H_2 - N_2$ zostaje sprężony do ciśnienia 30–35 MPa i w temperaturze 500–550°C w obecności katalizatora żelazowego następuje synteza amoniaku.

Instalacje do produkcji czystego wodoru lub gazu syntezowego $H_2 - CO$ różnią się sposobem przetwarzania surowego gazu H_2 , CO, CO_2 , CH_4 otrzymanego z reformera pierwotnego. W tym przypadku dopalenie metanu prowadzi się w czystym tlenie.

a)



b)



Rys. 2. Reformery metanu: a) widok ogólny, b) przekrój [72]

Najważniejszym i najbardziej obciążonym elementem instalacji jest reformer. Jest to piec chemiczny zbudowany na konstrukcji stalowej (rys. 2). Komora pieca o przekroju prostokątnym wyłożona jest ceramicznym materiałem ogniotrwałym. W linii środkowej komory, w jednym lub dwóch rzędach umieszczone są pionowo usytuowane rury, w których zachodzi reakcja konwersji metanu z parą wodną. Rury te nazywane są rurami katali-

tycznymi lub reformingowymi. Reformery w zależności od wielkości zawierają od 40 do 400 rur. Rury katalityczne wykonywane są z odśrodkowo odlewanych staliw chromowo-niklowych o strukturze austenitycznej. Długość całkowita rur wynosi od 10 do 15 m, średnica zewnętrzna 70–160 mm, a grubość ściany 10–20 mm [72].

Sposób mocowania rur katalitycznych ma duże znaczenie w eksploatacji pieca. W rurach podwieszanych pod wpływem ich własnego ciężaru i ciężaru katalizatora powstają naprężenia, które przyspieszają pełzanie w wysokich temperaturach. Rury oparte na podłodze pieca narażone są na wybożenia spowodowane nierównym nagrzewaniem ich powierzchni. Dlatego w nowych konstrukcjach pieców ciężar rur jest częściowo kompensowany przez elementy sprężyste zamocowane nad stropem pieca, częściowo zaś rury oparte są na podłodze pieca.

Wlot mieszanki gazów następuje w górnej części rur poprzez kompensatory wlotowe połączone z kolektorem zasilającym. Produkty reakcji odprowadzane są do kolektora zbiorczego (rys. 2b) za pomocą rur kompensacyjnych, tzw. pigtaili. Rury kompensacyjne (rys. 3), wykonane ze stali żarowytrzymałych, np. INCOLOY 800, spełniają ważną rolę w rozładowaniu naprężeń, które powstają w instalacji.

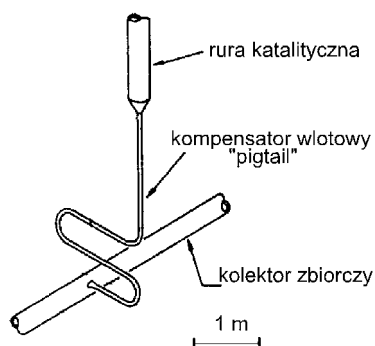
Średnica i wysokość rur katalitycznych istotnie wpływa na konstrukcję reformera. Zwiększenie długości rur jest korzystniejsze niż zwiększenie liczby rur w piecu, ponieważ ogranicza to problemy z konstrukcją przyłączy wlotowych i wylotowych. Przepływający przez rurę strumień gazu musi być ogrzany w całym swoim przekroju poprzecznym do wymaganej temperatury 780–820°C. Narzuca to konieczność wydłużenia rur katalitycznych przy utrzymaniu małej średnicy.

Endotermiczna reakcja konwersji metanu i pary wodnej pochłania znaczne ilości energii i wymaga stałego dostarczania ciepła. Źródłem ciepła jest gaz ziemny spalany w palnikach umieszczonych w komorze pieca. Palniki mogą być umieszczone w kilku rzędach na bocznych ścianach komory pieca lub w stropie. Piece z górnym ogrzewaniem wyposażone są w palniki o długim płomieniu. W częściej używanych piecach z bocznym ogrzewaniem stosowane są palniki krótkopłomieniowe nagrzewające ściany wymurówki. W takich piecach rury katalityczne nagrzewają się pośrednio poprzez promieniowanie od ścian, co ogranicza ryzyko nawęglenia zewnętrznych powierzchni rur oraz miejscowego przegrzania od źle wyregulowanego palnika.

Typowy wykres rozkładu temperatur i natężenia cieplnego na długości rury katalitycznej dla reformerów z ogrzewaniem bocznym i górnym przedstawiono na rys. 4.

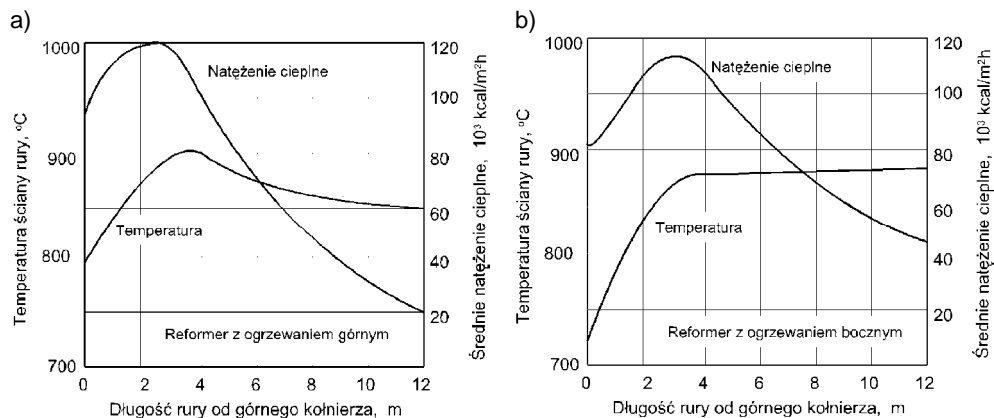
Jak widać z rys. 4a, maksymalna temperatura ściany rury katalitycznej w piecu z górnym ogrzewaniem występuje w 1/3 długości rury od górnego kołnierza. W przypadku pieca z bocznym ogrzewaniem, temperatura rury wzrasta szybko do 1/3 długości od górnego kołnierza, a w dalszej części rury wzrost temperatury jest wolniejszy. W praktyce w piecach z bocznym ogrzewaniem często obserwuje się niemal stałą temperaturę rur poniżej 4 m od wlotu mieszanki gazowej (rys. 4b) [72].

Ilość dostarczonego ciepła do rur katalitycznych w jednostce czasu jest ściśle określona. W przypadku dostarczenia zbyt małej ilości ciepła reakcja konwersji nie będzie zacho-



Rys. 3. Kompensator wlotowy łączący rurę katalityczną z kolektorem zbiorczym

dzić z optymalną szybkością, a w przypadku nadmiaru energii cieplnej może wystąpić nadmierne nagrzanie materiału rur i znaczne skrócenie czasu ich eksploatacji.



Rys. 4. Rozkład temperatury i natężenia cieplnego na długości rury katalizacyjnej: a) w reformerze z ogrzewaniem górnym [15], b) w reformerze z ogrzewaniem bocznym [72]

Najczęstszą przyczyną przegrzania rur jest zły stan katalizatora. Mała aktywność katalizatora zmniejsza wydajność reakcji konwersji i obniża zużycie dostarczonego ciepła.



Rys. 5. Katalizator niklowy na nośniku ceramicznym

Katalizator niklowy używany w procesie konwersji metanu z parą wodną osadzany jest na nośniku ceramicznym, najczęściej w kształcie pierścieni z siedmioma otworami (rys. 5). Pierścienie z katalizatorem umieszczone są w rurach katalizacyjnych i wypełniają całą ich objętość. Wytrzymałość mechaniczna nośnika jest bardzo ważna, ponieważ w przypadku kruszenia materiału ceramicznego następuje utrudnienie przepływu gazu przez rurę. Prowadzi to do spadku wydajności procesu konwersji, wzrostu temperatury i w rezultacie skrócenia czasu pracy rury.

Naprężenia występujące w rurach katalizacyjnych w temperaturze eksploatacji intensyfikują proces pełzania. Źródłem naprężeń stałych jest ciśnienie mieszanki gazowej oraz ciężar własny rur. Dodatkowo na rury mogą oddziaływać naprężenia doraźne powstające w trakcie pracy rur. Przyczyną występowania naprężeń doraźnych są chwilowe różnice temperatury na długości i obwodzie rury lub na grubości ściany rury. Naprężenia powstają w wyniku nieprawidłowego ustawienia palników, nierównomiernego przewodzenia ciepła przez różne obszary rury lub w wyniku zaburzenia przepływu mieszanki gazowej.

Najbardziej niebezpiecznym etapem pracy reformera jest uruchamianie i odstawianie instalacji. Szybkie zmiany temperatury prowadzą do wzrostu naprężeń cieplnych w ścianie rury do poziomu niekiedy przekraczającego wartość naprężeń dopuszczalnych, które powodują plastyczne odkształcenie materiału. W niskich temperaturach staliwa austenityczne w stanie zestarzonej mają małą plastyczność i często nie są w stanie zrelaksować naprężeń cieplnych.

Wpływ naprężeń na trwałość rur często ocenia się na podstawie zależności Larsona-Millera pomiędzy wytrzymałością na pełzanie R_z , a temperaturą i czasem pełzania do zerwania próbki:

$$P_{LM} = T(C + \log t_z) 10^{-3} \quad (3)$$

gdzie: P_{LM} – parametr Larsona-Millera, wartość parametru jest funkcją naprężenia, które wywołuje pękanie materiału poddanego pełzaniu przy temperaturze T ,

C – stała zależna od struktury materiału,

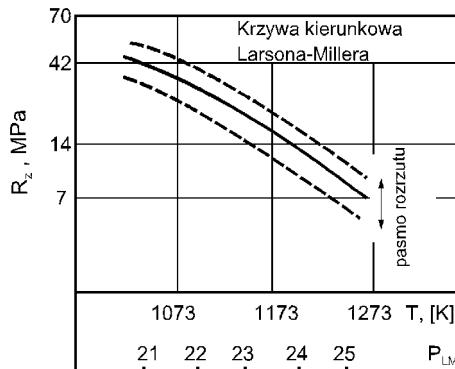
t_z – czas do pojawienia się pęknięć w materiale.

Jeżeli wartość parametru P_{LM} i odpowiadające mu naprężenia czy wytrzymałość na pełzanie naniesie się na wykres, to otrzyma się krzywą nazywaną „krzywą kierunkową” parametru Larsona-Millera (rys. 6). Wykresy te opracowane zostały dla wielu stopów (głównie austenitycznych stopów żelaza) w celu ułatwienia doboru materiału na elementy urządzeń do pracy w wysokich temperaturach. Dla danych warunków eksploatacyjnych (temperatury i ciśnienia) odczytuje się z nich wytrzymałość materiału na pełzanie w założonym przedziale czasowym, np. 100 000 godzin.

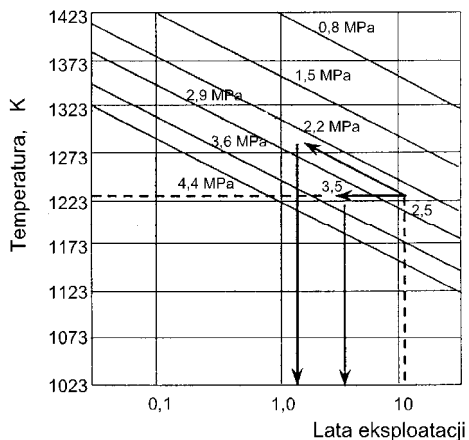
Wykresy Larsona-Millera używane są również do określenia skrócenia czasu pracy rur katalitycznych wskutek przekroczenia dopuszczalnej temperatury i maksymalnego ciśnienia roboczego (przy założeniu stałości tych parametrów). Wpływ zmian ciśnienia i temperatury na trwałość rur katalitycznych schematycznie ilustruje rys. 7.

Z wykresu przedstawionego na rys. 7 widać, że wzrost temperatury rur o 55°C w stosunku do temperatury projektowej może skrócić czas eksploatacji z 10 lat do 1,4 roku. Podobnie wzrost ciśnienia wewnątrz rur o 1,0 MPa może skrócić czas eksploatacji do 3,2 roku.

W rzeczywistych warunkach pracy rur katalitycznych przewidywanie czasu pracy na podstawie charakterystyki pełzania jest niemożliwe ze względu na niezajomość procesu odkształcania w temperaturach wysokich przy trójosiowym stanie naprężeń. Nieznana jest korelacja między pełzaniem w temperaturze stałej a pełzaniem materiału przy zmiennych parametrach eksploatacyjnych [4].



Rys. 6. Wykres Larsona-Millera dla hipotetycznego materiału



Rys. 7. Wpływ wzrostu temperatury lub ciśnienia na trwałość rur katalitycznych [3]

Rozdział 2

ZAŁOŻENIA, CEL I TEZA PRACY

Przewidywanie czasu pracy elementów instalacji pracujących w wysokich temperaturach, takich jak rury katalityczne w piecach chemicznych, jest zarówno trudne, jak i istotne. Koszty związane z awariami i odstawieniem instalacji są bardzo wysokie. Ocenia się, że w średniej wielkości instalacji tygodniowy przestój powoduje straty rzędu 400 tys. ECU. Niepewność zapasu trwałości rur często prowadzi do zmniejszenia parametrów pracy instalacji (temperatury i ciśnienia), co znacznie zmniejsza wydajność procesu konwersji. Oszacowano, że podniesienie temperatury w reformerze nawet o 10–20 K znacząco zwiększa wydajność procesu konwersji. Jednak takie zwiększenie temperatury może obniżyć czas pracy rur nawet dwukrotnie [65]. Znajomość aktualnego stanu degradacji materiału rur pozwala na dobranie optymalnych parametrów pracy reformera tak, by nie spowodować szybkiego uszkodzenia rur i utrzymać wysoką wydajność procesu.

Przeprowadzone studia literatury wykazały, że dotychczas nie są jednoznacznie określone przyczyny degradacji materiału rur w czasie eksploatacji. W związku z tym nie ma również ogólnie przyjętej metody badań diagnostycznych rur. Obecnie stosowane metody diagnostyczne wykorzystują różne mierniki oceny stanu materiału, np. zmiany właściwości fizycznych, zmiany wymiarów. Metody te zazwyczaj nie są porównywalne i często dają istotnie różniące się wyniki.

Szeroko stosowane nieniszczące metody badań rur katalitycznych są w stanie wykryć uszkodzenia pelzaniowe w postaci mikro lub makro pęknięć materiału. Metody te są użyteczne do oceny stanu rur w końcowym etapie ich eksploatacji. Obecnie, gdy stosuje się rury katalityczne o coraz większych średnicach i przy wydłużonych okresach pomiędzy inspekcjami, wykrycie takich defektów nie zostawia marginesu czasu na planowe wymiany rur. Za pomocą tych metod nie można odróżnić rur dobrych i rur o dużym stopniu wyeksploatowania, jeżeli jeszcze nie pojawiły się w ich strukturze pęknięcia pelzaniowe.

Degradacja właściwości mechanicznych rur nierozłącznie związana jest ze zmianami w mikrostrukturze materiału. W związku z tym ocena stopnia degradacji rur oparta na badaniach metalograficznych może być bardzo wygodnym i miarodajnym kryterium. Jednak warunkiem przyjęcia takiego kryterium jest równomierna, postępująca i ukierunkowana zmiana struktury rur z czasem pracy w reformerze metanu. W dostępnej literaturze nie znaleziono informacji na temat metod oceny stopnia degradacji i przewidywania trwałości rur na podstawie zmian struktury staliwa. Określenie takiej zależności jest trudne, ponieważ zachodzące podczas eksploatacji zmiany w strukturze materiału zależą od wielu czynników, takich jak temperatura, czas, środowisko, naprężenia. W niniejszej pracy postawiono za jeden z celów prześledzenie zmian, jakie zachodzą w strukturze staliwa austenitycznego w trakcie eksploatacji w reformerze metanu i ustalenie, czy kryterium zmian struktury może być przyjęte do oceny stopnia degradacji rur.

Podczas przeglądu literatury zwrócono uwagę na interpretację wyników badań właściwości mechanicznych materiału rur katalitycznych po eksploatacji. Na ogół uznaje się, że zmiany właściwości mechanicznych przebiegają w sposób niemonotoniczny i w związku z tym nie można oceniać degradacji materiału na tej podstawie. Autor zauważył, że zmiany właściwości mechanicznych rur przebiegają w sposób trudny do matematycznego opisu

tylko w pierwszym okresie eksploatacji (do ok. 20 000 godz.), a następnie zmiany zachodzą wolniej, prawdopodobnie stopniowo z czasem eksploatacji. To spostrzeżenie nasunęło pomysł wykorzystania właściwości mechanicznych rur katalitycznych do oceny ich stopnia degradacji po eksploatacji w reformerze metanu.

Wytyczono kierunek badań własnych, które miały na celu inwentaryzację dotychczasowej wiedzy z zakresu przyczyn uszkodzeń rur katalitycznych oraz poszukiwanie najlepszych mierników oceny stopnia degradacji materiału rur.

Jako główne cele pracy przyjęto:

- określenie zmian mikrostruktury materiału rur po różnych okresach eksploatacji,
- jednoznaczne ustalenie przyczyn degradacji materiału rur katalitycznych w czasie ich eksploatacji,
- próbę znalezienia korelacji między mikrostrukturą i właściwościami mechanicznymi rur w stanie dostawy,
- próbę znalezienia korelacji aktualnych właściwości mechanicznych rur z parametrami dotychczasowej eksploatacji,
- opracowanie metody oceny aktualnego zużycia trwałości rur katalitycznych i przewidywania czasu ich dalszej, bezpiecznej eksploatacji.

Zrealizowanie przedstawionych celów powinno potwierdzić słuszność tezy pracy:

w warunkach projektowych pracy reformera główną przyczyną niszczenia rur katalitycznych jest pelzanie wysokotemperaturowe, a za miernik ich stanu technicznego po różnych okresach eksploatacji mogą służyć właściwości mechaniczne wyznaczone w próbach prowadzonych w temperaturze pokojowej.

Badania właściwości mechanicznych przeprowadzone zostały na odlewanych odśrodkowo rurach katalitycznych ze staliwa IN-519, stosowanych w różnych zakładach chemicznych w Polsce. Materiał do badań metalograficznych pozyskano z reformera metanu w Zakładach Chemicznych w Policach.

Rozdział 3

ROZWÓJ CHROMOWO-NIKLOWYCH STALIW NA ODLEWANE RURY KATALITYCZNE

Podstawowe stopy aktualnie stosowane na rury katalityczne pieców w przemyśle chemicznym na przykładzie głównych wytwórców: Manoir Industries S.A. z Francji, Lake and Elliot Ltd. z Wielkiej Brytanii oraz Schmidt + Clemens Group z Niemiec zestawiono w tablicy 1. Do tablicy włączono też stop IN-519 produkcji INCO Europe Ltd, odpowiednik stopu Manaurite 24/24 Nb i Paralloloy SH24T dla pokazania, jak mogą się różnić stopy tej samej cechy 24/24 Nb. Podobne różnice występują także w stopach na rury katalityczne produkowane przez różne firmy europejskie i amerykańskie [17, 24, 31, 33, 39, 73, 75].

Ze względu na warunki pracy reformera metanu omówione skrótowo w rozdziale 1, stopy na rury katalityczne muszą mieć dostateczną odporność na pełzanie, nie ulegając szybkiej degradacji w wysokich temperaturach. Wymagania te, przy prawidłowej eksploatacji reformera, mogą spełniać wysokowęglowe, gruboziarniste staliwa chromowo-niklowe o modelowanych składach chemicznych. Dodatkowe pierwiastki stopowe wprowadzone do staliwa chromowo-niklowego mają na celu zwiększenie odporności na pełzanie przez:

- umocnienie roztworu stałego,
- wytworzenie wtórnych wydzieleni, które umacniają osnowę stopu,
- kontrolowane zwiększenie wymiaru ziaren austenitu.

Jak te umocnienia stopów zostały zrealizowane, najlepiej można zauważyć, śledząc postęp w rozwoju stopów żarowytrzymałych i technologii wykonania rur katalitycznych.

Stopy przedstawione w tablicy 1 obejmują 2, 3 i 4 etap rozwoju stopów żarowytrzymałych na rury katalityczne pieców chemicznych [39, 88, 51]. Stopy pierwszej generacji, niepodane w tablicy 1, to stale niskowęglowe, z których walcowano na gorąco rury katalityczne. Tego rodzaju materiały na rury katalityczne spełniały wymagania eksploatacyjne reformerów pracujących pod ciśnieniem atmosferycznym i w temperaturach z dolnego przedziału temperatur pracy. Dążność do zwiększenia wydajności reakcji konwersji metanu z parą wodną wymusiła konieczność podwyższenia temperatury i ciśnienia pracy reformera, co pociągnęło za sobą potrzebę stosowania materiału na rury o wyższej odporności na pełzanie.

Stopy drugiej generacji zaczęto wytwarzać począwszy od ok. 1950 r. Odlewano odśrodkowo rury katalityczne z wysokowęglowych staliw Cr-Ni, z których najbardziej znane jest staliwo HK-40 oraz jego odpowiedniki wytwarzane przez różnych producentów np. Manaurite 20 (tablica 1). Stopy drugiej generacji (typu HK-40) wykorzystują morfologię węglików w odlewach rur dla poprawy żarowytrzymałości. Pierwotne węgliki M_7C_3 tworzą sieć otaczającą ziarna austenitu i stanowią barierę inhibitującą pełzanie. Pojawiające się już w pierwszym okresie eksploatacji rur węgliki wtórne $M_{23}C_6$ stanowią dalsze przeszkody ruchu dyslokacji. Jednak ze wzrostem czasu i temperatury eksploatacji rur wtórne węgliki ponownie się rozpuszczają i aglomerują z pierwotnymi węglnikami, przez co zanika ich działanie inhibitujące ruch dyslokacji. Począwszy od ok. 1970 r. odlewano odśrodkowo rury ze staliw drugiej generacji, modyfikowanych dodatkami niobu, wolframu i tytanu, w celu ulepszenia ich wytrzymałości na pełzanie. Przedstawicielami tej generacji stopów żarowytrzymałych w tablicy 1 są: Manaurite 24/24 Nb, IN-519 i Paralloloy SH24T.

Tablica 1

Skład chemiczny stopów na rury katalityczne pieców w przemyśle chemicznym [17, 24, 27, 33, 39, 73]

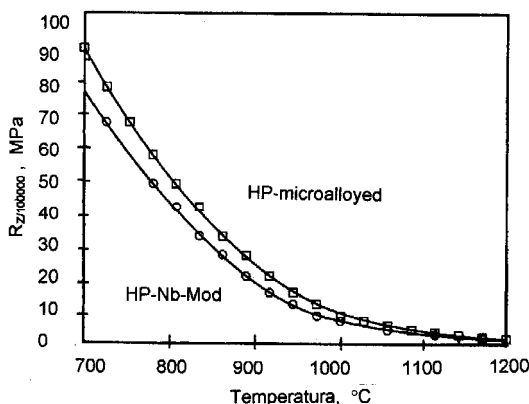
Oznaczenie grupy stopów wg ASTM	Stopy wytwarzane przez różnych producentów	Skład chemiczny [%]								R _m [MPa] min.	R _{0.2} [MPa] min.	A ₅ [%] min.
		C	Mn	Si	Ni	Cr	dotatki					
HK-40	Manaurite 20	0,30 – 0,55	1,00 – 2,00	1,00 – 2,50	18 – 24	23 – 28				449	242	10
	S&C G 4848	0,40	1,5	1,5	20	25				450	240	10
IN-519*	IN – 519	0,30 – 0,40	max 1,00	max 1,00	23 – 25	23 – 25	1,4–1,8 Nb			430	215	10
	Manaurite 24/24 Nb	0,35 – 0,50	0,50 – 1,50	0,50 – 2,00	23 – 25	23 – 25	Nb			450	220	8
	S&C G 4855	0,35	1,5	1,5	24	24	1,5 Nb			500	250	10
	Paralloy SH24T	0,40			24	24	1 Nb, Ti			440	220	10
HP-Nb-mod	Manaurite 36X	0,30 – 0,60	1,00 – 1,50	1,00 – 2,00	33 – 38	23 – 28	Nb			450	250	8
	Manaurite 40X	0,35 – 0,60	1,00 – 1,50	1,00 – 2,00	38 – 42	23 – 28	Nb, Ti			450	250	8
	Manaurite 35K	0,40 – 0,60	0,70 – 1,25	1,00 – 2,00	33 – 37	24 – 28	15 Co, W			470	310	3
	S&C G 4852	0,40	1,50	1,5	35	25	1,5 Nb			450	230	8
	Paralloy H48T	0,40			48	25	5 W			430	235	5
HP-microalloyed	Manaurite XTM	0,40 – 0,60	1,00 – 2,00	1,00 – 2,00	43 – 48	34 – 37	Nb, Ti + inne**			448	245	3
	S&C G 4852 MICRO	0,45	1,0	1,5	35	25	1,5 Nb + inne**			470	230	8
	Paralloy SH39TZ	0,40			35	25	1 Nb, Ti, Zr			440	220	8

* Oznaczenie firmy INCO

** Są to zazwyczaj metale ziem rzadkich. Producenci nie ujawniają zawartości tych dodatków.

Skład chemiczny stopów trzeciej generacji charakteryzuje się zwiększoną zawartością niklu (35–40%) oraz dodatkami innych składników stopowych, takich jak niob, wolfram i molibden. Nikiel podwyższa odporność staliw na nawęglanie, a przede wszystkim stabilizuje strukturę austenityczną. Rekompensuje to uboczne efekty dodatków stopowych Nb, W, Mo, które ułatwiają powstawanie fazy sigma w czasie długiej eksploatacji rur w zakresie temperatur 650°C do 850°C, czyniąc stop bardziej kruchym. Stopy trzeciej generacji mają znacznie ulepszoną wytrzymałość na pełzanie. Wtórne węgliki powstają wolniej i pozostają drobno rozproszone przez znacznie dłuższy czas niż w bardziej prostych stopach drugiej generacji.

W czwartym etapie, począwszy od ok. 1980 r., odlewa się odśrodkowo rury ze stopów, których przedstawicielami w tabelicy 1 są stopy Manaurite XTM i Paralloy SH39TZ. Stopy czwartej generacji wykazują największą wytrzymałość na pełzanie, co uzyskano przez współdziałanie co najmniej dwóch mikrododatków w stopie, tzw. synergizm. Polega ono na tym, że jeżeli każdy z dwóch dodatków wzmacnia wytrzymałość staliwa na pełzanie, to gdy są dodane razem, tylko w małych ilościach, to łączny ich skutek jest większy od sumy ich indywidualnych skutków. Jako dodatki współdziałające stosuje się tytan, cyrkon i niektóre metale ziem rzadkich. Stosunek ilościowy i rodzaj stosowanych mikrododatków nie jest podawany przez producentów rur katalitycznych, wiadomo jedynie, że sumaryczna ilość mikrododatków nie przekracza 0,5%. Dodanie mikrododatków stopowych powoduje zwiększenie odporności na pełzanie (rys. 8) poprzez rozdrobnienie i zwiększenie stabilności węglików umacniających stop.



Rys. 8. Wytrzymałość na pełzanie $R_{Z100000}$ w różnych temperaturach pracy dla rur ze staliwa HP trzeciej (HP-Nb-Mod) i czwartej generacji (HP-Microalloyed) [89]

Działanie mikrododatków zależy w dużym stopniu od poprawności przeprowadzenia procesu topienia i odlewania stopu. Głębokie odtlenienie ciekłego stopu i dobre wymieszanie składników jest warunkiem koniecznym dla uzyskania żądanych właściwości odlanych rur.

3.1. Umocnienie roztworowe

Szybkie stygnięcie staliwa przy odlewaniu odśrodkowym rur zatrzymuje w austenicie więcej węgla (np. w staliwie HK-40 o ok. 0,05% [4]) w porównaniu ze stygnięciem z małą szybkością przy odlewaniu statycznym rur, ale mimo to ilość węgla rozpuszczonego w austenicie w temperaturze pokojowej jest zbyt mała, aby dać jego znaczące umocnienie roztworowe. Największe umocnienie roztworowe osiąga się przez rozpuszczenie w austenicie

azotu i boru, które tworzą z osnową roztwory międzywęzłowe. Dobrze umacniają roztworowo austenit pierwiastki ferrytotworcze wolfram i molibden, które tworzą roztwory różnowęzłowe. Dotyczy to oczywiście tylko części zawartości wolframu i molibdenu, które nie utworzą węglików. Wprowadzenie do 5% wolframu znacznie zwiększa wytrzymałość staliwa na pełzanie, lecz czyni staliwo podatnym na tworzenie kruchej fazy σ , jakkolwiek duża zawartość węgla w staliwie zmniejsza prawdopodobieństwo wydzielenia się tej fazy [5]. Faza σ wykazuje większą skłonność do tworzenia mikronieciągłości niż węgliki, ponieważ różnice struktur austenitu i fazy σ są większe niż różnice struktur austenitu i węglików. Umocnienie roztworowe wolframem występuje nawet przy wydzieleniu fazy σ , jeżeli nie tworzą się mikronieciągłości na granicach międzyfazowych. Zwiększenie zawartości niklu do 35% (staliwa Manaurite 36X i Paralloy H48T, tabl. 1) zapewnia zahamowanie wydzielenia fazy σ nawet przy zawartości 5% wolframu i znaczne umocnienie roztworowe staliwa [6].

Słabiej umacnia roztworowo austenit ferrytotworczy krzem, który również tworzy roztwór różnowęzłowy. Głównym jednak celem wprowadzania krzemu do staliw na rury katalityczne jest tworzenie na nagrzewanej powierzchni rury warstwy tlenków krzemu, która wraz z tlenkami chromu blokuje wnikanie węgla i tlenu w głąb ściany rury [9].

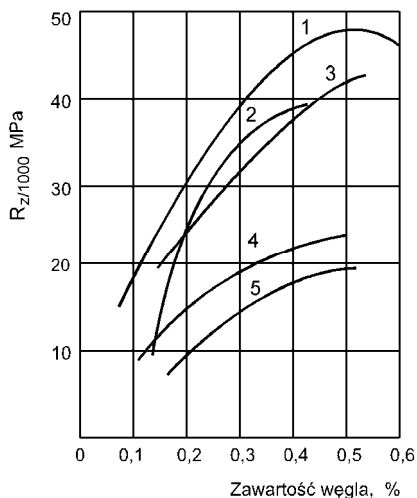
Najsłabiej umacniają roztworowo austenit pierwiastki austenitotwórcze mangan i nikiel, które tworzą roztwory różnowęzłowe.

Zwiększenie wytrzymałości na pełzanie staliwa przez umocnienie roztworowe austenitu umożliwia stosowanie rur katalitycznych o mniejszych grubościach ścian, co pozwala zmniejszyć temperaturę zewnętrznej powierzchni rur i naprężenia w rurach oraz zwiększa trwałość rur. Zmniejszenie grubości ścian rur, przy zachowaniu średnicy zewnętrznej, daje możliwość zwiększenia objętości katalizatora wewnątrz rur i przez to zwiększenie wydajności procesu. Zmniejszeniu ulega również ilość stopu zużytego na wyprodukowanie rur.

3.2. Umocnienie wydzieleniowe

W staliwach o dużej zawartości chromu dodatek węgla (optymalny 0,30–0,50%) decyduje o powstaniu rozproszonej fazy eutektycznych węglików chromu i cementytu $(\text{FeMn})_3\text{C}$. We wszystkich gatunkach staliw żarowytrzymałych utwardzenie wydzieleniowe jest proporcjonalne do ilości potencjalnych węglików (rys. 9).

Wtórne wydzielenia międzykrystalicznych i śródkrystalicznych węglików M_{23}C_6 , razem z przekształceniem pierwotnie powstałych „in situ” węglików, dają każdemu staliwu jego ostateczną wytrzymałość na pełzanie (rys. 10).



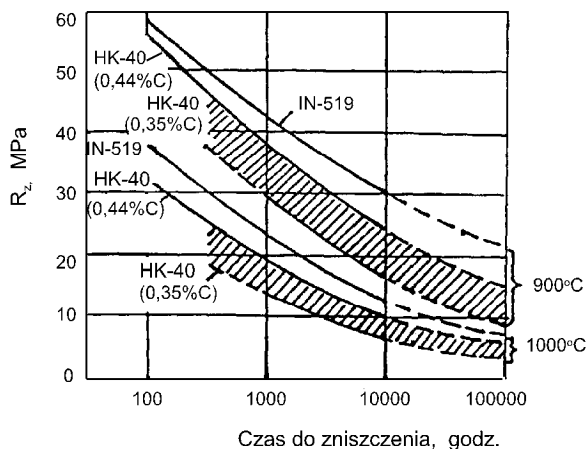
Rys. 9. Wpływ zawartości węgla na wytrzymałość staliw żarowytrzymałych na pełzanie [32]: 1 – staliwo 25Cr20Ni, $R_{Z\ 1000/870}$; 2 – staliwo 15Cr35Ni, $R_{Z\ 1000/870}$; 3 – staliwo 25Cr12Ni, $R_{Z\ 1000/870}$; 4 – staliwo 25Cr20Ni, $R_{Z\ 1000/980}$; 5 – staliwo 15Cr35Ni, $R_{Z\ 1000/980}$



Rys. 10. Wytrzymałość na pełzanie $R_{Z/980}$ staliw żarowytrzymałych [32]: 1 – staliwo 20Cr25Ni 0,40% C, 2 – staliwo 25Cr20Ni 0,40% C, 3 – staliwo 25Cr20Ni 0,35% C, 4 – staliwo 25Cr12Ni 0,40% C, 5 – staliwo 15Cr35Ni 0,40% C, 6 – staliwo 25Cr12Ni 0,10% C

Wpływ węgla na umocnienie wydzieleniowe staliwa może być zintensyfikowany przez dodanie do staliwa składników o dużej zdolności do tworzenia węglików, takich jak W, Nb i Ti.

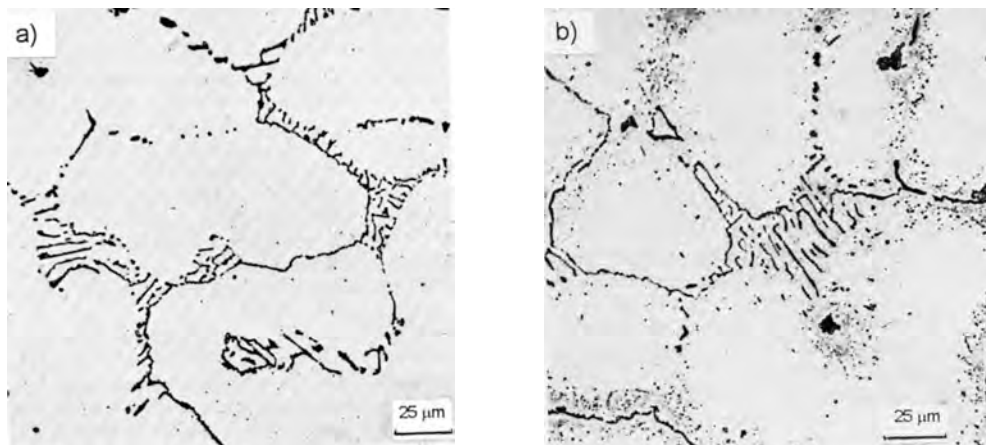
Wolfram zwiększa odporność na pełzanie staliwa w temperaturach eksploatacji do 1200°C ze względu na duże rozproszenie i stabilność eutektycznych węglików. Węgliki wolframu są bardzo odporne na procesy koagulacji, podobnie jak węgliki tytanu i niobu.



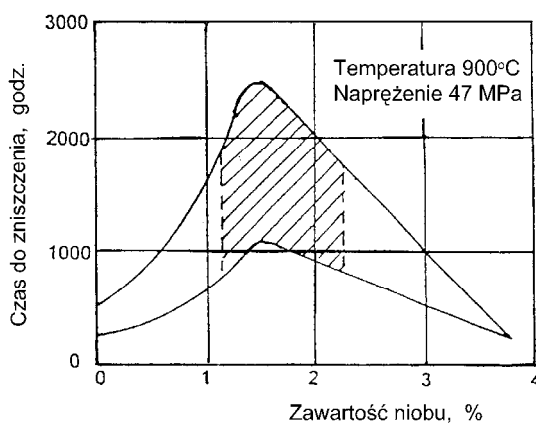
Rys. 11. Wytrzymałość na pełzanie staliwa Cr–Ni–Nb (IN–519) i staliwa Cr–Ni (HK–40) z różnymi zawartościami węgla [28]

Tytan i niob stabilizują strukturę staliwa, tworząc węgliki TiC i NbC . Pierwiastki te zwiększają udział objętościowy eutektyki węglkowo-austenitycznej na granicach ziaren austenitu [87]. Niob, częściej stosowany w staliwach żarowytrzymałych od tytanu, daje drobno rozproszone wydzielenia eutektycznych węglików i węglazotków, zwiększając odporność na pełzanie w porównaniu do niestabilizowanych staliw Cr–Ni (rys. 11). Wtórne

węgliki NbC powstają w strukturze staliwa w pierwszym okresie użytkowania rur i nie zmieniają wymiarów i rozkładu przez długi czas eksploatacji [33]. Na rys. 12b widoczne są wydzielone wtórne węgliki niobu w strukturze staliwa IN-519 po pierwszym okresie eksploatacji w temperaturze 800°C.



Rys. 12. Mikrostruktura staliwa IN-519: a) po odlaniu, b) po 2000 godz. starzenia w temperaturze 800°C. Traw. odczynnikiem Murakami [33]



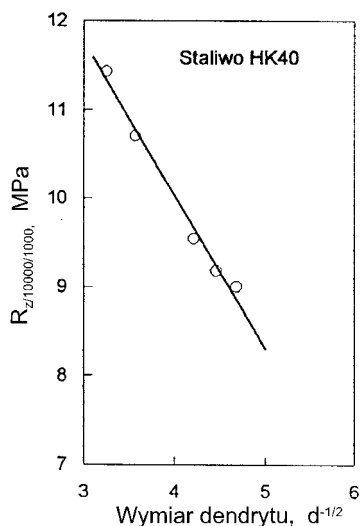
Rys. 13. Wpływ zawartości niobu na odporność staliwa IN-519 na pełzanie [28]

S. Kihara i in. [41] wiążą dobre właściwości pełzaniowe staliwa IN-519 z wpływem wtórnie wydzielonych, drobnych cząstek NbC na utrudnienie przesuwania się granic ziaren i redukcję aglomeracji porów pełzaniowych, które są zarodkowane przy granicach między osnową i rozrośniętymi węglkami chromu obecnymi w staliwie. Powstanie NbC nie zmniejsza zawartości chromu w osnowie, przez co staliwo utrzymuje dobrą odporność na międzykrystaliczne utlenianie. Zbyt duża zawartość niobu pozwala jednak na rozwój utleniania powierzchni rur [32]. Dodatek niobu ułatwia odlewanie rur katalitycznych bez pęknięć skurczowych oraz znacznie ulepsza ich spawalność [28].

Zwiększanie zawartości niobu w staliwach typu 24Cr24Ni powoduje zastępowanie wydzielających się wtórnych węglików $M_{23}C_6$ przez NbC. Proces ten powoduje ulepszenie właściwości pełzaniowych staliwa i przechodzi przez maksimum przy stosunku wagowym Nb/C ok. 5 (rys. 13). W przypadku większych wartości stosunku Nb/C następuje spadek ilości węglików wtórnych wydzielających się w czasie starzenia, co skutkuje zmniejszeniem odporności na pełzanie. Fakt ten został uwzględniony w projekcie składu chemicznego staliwa IN-519, gdzie przy zawartości węgla ok. 0,3% zawartość niobu wynosi ok. 1,5% [28, 33].

3.3. Kontrolowany rozrost wymiaru ziarna osnowy austenitycznej

Wymiar ziaren osnowy austenitycznej ma duże znaczenie dla właściwości stopów żarowytrzymałych w wysokich temperaturach. Ustalono, że wytrzymałość na pełzanie staliwa jest odwrotnie proporcjonalna do pierwiastka kwadratowego z wymiaru dendrytów i zależy od prędkości chłodzenia stopu (rys. 14 i 15). Większe wymiary ziaren w strukturze dają większą wytrzymałość na pełzanie staliwa żarowytrzymałego [99].



Rys. 14. Wytrzymałość na pełzanie $R_{Z/10000/1000}$ staliwa HK-40 zależnie od szerokości dendrytu [99]

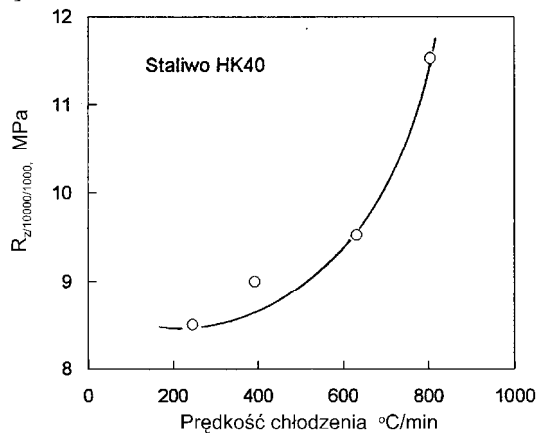
Wielkość ziaren osnowy austenitycznej staliwa można regulować poprzez stosowanie odpowiedniej technologii odlewania. Podstawową technologią otrzymywania rur katalitycznych jest odśrodkowe odlewanie w położeniu poziomym segmentów o długości 3–4 m. Segmenty są spawane automatycznie metodą TIG, MIG lub wiązką elektronów w rurę o długości 12–13 m i następnie obrabiane mechanicznie w celu usunięcia porowatości, wtrąceń żużla, nadlewów grani spoin i uzyskania gładkiej powierzchni wewnętrznej. Dla kształtowania struktury staliwa podstawowe znaczenie mają warunki krzepnięcia odlewów segmentów rur. Wpływ parametrów krystalizacji na strukturę rur na przykładzie staliwa HK-40 (25Cr20Ni) przedstawiono zgodnie z wynikami pracy [99].

Przekroje poprzeczne odśrodkowo odlanych rur katalitycznych mają przy zewnętrznym obrysie warstwę zamrożonych kryształów, a następnie w kierunku osi rury warstwę dendrytów w formie kolumn o długości i szerokości zależnych od prędkości chłodzenia rury i przy wewnętrznym obrysie warstwę ziaren równoosiowych (rys. 16).

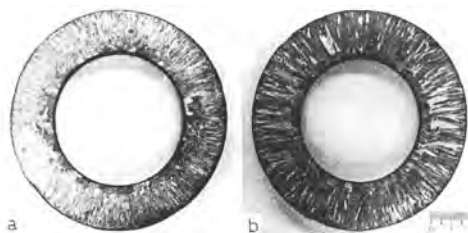
Badania w pracy [99] wykazały, że ze zwiększeniem prędkości chłodzenia odlewu rury wzrastają wymiary kolumn złożonych z ziaren austenitu (rys. 17) oraz zwiększa się wymiar ziaren austenitu w kolumnach (rys. 18).

Duża szybkość krzepnięcia sprzyja rozrostowi struktury dendrytycznej. Spostrzeżenie to jest sprzeczne z ogólnie przyjętą prawidłowością zakładającą, że wzrost ziaren dokonuje się tylko przy wolnym krzepnięciu. Uważa się, że szybkie krzepnięcie sprzyja tworzeniu się drobnokrystalicznej struktury. Ten pogląd potwierdziły obserwacje struktur odlewów po statycznym odlewaniu. W przypadku odlewania odśrodkowego w formowaniu struktury stopu udział ma wiele czynników, które nie występują przy odlewaniu statycznym. Mogą

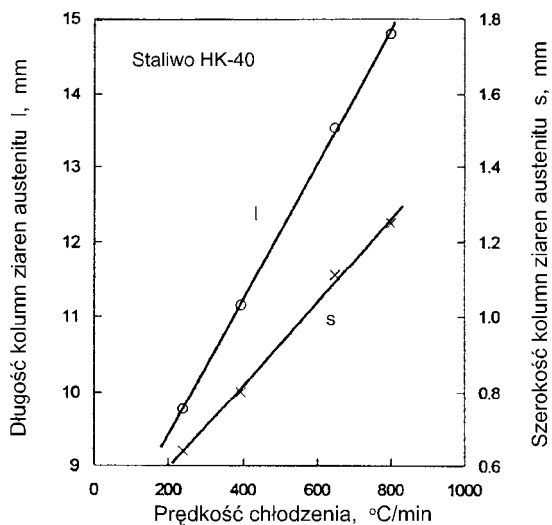
one prowadzić do odmiennych zależności między prędkością krzepnięcia stopu a warunkami zarodkowania i rozrostu ziaren [4, 99].



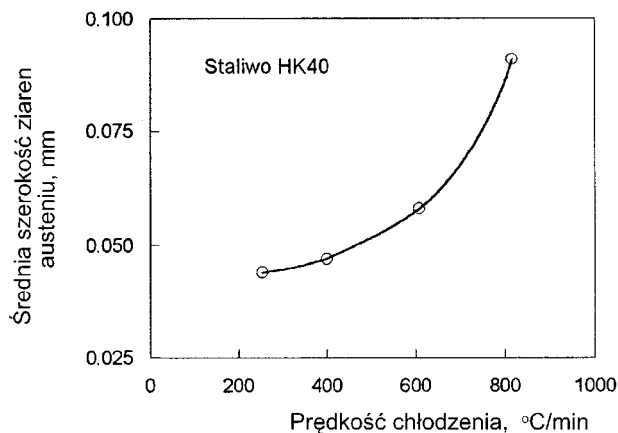
Rys. 15. Wytrzymałość na pełzanie $R_{Z/10000/1000}$ staliwa HK-40 zależnie od prędkości chłodzenia odlewu rury [99]



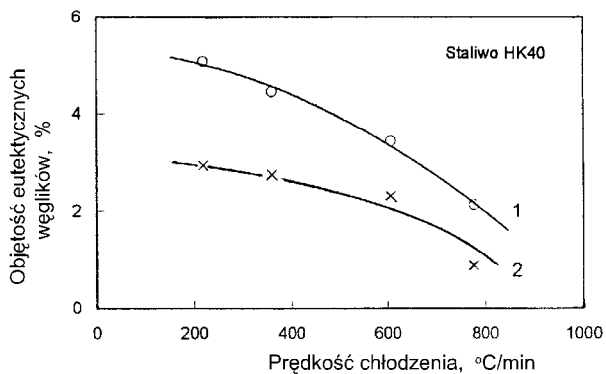
Rys. 16. Makrostruktura odśrodkowo odlanej rury ze staliwa HK-40 [99]: a – rura chłodzona z prędkością 240°C/min, b – rura chłodzona z prędkością 804°C/min



Rys. 17. Zmiana długości i szerokości kolumn ziaren austenitu staliwa HK-40 z prędkością chłodzenia odlewu rury [99]: l – długość kolumn, s – szerokość kolumn



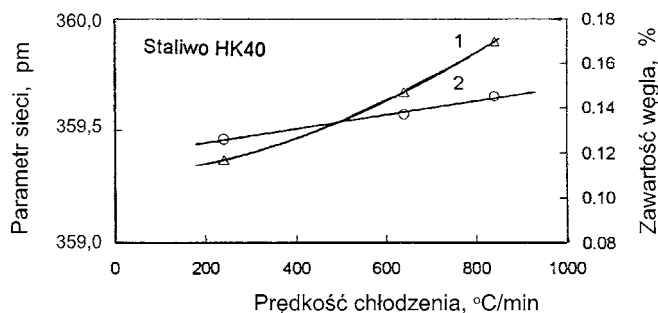
Rys. 18. Średnia szerokość ziaren austenitu w staliwo HK-40 zależnie od prędkości chłodzenia odlewu rury [99]



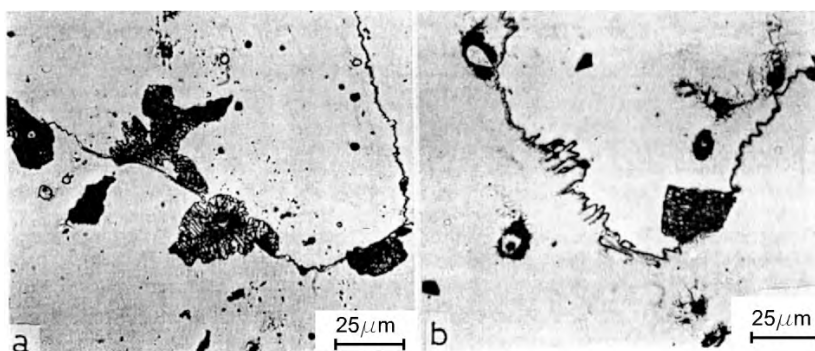
Rys. 19. Udział węglików eutektycznych w staliwo HK-40 zależnie od prędkości chłodzenia odlewu rury [99]: 1 – wszystkie węgliki, 2 – węgliki na granicach ziaren austenitu

W osnowie austenitycznej występują wydzielenia pierwotnych, eutektycznych węglików $M_{23}C_6$ i M_7C_3 , których ilość, wzajemne proporcje i typy zależą od prędkości chłodzenia odlewu rury (rys. 19). Przy małej prędkości chłodzenia odlewu rury (240°C/min) powstają głównie węgliki M_7C_3 , natomiast przy większych prędkościach chłodzenia powstają głównie węgliki $M_{23}C_6$. Ilość węgla rozpuszczonego w osnowie również zależy od prędkości chłodzenia odlewów. Ze zwiększeniem prędkości chłodzenia wzrasta ilość węgla rozpuszczonego w austenicie (rys. 20).

Prędkość chłodzenia odlewu rury jest uwarunkowana rodzajem formy odlewniczej (żeliwna, miedziana), jej wyłożeniem (grafitowe, ceramiczne) i szybkością wirowania formy. Reprezentatywne wyjściowe mikrostruktury odlewów rur ze staliwo HK-40, otrzymane przy najmniejszej (a) i największej (b) prędkości chłodzenia odlewu, pokazano na rys. 21. Główne zmiany mikrostruktury spowodowane różną prędkością chłodzenia odlewów rur są wyraźnie widoczne, zwłaszcza różnica objętości frakcji eutektycznych węglików powstałych na granicach ziaren i wewnątrz ziaren.



Rys. 20. Ilość rozpuszczonego węgla i parametr sieci austenitu staliwa HK-40 zależnie od prędkości chłodzenia odlewu rury [99]: 1 – węgiel rozpuszczony w austenicie, 2 – parametr sieci austenitu



Rys. 21. Mikrostruktura odśrodkowo odlanych rur z prędkościami chłodzenia: a) 240°C/min, b) 804°C/min [99]

Węgliki występujące w strukturach staliw żarowytrzymałych rur katalitycznych mogą być następujących typów:

- typ I: cienki, ciągły film na granicach ziaren austenitu (rys. 21b),
- typ II: płytki, podobne do perlitu, położone blisko granic ziaren austenitu (rys. 12a),
- typ III: izolowane wyspy między dendrytami,
- typ IV: rozrośnięte wydzielenia, często tworzące półciągłą sieć między dendrytami (rys. 21a).

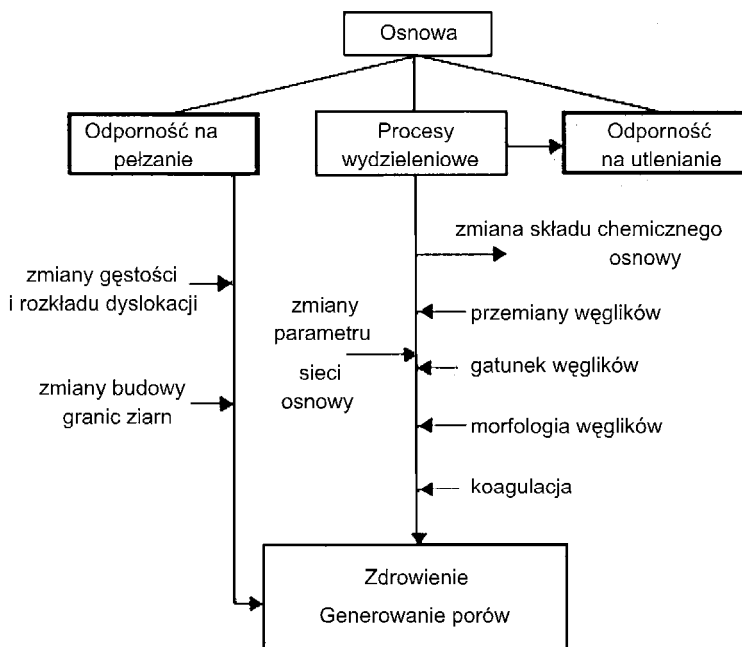
W pracy [99] stosowano prędkości chłodzenia odlewów rur ze staliwa HK-40: 240°C/min, 384°C/min, 636°C/min i 804°C/min. Przy prędkościach chłodzenia 240°C/min i 384°C/min w strukturze rur powstawały węgliki typu II i IV. Przy prędkości chłodzenia 636°C/min w strukturze rury powstawały węgliki typu I, nieco mniej niż przy mniejszych prędkościach chłodzenia węglików typu II i rozrośnięte węgliki typu IV. Przy prędkości chłodzenia 804°C/min w strukturze rury powstały węgliki typu I oraz węgliki typu IV w mniejszej ilości niż przy niższych prędkościach chłodzenia.

Rozdział 4

PRZYCZYNY DEGRADACJI MATERIAŁU RUR KATALITYCZNYCH PODCZAS EKSPLOATACJI W REFORMERZE METANU

Niezależnie od postaci mikrostruktury wyjściowej, w czasie eksploatacji rur katalitycznych reformera występuje tendencja do tworzenia się wyraźnych siatek węglików obciążających granice ziaren austenitu [4, 99]. Wydzielenie i koagulacja węglików na granicach ziaren austenitu ogranicza zdolność staliwa do przyjmowania obciążeń i zwiększa prawdopodobieństwo powstawania zarodków pęknięć.

Zmiany mikrostruktury staliwa żarowytrzymałego w czasie eksploatacji przedstawiono na rys. 22.



Rys. 22. Zmiany mikrostruktury staliwa żarowytrzymałego w eksploatacji [30]

Jak widać, prowadzą one do zdrowienia mikrostruktury i generowania porów. Przyspieszają one też pełzanie rur, jako że prędkość pełzania ε' jest funkcją naprężenia σ , temperatury T , mikrostruktury S i stopnia dotychczasowej degradacji mikrostruktury D , związanej z zarodkowaniem i rozwojem porów pełzaniowych, co można ująć zależnością:

$$\varepsilon' = f/ \sigma, T, S, D/ \quad (4)$$

Uszkodzenia mikrostruktury rur katalitycznych pieców chemicznych są związane z procesami wydzieleniowymi, pełzaniem, nawęglaniem i utlenianiem.

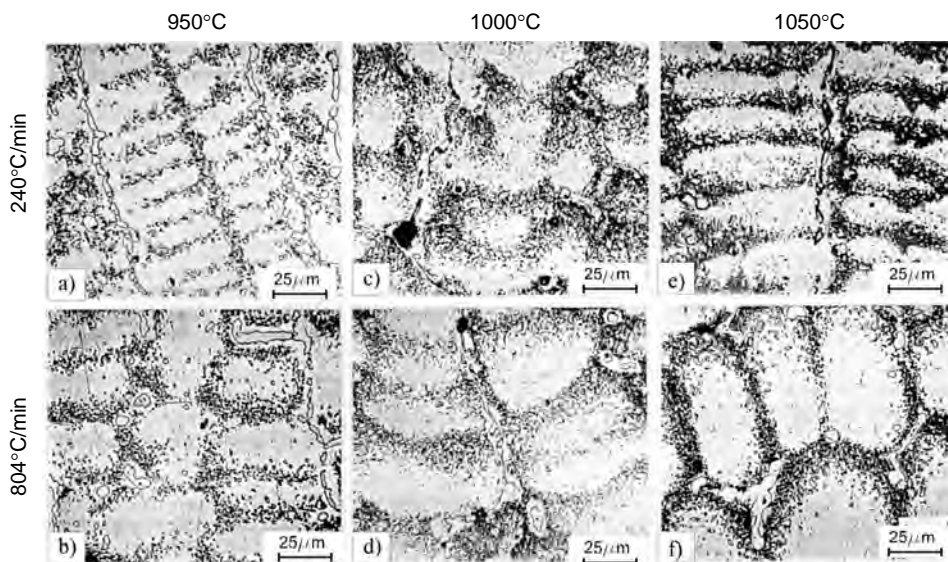
4.1. Procesy wydzieleniowe

Procesy wydzieleniowe zachodzące w strukturze rur katalitycznych w pierwszym okresie eksploatacji korzystnie wpływają na odporność pełzaniową staliwa. Struktura staliwa ulega umocnieniu wskutek wydzielenia się cząstek węglików wtórnych z przesyconego węglem austenitu. Umocnienie struktury zależy od składu chemicznego węglików wtórnych, ich budowy, wielkości i rozmieszczenia. W staliwach Cr–Ni (HK–40) wydzielające się na granicach ziaren austenitu węgliki wtórne $M_{23}C_6$ powodują umocnienie dyspersyjne stopu blokując ruch dyslokacji. Efekt umocnienia nie jest jednak permanentny. Morfologia węglików wtórnych na granicach ziaren austenitu zmienia się w efekcie zachodzących zmian strukturalnych, wywołanych rozpuszczaniem i koagulacją węglików w czasie starzenia staliwa przy podwyższonych temperaturach lub po długim starzeniu. Powstająca ciągła siatka węglików wtórnych na granicach ziaren osnowy czyni staliwo podatne na tworzenie się mikroporów i mikropęknięć na granicach międzyfazowych węglík/osnowa. W staliwach stabilizowanych, np. IN–519, podczas starzenia wydzielają się bardzo drobne węgliki wtórne niobu NbC, których cząstki nie zmieniają swoich wymiarów i rozkładu przez długi czas eksploatacji ze względu na dużą stabilność strukturalną. Wtórne węgliki niobu w większym stopniu umacniają osnowę i ulepszają wytrzymałość na pełzanie w porównaniu z węglíkami wtórnymi $M_{23}C_6$ wydzielającymi się w strukturze staliw niestabilizowanych, np. HK–40.

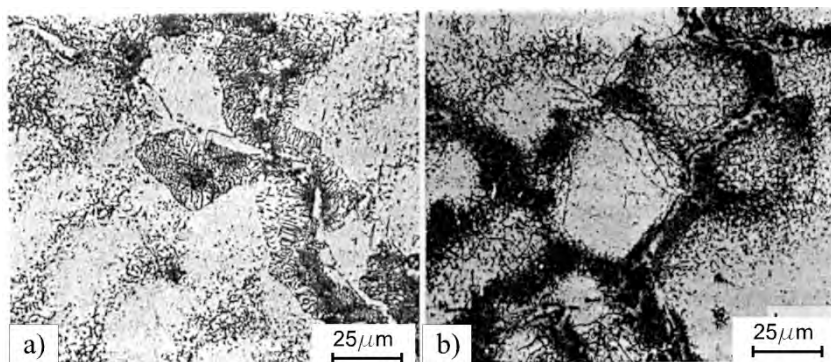
Eksploatacja rur ze staliwa HK–40 prowadzi do wydzielenia się węglików wtórnych z austenitu głównie na granicach ziaren, co powoduje, że dendrytyczna struktura rur staje się wyraźniejsza, już nawet podczas początkowego okresu eksploatacji (rys. 23).

Na rys. 23 widać, że mikrostruktura rury odlanej z prędkością chłodzenia $240^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ma mniejsze ziarna austenitu, niż mikrostruktura rury odlanej z prędkością chłodzenia $804^{\circ}\text{C}/\text{min}$. W nawiązaniu do podanej uprzednio (rozdz. 3.3.) klasyfikacji węglików eutektycznych widać, że płytkowe węgliki powstałe na granicy ziaren austenitu w rurze chłodzonej z prędkością $240^{\circ}\text{C}/\text{min}$ zmieniły się w rozrośnięte wydzielania masywne (typ IV), a ciągły film węglików na granicach ziaren austenitu w rurze chłodzonej z prędkością $804^{\circ}\text{C}/\text{min}$ rozrósł się po starzeniu. W obu rurach rozrosły się węgliki utworzone wewnątrz ziaren austenitu. Jednak płytkowe węgliki w rurze chłodzonej z prędkością $240^{\circ}\text{C}/\text{min}$ nie zanikły całkowicie po starzeniu przez krótki czas w temperaturze 950°C . Jak widać na rys. 24, po pełzaniu w temperaturze 950°C , przy naprężaniu 40 MPa i zerwaniu próbek po 98 i 71 godz., płytkowe węgliki na granicy ziaren austenitu zachowały się w rurze chłodzonej z prędkością $240^{\circ}\text{C}/\text{min}$, podczas gdy w rurze chłodzonej z prędkością $804^{\circ}\text{C}/\text{min}$ są widoczne tylko masywne węgliki na granicach ziaren austenitu.

Na rys. 25 pokazano mikrostrukturę staliwa HK–40 chłodzonego z prędkościami $240^{\circ}\text{C}/\text{min}$ i $804^{\circ}\text{C}/\text{min}$, starzonych w temperaturze 950°C przez 100 godz. (a) i (b) i 4500 godz. (c) i (d). Widać, że wymiary wtórnych węglików też zależą od prędkości chłodzenia odlanej rury, tj. większa prędkość chłodzenia rury daje mniejsze wydzielania wtórnych węglików. Rysunek ten pokazuje też, że te węgliki zrastają się ze wzrostem czasu starzenia, przy czym różnica wymiarów węglików zmniejsza się ze wzrostem czasu starzenia. Tego samego skutku można oczekiwać, gdy temperatura starzenia zwiększy się.



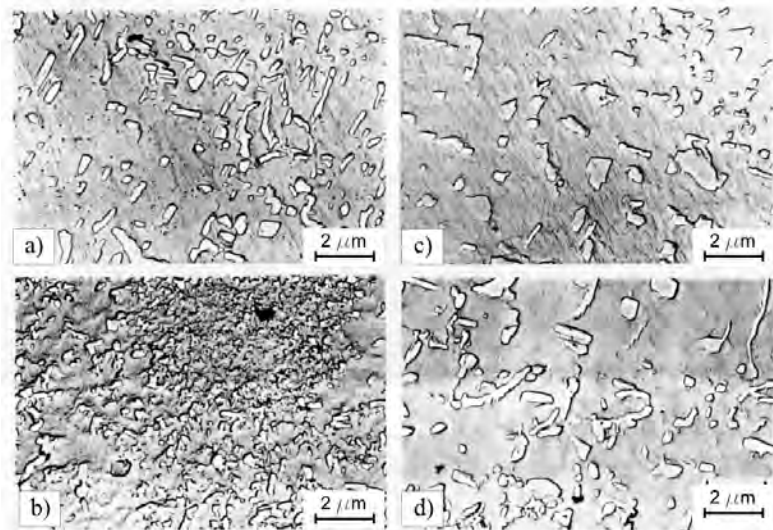
Rys. 23. Mikrostruktura rur ze staliwa HK-40 odlanych przy prędkościach chłodzenia 240°C/min (a, c, e) i 804°C/min (b, d, f) starzonych przez 1000 godz. w temperaturze 950°C (a) i (b), 1000°C (c) i (d) i 1050°C (e) i (f) [99]



Rys. 24. Mikrostruktura odlewów rur chłodzonych z prędkością 240°C/min (a) i 804°C/min (b) zerwanych w próbie pełzania w temperaturze 950°C przy naprężeniu 40 MPa po 98 i 71 godz. [99]

Obok koagulacji węglików już w pierwszym okresie eksploatacji rur katalitycznych metastabilna struktura otrzymana po odlaniu staliwa przemienia się nieodwracalnie w stabilną strukturę. Eutektyczne węgliki M_7C_3 o złożonej sieci heksagonalnej przemieniają się w stabilne węgliki $M_{23}C_6$ o sieci regularnej kosztem zubożenia austenitu w chrom [62].

Wydzielaniu się wtórnych węglików i przemianie węglików M_7C_3 w węgliki $M_{23}C_6$ towarzyszy ubożenie austenitu w węgiel i składniki węglotwórcze staliwa, jak chrom, wolfram, niob i tytan, zależnie od składu chemicznego staliwa. Ubożeje przede wszystkim austenit przy granicach ziaren i w otoczeniu wydzielonych cząstek węglików [4].



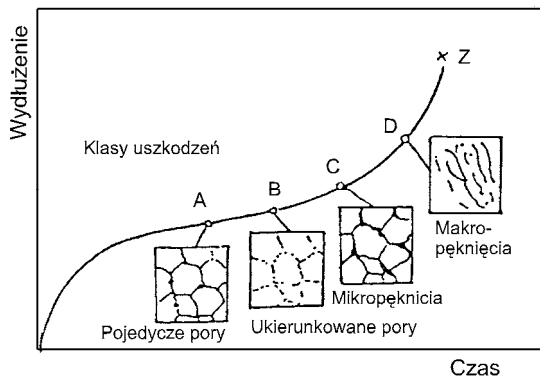
Rys. 25. Mikrostruktura odlewów rur ze staliwa HK-40 chłodzonych z prędkością 240°C/min (a, c) i 804°C/min (b, d) starzonych w temperaturze 950°C przez 100 godz. (a) i (b) i 4500 godz. (c) i (d). Obrazy SEM [99]

W strukturach staliw austenicznych pracujących w zakresie temperatur 600–950°C może zachodzić niekorzystne wydzielenie fazy σ . W stalach chromowych faza ta składa się tylko z żelaza i chromu. W stopach austenicznych jest bardziej złożona i zawiera Ni, Mn, Si, Nb obok żelaza i chromu. Powszechny jest pogląd, iż obecność fazy σ w strukturze staliwa austenicznego powoduje utratę ciągliwości w temperaturach poniżej 150°C, ale ma niewielki wpływ na właściwości stopu w zakresie temperatur, w których się tworzy (600–950°C) [4, 89]. Jednak, jak wykazano w pracy [40] na przykładzie staliwa HK-40, wydzielenia fazy σ w formie bloków rozmieszczone wzdłuż granic dendrytów austenitu wpływają na właściwości mechaniczne w temperaturze eksploatacji rur, obniżając ich odporność na pękanie. Szczególnie duże niebezpieczeństwo pęknięć rur powstaje w trakcie odstawiania pieców i ich ponownych rozruchów. Przy zbyt szybkim chłodzeniu lub nagrzewaniu naprężenia cieplne w rurach mogą spowodować powstanie pęknięć na granicy faza σ – austenit. Faza σ wykazuje większą skłonność do tworzenia mikronieciągłości niż węgliki, ponieważ różnice struktur austenitu i fazy σ są większe niż różnice struktur austenitu i węglików. Wysoka zawartość chromu w staliwach żarowytrzymałych jest główną przyczyną wydzielenia fazy σ [5]. Również krzem w ilościach powyżej 1,5% sprzyja temu procesowi. Węgiel natomiast wiąże chrom w węgliki i w rezultacie jego zawartość w osnowie austenicznej może obniżyć się poniżej zawartości niezbędnej do wytworzenia fazy σ . Najlepszym sposobem zabezpieczenia przed wydzieleniem fazy σ jest zwiększenie zawartości niklu w stopie, który stabilizuje strukturę austeniczną.

W staliwie IN-519 podczas eksploatacji rur w zakresie temperatur 600–950°C nie powinna powstawać faza σ . Źródłem małej wrażliwości na powstawanie tej fazy jest utrzymywanie górnej granicy zawartości krzemu w staliwie na poziomie 1,0% i utrzymywanie stosunku Ni/Cr ≥ 1 [33].

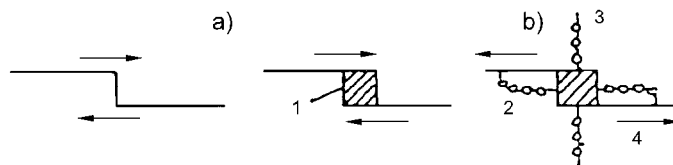
4.2. Uszkodzenia pełzaniowe

Rozwój uszkodzeń pełzaniowych podczas eksploatacji rur katalitycznych pieców chemicznych można przedstawić, jak na rys. 26.



Rys. 26. Rozwój uszkodzeń pełzaniowych stopu żarowytrzymałego podczas eksploatacji [62]

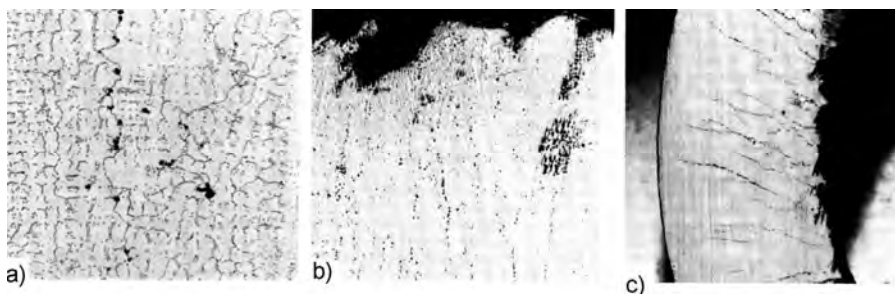
Jak widać na rys. 26, mikropory na granicach ziaren austenitu zaczynają powstawać w II stacjonarnym stadium pełzania, chociaż nie brak i głosów, że mikropory powstają dopiero na początku III stadium pełzania [34]. Jedną z przyczyn umiejscowienia porów na granicach ziaren jest zmniejszenie energii granic ziaren kosztem zniknięcia części powierzchni granic. Pory pełzaniowe mogą też powstawać na powierzchniach rozdziału austenitu i cząstek skoagulowanych węglików $M_{23}C_6$ oraz austenitu i wydzieleni fazy σ . Różnice w stałych sieciowych austenitu i węglików $M_{23}C_6$ czy fazy σ prowadzą do zerwania koherencji między sieciami krystalograficznymi tych faz. Pociąga to za sobą tendencję dyfuzji wakansów do granicy międzyfazowej, na której powstają klastery wakansów. Z wydłużeniem czasu pełzania, liczba i wymiary mikroporów zwiększają się wskutek koalescencji dyfundujących wakansów (rys. 27).



Rys. 27. Powstawanie i rozwój mikroporów [34]: a) powstawanie zarodka mikropora wg Chena-Machlina, b) model koalescencji wakansów warunkujący wzrost pora: 1 – mikropor, 2 – wakanse z granicy ziaren, 3 – wakanse z ziarna, 4 – poślizg po granicach ziaren

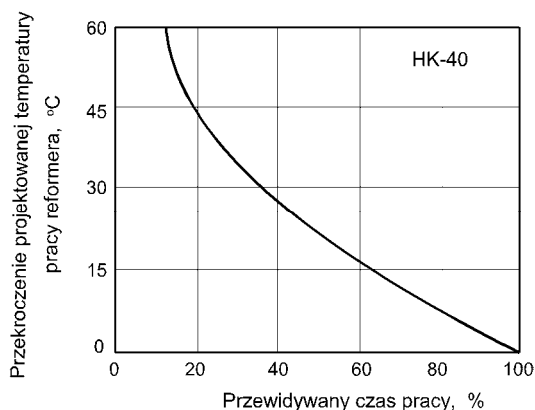
Uszkodzenia pełzaniowe rur katalitycznych są z reguły zlokalizowane w najbardziej wyczerpanych obszarach, gdzie panuje najwyższa temperatura pracy rur i występują wady materiałowe, technologiczne lub geometryczne koncentratory naprężeń, np. złącze spawane. Obserwacje wykazały, że pory pełzaniowe na granicach ziaren austenitu elementów pracujących w warunkach pełzania tworzą się nierównomiernie. Niektóre granice ziaren austenitu są obsadzone porami, podczas gdy inne granice są od nich wolne.

Pierwszymi oznakami uszkodzeń pełzaniowych są mikropory (rys. 28a), które obserwuje się już po 25% stopniu zużycia rury katalitycznej [1]. Mikropory te z postępowym zużyciem trwałości rury rozrastają się, tworząc makropory, które stają się dobrze widoczne gołym okiem po zużyciu ok. 50% trwałości rury. Przy dalszym zużyciu trwałości rury makropory pełzaniowe wydłużają się i zaczynają przyjmować kształt pęknięć, które po zużyciu ok. 75% trwałości rury rozwijają się przez większość grubości ściany rury (rys. 28).



Rys. 28. Trzy etapy uszkodzeń pełzaniowych rur ze staliwa HK-40 po eksploatacji w reformerze metanu [1]. Próbki nietrawione: a) mikropory (czarne kropki) przy granicach ziaren, pow. 25 \times , b) sieć mikroporów, pow. 3 \times , c) przyjęcie przez makropory kształtu pęknięć, pow. 1 \times

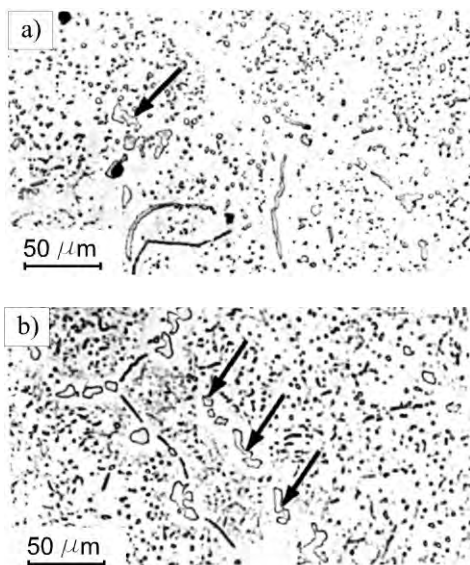
Warto tu zwrócić uwagę, że rozrastanie uszkodzeń pełzaniowych nie zależy tylko od czasu pracy rury katalitycznej w piecu, lecz także od ewentualnego przekroczenia temperatury projektowanej pracy pieca. Przekroczenie tej temperatury znacznie zwiększa tempo narastania uszkodzeń pełzaniowych w rurze i redukuje jej trwałość (rys. 29).



Rys. 29. Wpływ przekroczenia projektowanej temperatury pracy reformera metanu na trwałość rur katalitycznych ze stopu HK-40 [1]

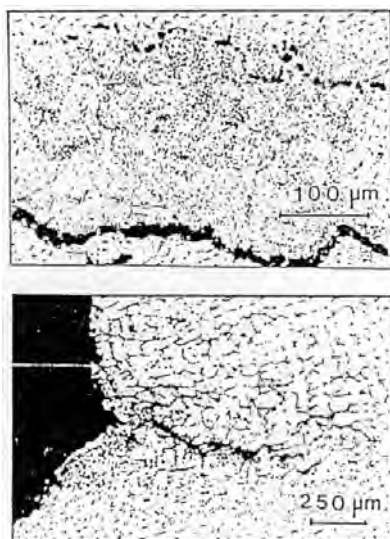
Przykładem ukazującym wpływ temperatury na przebieg uszkodzeń pełzaniowych może być mikrostruktura dwóch rur ze stopu HK-40, zniszczonych przez pęknięcia po 70 i 57 miesiącach pracy (rys. 30). Mikrostruktura rury po 57 miesiącach pracy (rys. 30b) wykazuje większą ilość skoagulowanych węglików pierwotnych niż rura po 70 miesiącach pracy (rys. 30a). Ponieważ ilość i stopień koagulacji węglików rośnie z czasem i temperatu-

cją pracy, to wcześniejsze zniszczenie rury „57” należy tłumaczyć pracą w wyższej temperaturze niż rura „70”. I rzeczywiście stwierdzono, że rura „70” pracowała w temperaturze projektowej pieca, natomiast rura „57” w temperaturze o 28°C wyższej.

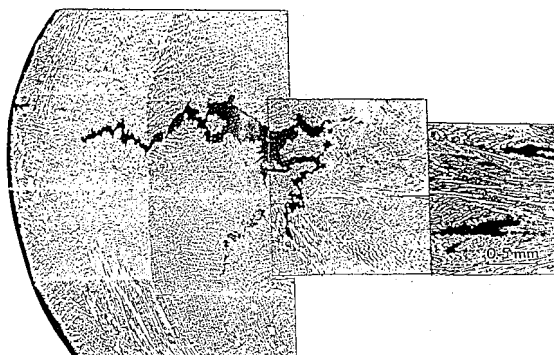


Rys. 30. Mikrostruktura dwóch rur katalitycznych ze staliwa HK-40 zniszczonych przez pęknięcia pełzaniowe po 70 miesiącach pracy w reformerze metanu (a) i po 57 miesiącach pracy (b). Strzałki wskazują cząstki skoagulowanych węglików [1]

O trwałości rury często decydują uszkodzenia pełzaniowe nagromadzone w złączach spawanych segmentów rur, usytuowanych w ich dolnych, gorących częściach. Główne pęknięcia można znaleźć w spoinie lub SWC złącza (rys. 31 i 32). Przedstawione pęknięcia przebiegają prostopadle do osi rury i spowodowane są osiowymi naprężeniami rozciągającymi od ciężaru rury. Dowodzi to, że w tych przypadkach złącza spawane były mniej odporne na pełzanie niż materiał rodzimy rur. W spoinie mogą rozwijać się też pęknięcia wzdłużne spowodowane naprężeniami obwodowymi, ale tylko wówczas, gdy przyległy materiał rodzimy ma takie pęknięcia. W innym przypadku materiał rodzimy ogranicza odkształcenia pełzaniowe spoiny.



Rys. 31. Mikropęknięcia i wydłużone pory pełzaniowe w SWC złącza spawanego rury katalitycznej [78]



Rys. 32. Pęknięcia pełzaniowe w spoinie złącza spawanego segmentów rury katalitycznej reformera metanu. Wewnętrzna powierzchnia rury jest z lewej strony rysunku [78]

W Niemczech opracowano klasyfikację uszkodzeń pełzaniowych struktury stali żarowytrzymałych [91]. Podobną klasyfikację wraz z zaleceniami dalszego postępowania opracowano w Danii, tabl. 2 [50].

Tablica 2

Klasyfikacja uszkodzeń pełzaniowych struktury elementów żarowytrzymałych w duńskich siłowniach [50]

Klasa	Uszkodzenie pełzaniem	Przedsięwzięcia
1	brak porów	żadne
2	pojedyncze pory	następna inspekcja po ok. 20000 godz. pracy
3	stykające się pory	następna inspekcja po ok. 15000 godz. pracy
4	mikropęknięcia	następna inspekcja po ok. 10000 godz. pracy
5	makropęknięcia	natychmiastowe badanie elementu konstrukcji i wyznaczenie głębokości pęknięć przez zeszlifowanie

Bardziej szczegółową klasyfikację uszkodzeń pełzaniowych stali żarowytrzymałych zaproponowano w pracy [61], tabl. 3.

Tablica 3

Klasy stanu struktury i jej uszkodzeń pełzaniowych [61]

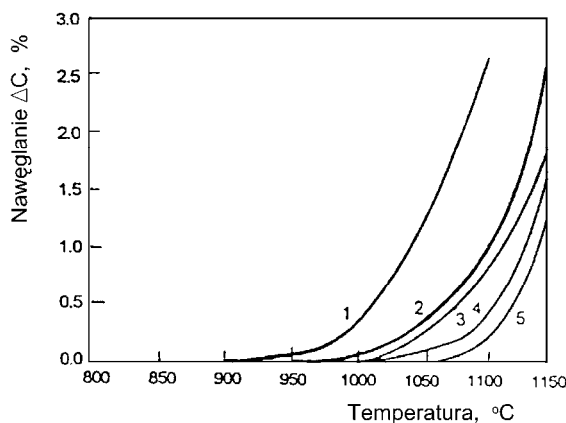
Klasa oceny	Stan struktury i jej uszkodzeń
0	stan dostawy bez cieplnych obciążeń przemysłowych
1	po obciążeniu pełzaniem, bez mikroporów
2a	postęp obciążenia pełzaniem, odosobnione mikropory
2b	duży postęp obciążenia pełzaniem, liczne mikropory bez ukierunkowania
3a	uszkodzenia pełzaniem, liczne mikropory ukierunkowane
3b	postęp uszkodzenia pełzaniem, łańcuchy mikroporów i/lub rozdzielenia granic ziaren
4	postęp uszkodzenia pełzaniem, mikropęknięcia
5	silne uszkodzenia pełzaniem, makropęknięcia

Z przedstawionych klasyfikacji można odtworzyć rozwój uszkodzeń pełzaniowych w strukturze rur katalitycznych pieców chemicznych.

Obok porów rozwijających się w pęknięcia, innym uszkodzeniem pełzaniowym rur katalitycznych pieców chemicznych może być nadmierne wyboczenie. Może ono sięgać wymiaru kilku średnic rury i być zwrócone w stronę ściany ogniowej komory pieca z bocznym ogrzewaniem (najczęściej) lub w stronę sąsiedniej rury. Może być rozłożone na całą wysokość rury (12 m) lub występować tylko na gorącym segmencie rury. Przyczyną wyboczenia jest nierównomierne nagrzewanie rur na ich obwodzie i wysokości, zwłaszcza w piecach z bocznym ogrzewaniem mających dwa rzędy rur katalitycznych, co kumuluje uszkodzenia pełzaniowe zwiększające objętość rury tylko na części obwodu rury i jej wysokości, i w efekcie daje wyboczenie rury.

4.3. Nawęglanie i utlenianie

W czasie eksploatacji pieca chemicznego występuje też nawęglanie staliwa (rys. 33).



Rys. 33. Nawęglanie stopów austenitycznych Cr-Ni zależnie od temperatury [84]: 1 – stal X5CrNiNb 19 9, 2 – staliwo G-X40CrNiSi 25 20, 3 – staliwo G-X40NiCrSi 35 25, 4 – staliwo G-X40CrNiSi 25 25, 5 – staliwo G-X40NiCrSi 33 28. Grubość zdjętej warstwy 0,5 mm

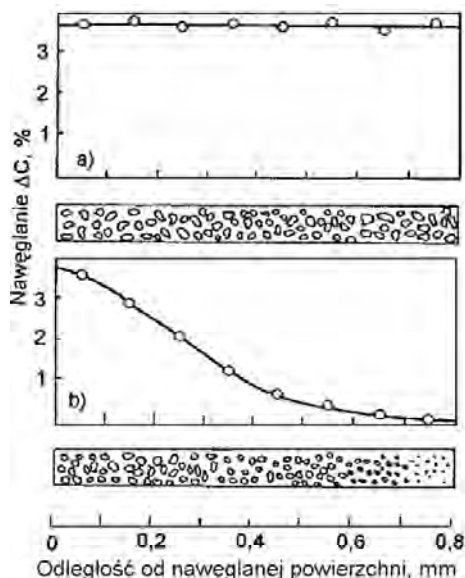
Stopień nawęglania rur katalitycznych w czasie eksploatacji można zobrazować profilem zawartości węgla w staliwie zależnie od odległości od nawęglonej powierzchni (rys. 34). W ścianie rury nawęglonej na wskroś profil zawartości węgla ma kształt prostej, prostopadłej do osi rury. W częściowo nawęglonej ścianie rury (rys. 34b), same węgliki M_7C_3 występują tylko w strefie przypowierzchniowej do głębokości 0,25 mm, natomiast w głębszych strefach znajduje się mieszanina węglików M_7C_3 i $M_{23}C_6$. Przy niewielkim nawęgleniu występują tylko węgliki $M_{23}C_6$ [18].

Nawęglanie pogarsza właściwości staliwa na skutek zubożenia osnowy w chrom, który wydziela się w postaci węglików [4, 21, 77]. Staliwo nawęglone staje się podatne na utlenianie. Strefa nawęglonego staliwa zwiększa objętość oraz ma mniejszy współczynnik liniowej rozszerzalności cieplnej [47] niż staliwo nienawęglone, co wzbudza naprężenia w wysokich temperaturach. Staliwo nawęglone ma mniejsze przewodnictwo ciepłe i mniejszą plastycz-

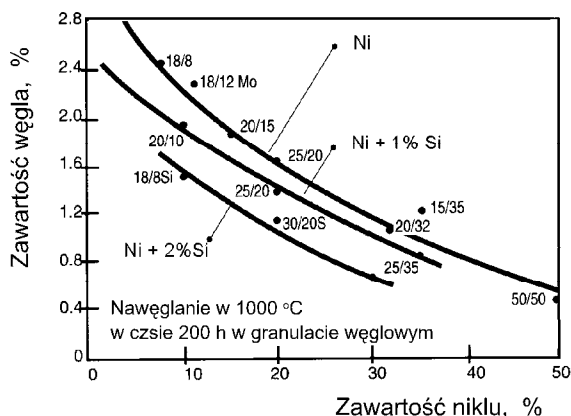
ność, co jest przyczyną powstawania mikro-
pęknięć i zmniejszenia wytrzymałości staliwa
na pełzanie [47, 94, 85, 86].

Zależność nawęglania od temperatury
tłumaczy tworzenie się tlenkowych warstw
ochronnych Cr_2O_3 na powierzchni rur.
W temperaturze powyżej 950°C odporność
na nawęglanie staliw austenitycznych
zmniejsza się, ponieważ tlenki chromu roz-
padają się i w ich miejsce tworzą się węgliki
 M_7C_3 lub M_3C_2 . Przy długotrwałym działa-
niu środowiska nawęglającego w przemy-
słowych warunkach pracy warstwy tlenkowe
nie stanowią skutecznej bariery przed nawę-
glaniem nawet w temperaturach niższych od
 950°C .

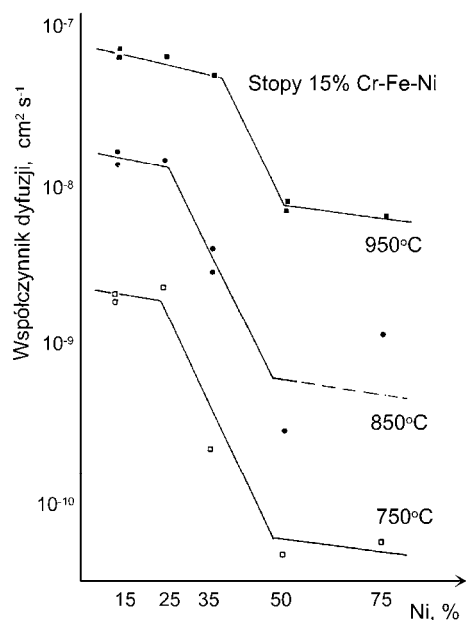
Poza chromem, najsilniej zmniejsza
nawęglanie staliwa nikiel, dodatki Si i Nb
oraz dendrytyczna struktura austenitu rur
(rys. 35) [98]. Nikiel znacznie zmniejsza
współczynnik dyfuzji węgla w stopach
Fe–Cr–Ni (rys. 36). Stwierdzono, że zwięk-
szająca się zawartość niklu polepszyła od-
porność na nawęglanie stopów Fe–Cr–Ni,
osiągając maksimum przy stosunku Ni do Fe
4/1 [88]. Korzystny wpływ niklu wykorzy-
stuje się w stopach na rury pirolityczne,
gdzie proces nawęglania decyduje o czasie pracy rur. Zastosowanie stopów o zawartości Ni
nawet do 45% pozwala na znaczne zwiększenie żywotności rur.



Rys. 34. Profil nawęglania chromowo-niklowego staliwa austenitycznego [18]: a) próbka nawęglona na wskroś, tylko węgliki M_7C_3 , b) próbka nawęglona na głębokość ok. 0,8 mm, do 0,25 mm tylko węgliki M_7C_3 , 0,25–0,63 mm węgliki M_7C_3 i M_{23}C_6 , głębiej tylko węgliki M_{23}C_6



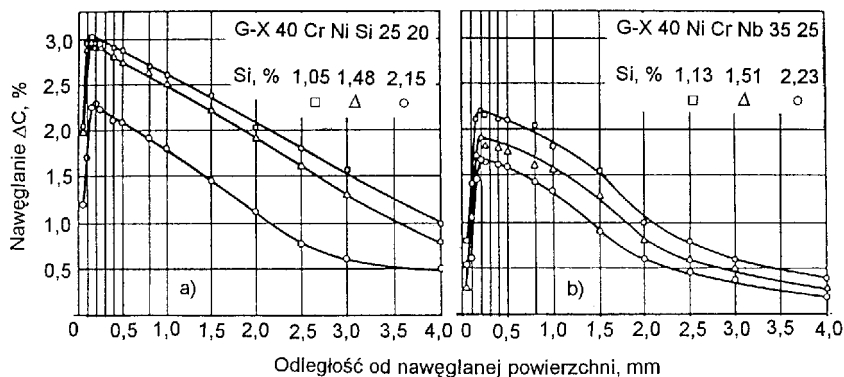
Rys. 35. Wpływ niklu i krzemu na podatność do nawęglania stopów Cr–Ni–Si [98]



Rys. 36. Wpływ niklu na współczynnik dyfuzji węgla w stopach Fe-15Cr-Ni [48]

Dodatek krzemu zmniejsza podatność staliwa do nawęglania (rys. 37) przez zmniejszenie rozpuszczalności i utrudnienie dyfuzji węgla w austenicie, oraz utworzenie na powierzchni rury ściśle przylegającej warstwy tlenków SiO_2 , blokującej wnikanie węgla w materiał. Do powstania tej ostatniej blokady nawęglania potrzebna jest atmosfera utleniająca i zawartość w stopie ponad 1,8% masy Si [60]. Zawartość krzemu w stopie powyżej 2% powoduje obniżenie wytrzymałości na rozciąganie oraz pogorszenie spawalności [89].

Niob łączy się z węglem w węgliki NbC, które zmniejszają rozpuszczalność i utrudniają dyfuzję węgla w stopie [60]. Ze względu na zawartość niobu, staliwo IN-519 ma większą odporność na nawęglanie i utlenianie niż konwencjonalne staliwo drugiej generacji HK-40. Przy prawidłowym prowadzeniu procesu reformingu metanu nawęglanie wewnętrznych powierzchni rur katalitycznych ze staliwa IN-519 nie występuje.



Rys. 37. Profil nawęglania staliwa G-X40CrNiSi2520 (a) i G-X40NiCrNb3525 (b) w temperaturze 1100°C przez 200 godz. [85]

Miejscowe nawęglanie zewnętrznej powierzchni rury katalitycznej może występować tylko w przypadku złej regulacji pracy najbliższego palnika, w wyniku czego następuje niepełne spalanie gazu ziemnego i wydzielanie węgla.

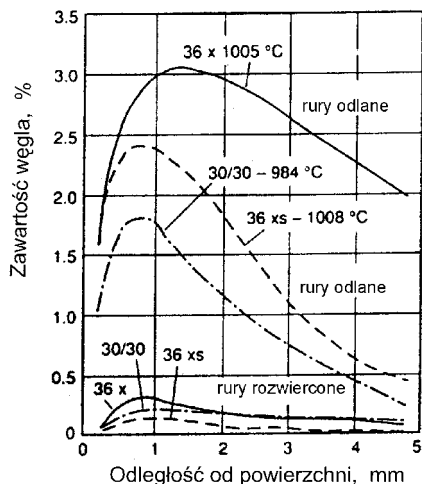
Nawęglanie, idące od wewnętrznej powierzchni rur katalitycznych reformera metanu, nie zawsze może być wyjaśnione przegrzaniem materiału. Powodem nawęglania rur może być zanieczyszczenie gazu syntezowego oraz obecność mikroporów i wtrąceń żużla na powierzchni rur. Większość znanych nawęglień i utlenień wystąpiła tylko w takich rurach, których wewnętrzne powierzchnie nie były obrobione mechanicznie [27]. Rozwinięte po-

wierzchnie odlanych rur sprzyjają gromadzeniu się węgla i jego wnikaniu w głąb materiału. Obróbka mechaniczna (rozwiercanie) powierzchni wewnętrznych rur w znaczącym stopniu polepsza odporność staliwa na nawęglanie. Na rys. 38 przedstawiono zmiany odporności na nawęglanie uzyskane w wyniku obróbki mechanicznej powierzchni wewnętrznych rur ze staliw Cr–Ni.

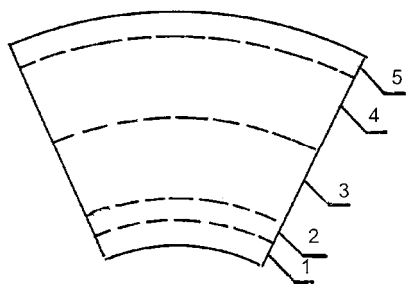
Dodatkowo obróbka mechaniczna rur powoduje powstanie zgniotu powierzchniowego, który przyspiesza dyfuzyjny proces tworzenia się powierzchniowych warstw tlenkowych, co w konsekwencji obniża szybkość wnikania węgla w głąb materiału rur. Stała średnica wewnętrzna rur może być wykorzystana jako baza do oceny stopnia odkształcenia rury w procesach pełzania [48].

Katastroficzne nawęglanie zwane pyleniem metalu (metal dusting) obserwowano w rurach pieców chemicznych przetwarzających mieszaniny gazów $\text{CO}/\text{CO}_2/\text{H}_2$ bogatych w tlenek węgla. Ten typ niszczenia materiału rur odbiega od klasycznego modelu nawęglania i może powodować bardzo szybki ubytek materiału rury poprzez przemianę w pył zawierający cząstki grafitu oraz tlenków i węglików metalu, z którego wykonano rurę. Pylenie metalu zachodzi w zakresie temperatur 480–850°C. Reakcje zachodzą bardzo szybko, powodując powstawanie kołowych wżerów wypełnionych spylanym metalem. Przewidywanie środowiska i warunków pracy, w których zachodzi ten rodzaj niszczenia, jest praktycznie bardzo trudne. W stalach niskostopowych proces pylenia metalu może zachodzić od razu po ekspozycji na działanie gazów nawęglających, natomiast w stalach wysokochromowych pylenie materiału jest opóźnione i może zachodzić dopiero po utworzeniu bogatych w Cr węglików M_7C_3 [24]. Rozpad tych węglików na grafit i cząstki metalu powoduje niszczenie materiału. W instalacjach reformingu parowego metanu ten typ niszczenia obserwuje się rzadko. Najlepszym zabezpieczeniem jest regulacja składu wytwarzanej mieszanki gazów poprzez zredukowanie ilości tlenu węgla [80, 89].

W czasie eksploatacji reformera metanu występuje też utlenianie wewnętrznych i zewnętrznych powierzchni rur katalitycznych. Utlenianie zmniejsza czynny przekrój rury, powodując wzrost naprężeń w pozostałym przekroju, co przyspiesza pełzanie. Na rys. 39 przedstawiono położenie warstw utlenionych na przekroju poprzecznym rury katalitycznej po 20 000 godz. pracy w reformerze metanu [13]. Warstwy utlenione składały się ze zgorzeliny i utlenienia postępującego w głąb ściany rury po granicach ziaren austenitu, a ściślej biorąc, po wydzielonych tam węglkach M_{23}C_6 . Natomiast cząstki węglików rozmieszczone wewnątrz ziaren austenitu, których granice zostały utlenione, nie ulegają dalszemu utlenieniu. Prawdopodobnie wewnątrz ziaren austenitu wydzielają się cząstki węglików M_7C_3 , które są odporniejsze na utlenianie niż skoagulowane cząstki M_{23}C_6 , wydzielone na granicach ziaren [4]. Utlenianie wewnętrznej warstwy rury spowodowane jest tlenem zawartym w gazach przepływających przez rurę. Utlenianie zewnętrznej warstwy rury jest spowodowane tlenem zawartym w mieszaninie spalin i powietrza, opływającej rurę.



Rys. 38. Porównanie odporności na nawęglanie tylko odlanych oraz odlanych i obrabianych mechanicznie rur ze staliw 30Cr–30Ni, 36X i 36XS po 3 latach pracy w piecu etylenowym [88]



Rys. 39. Przekrój poprzeczny rury katalitycznej ze staliwa HK-40 po 20 000 godz. pracy w reformerze metanu [13]: 1, 5 – wewnętrzna i zewnętrzna warstwa utleniona, 2 – warstwa nawęglona, 3 – warstwa z nielicznymi węglkami pierwotnymi i dużą ilością węglków wtórnych, 4 – warstwa z nielicznymi węglkami pierwotnymi i początkiem koagulacji węglków przez rozpuszczanie drobnych węglków wtórnych

Dotychczas stwierdzone utlenienia ścian rur katalitycznych w reformerach metanu zostały spowodowane głównie przegrzaniem rur następującym w wyniku zniszczenia katalizatora i blokowania przepływu gazu syntezowego, bądź w wyniku złej regulacji palników nagrzewających rury [27]. Dlatego – dla uniknięcia utleniania – duże znaczenie ma ścisła kontrola przebiegu procesu konwersji metanu z parą wodną, a zwłaszcza częstotliwości regeneracji, bądź wymiany katalizatora i poprawności nastawienia palników. Przy utrzymywaniu poprawnego przebiegu konwersji utlenianie rur katalitycznych nie powinno występować.

Na zimnych końcach rur katalitycznych reformerów, najczęściej w pobliżu spoin, mogą występować pęknięcia spowodowane działaniem korozji naprężeniowej. Pęknięcia przebiegają prostopadle do osi rury. Najczęściej pęknięcie jest związane z obecnością kondensatu pary wodnej zawierającej chlorki. Może być też spowodowane złym rozwiązaniem konstrukcyjnym połączenia górnych rur kompensacyjnych z rurami katalitycznymi. Pęknięcia wywołane korozją naprężeniową na dolnych końcach rur katalitycznych reformera stwierdzono przede wszystkim w instalacjach wysokociśnieniowych i najczęściej były one związane z kondensatem zawierającym alkalia [27].

Rozdział 5

MIERNIKI STOPNIA DEGRADACJI MATERIAŁU RUR KATALITYCZNYCH

Przedstawione na rys. 22 zmiany mikrostruktury staliwa żarowytrzymałego, zachodzące podczas eksploatacji w warunkach pełzania, mogą służyć za mierniki stopnia degradacji odśrodkowo odlanych rur katalitycznych stosowanych w reformerach metanu. Jako kryteria zużycia rur w eksploatacji można przyjąć:

- powstawanie porów pełzaniowych na granicach ziaren austenitu, zwłaszcza na powierzchniach międzyfazowych osnowa austenityczna-węgliku, wydłużanie się porów przez migrację wakansów, ukierunkowane łączenie się porów w mikropęknięcia, rozwój mikropęknięć i łączenie się sąsiednich mikropęknięć w makropęknięcia, wyjście największego pęknięcia na powierzchnię wewnętrzną rury, a następnie na zewnętrzną powierzchnię rury, co oznacza katastroficzne zniszczenie,
- zmiany morfologii węglików $M_{23}C_6$: zmiany wymiarów, kształtów, rozkładu i odległości między cząstkami, stopień obsadzenia granic ziaren austenitu, liczbę węglików lub sumę ich powierzchni na $100 \mu m^2$ zglądu metalograficznego,
- zmiany parametru sieci austenitu i stopień jego zubożenia w chrom i pierwiastki węglotwórcze,
- wydłużenie pełzaniowe, powiększenie obwodu zewnętrznego lub średnicy wewnętrznej rury,
- zmiany właściwości fizycznych staliwa rury: wzrost przenikalności magnetycznej osnowy austenitycznej, zmiany w tłumieniu fal ultradźwięków.

Przy badaniach metalograficznych obowiązuje zasada, aby pobierać próbkę z miejsca o prawdopodobnych największych uszkodzeniach struktury. W przypadku rur katalitycznych największych uszkodzeń pełzaniowych należy spodziewać się w dolnej połowie wysokości rur, na przekroju poprzecznym położonym w odległości około 1/3 grubości ściany rury od jej wewnętrznej powierzchni [78]. Narzuca to konieczność badań mikrostruktury na przekrojach, a praktycznie wyklucza możliwość wykonywania i badania replik z zewnętrznej powierzchni rury. Metoda replik należy do metod nieniszczących i dlatego jest tak popularna i szeroko stosowana w badaniach urządzeń energetycznych w Niemczech i Skandynawii [50,91]. Przygotowanie replik lub obserwacja „in situ” powierzchni zewnętrznych zainstalowanych rur katalitycznych są utrudnione ze względu na występowanie warstwy zgorzeli (rys. 39), pod którą utlenienie wchodzi w głąb ściany rury po granicach ziaren austenitu, a dalej występuje staliwo w małym stopniu uszkodzone pełzaniem.

W pracy [92] przedstawiono badania struktury staliwa HK-40 po eksploatacji w temperaturze $920^\circ C$ w czasie 4 i 5 lat. Porównano zmiany mikrostruktury badane na powierzchni zewnętrznej oraz na przekroju poprzecznym rury. Stwierdzono różnice w ilości i rozkładzie węglików pierwotnych. W warstwie środkowej rury stopień koagulacji węglików był wyraźnie większy. Podobnie ilość i wielkość porów pełzaniowych była większa w warstwie środkowej rury. Jedynie rozkład węglików wtórnych był równomierny na całym przekroju poprzecznym ściany rury. Wyniki tych badań potwierdzają spostrzeżenie, iż

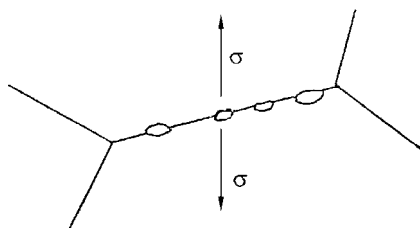
miarodajne wyniki badań metalograficznych mikroskopowych rur katalitycznych można uzyskać jedynie na ich przekrojach, co nierozłącznie wiąże się ze zniszczeniem rury.

W przypadku badań zmian wydłużenia lub zwiększenia obwodu zewnętrznego rury niezbędne jest wykonanie na rurze odpowiednich znaków, tak aby pomiary były powtarzalne zawsze w tym samym miejscu w czasie kolejnych pomiarów.

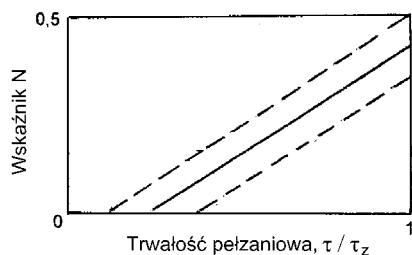
W przypadku badań zmian właściwości fizycznych staliwa, których głównym celem jest wyznaczenie ubytków czynnego przekroju rur, trzeba dysponować materiałem obejmującym pełną grubość ściany rury, pochodzącym z dolnej połowy jej wysokości.

5.1. Analiza mierników degradacji mikrostruktury rur katalitycznych wyznaczanych w badaniach metalograficznych

W pracy [20] przyjęto, że zdecydowana większość porów pelzaniowych tworzy się na granicach ziaren, zorientowanych prostopadłe do głównego naprężenia rozciągającego elementu żarowytrzymałego (rys. 40). Natomiast jako kryterium stanu technicznego elementu przyjęto wskaźnik N określony jako stosunek powierzchni granic ziaren poważnie obsadzonych porami pelzaniowymi do sumarycznej powierzchni granic ziaren. Zmiany wskaźnika N w zależności od trwałości pelzaniowej τ/τ_z przedstawiono na rys. 41.



Rys. 40. Schemat tworzenia się porów na granicy ziarna o orientacji bliskiej do prostopadłej do głównego naprężenia rozciągającego σ [20]



Rys. 41. Wskaźnik N określający stosunek powierzchni granic ziaren poważnie obsadzonych porami do sumarycznej powierzchni granic ziaren w zależności od trwałości pelzaniowej elementu τ/τ_z [20]

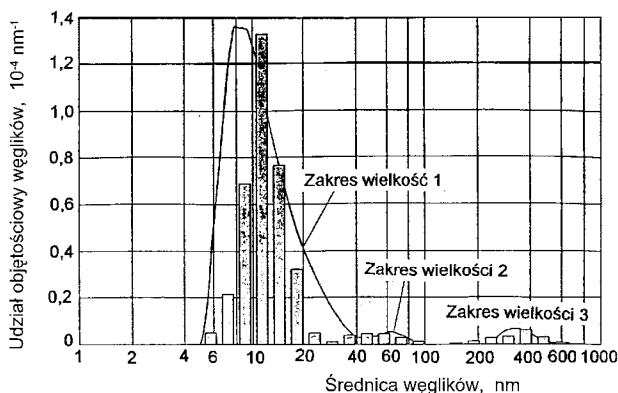
Na rysunku 41 przyjęto, że powierzchnia granic ziaren poważnie obsadzonych porami rośnie liniowo w miarę wydłużania czasu eksploatacji elementu żarowytrzymałego. Zniszczenie elementu pod wpływem pelzania następuje, gdy pory połączą się w mikropęknięcia i pokryją około połowę obszaru granic ziaren. Wobec znacznego rozrzutu wyników wyznaczania powierzchni granic ziaren poważnie obsadzonych porami, górna granica przedziału ufności, pokazana na rys. 41 linią kreskowaną, może być uważana za odpowiedni wskaźnik bezpieczeństwa trwałości pelzaniowej elementu żarowytrzymałego.

W tym modelu najczęściej zastrzeżeń budzi przyjęcie liniowego wzrostu wraz z czasem pelzania powierzchni granic ziaren obsadzonych porami. Wzrost ten, ogólnie biorąc, nie jest liniowy. Nieprecyzyjne jest też określenie granicy ziaren „poważnie” obsadzonych porami. Może to być różnie interpretowane.

Zliczenie i pomiar porów na zglądzie metalograficznym przeprowadza się „ręcznie” za pomocą kamery telewizyjnej z monitorem, połączonej z mikroskopem świetlnym. Zliczane i mierzone pole obrazu $210 \times 140 \mu\text{m}$ lub $420 \times 280 \mu\text{m}$, przy powiększeniu $500\times$ (co odpowiada powierzchni zglądu $0,0294 \text{ mm}^2$ lub $0,1176 \text{ mm}^2$), wybiera się z obszaru o najsilniejszym uszkodze-

niu pełzaniowym. Do ilościowej oceny występujących w strukturze faz nie można stosować komputerowego systemu analizy obrazu, ponieważ ze względu na zbliżony szary odcień nie rozróżnia on porów od węglików i wtrąceń niemetalicznych i zlicza je razem [50].

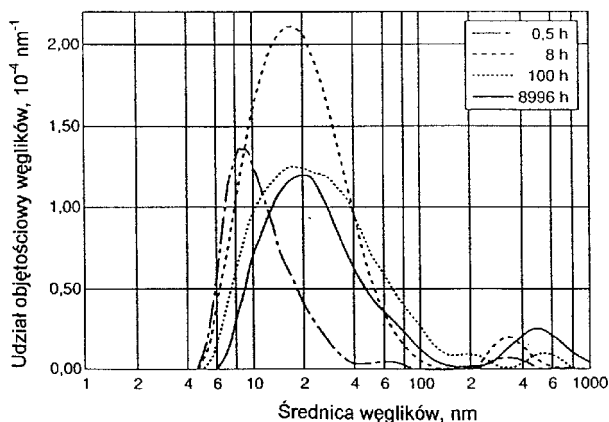
Rozkład wymiarów węglików lub porów, ich stężenie w objętości osnowy i średni odstęp między nimi można też wyznaczyć przez pomiar małokątowego rozpraszania neutronów SANS (Small Angle Neutron Scattering) na specjalnym urządzeniu pomiarowym, które rozpoznaje niejednorodności materiału o wymiarze od 1 do 500 nm [44, 63]. Badania [44] przeprowadzone na stali X10NiCrAlTi 32 20 (Alloy 800H) i stopie IN-100 (15,0% Co, 9,5% Cr, 5,5% Al, 4,8% Ti, 3,0% Mo, 1,0% V, 0,18% C, reszta Ni) wykazały, że wyznaczone przez pomiary SANS udziały objętościowe i rozkład wymiarów węglików międzykrystalicznych są zgodne z ujawnionymi pomiarami cyfrowej analizy obrazu na mikroskopach SEM i TEM (rys. 42). Pomiary węglików za pomocą SANS dobrze korelują też z wydłużeniem próbek przy pełzaniu, co pozwala wyznaczyć z nich trwałość resztkową elementów eksploatowanych w warunkach pełzania. Ważne jest, że metoda pomiarów SANS nie wymaga wycinania próbek i można ją stosować na badanym obiekcie.



Rys. 42. Udział objętościowy międzykrystalicznych węglików w stali 800H po starzeniu 800°C/30 min., ujawniony pomiarami SANS (linia ciągła) i ilościową analizą obrazu na TEM (wykres słupkowy) [44]

Jak widać na rys. 43, w stali 800H już po 30 minutach starzenia stwierdzono obecność węglików międzykrystalicznych o wymiarze przekraczającym 5 nm. Z postępem czasu starzenia, już od 8 godz. rozrost węglików dominuje nad zarodkowaniem nowych węglików i szybciej zwiększa się liczba węglików o wymiarze przekraczającym 5 nm. Po około 9000 godz. liczba małych węglików (około 0,02 μm) zmniejsza się prawie dwukrotnie, a udział objętościowy węglików o wymiarze powyżej 0,5 μm przekracza 0,25 w 10^{-4} nm^{-1} długości granicy ziaren (rys. 43). Te węgliki nie mogą być ujawnione pomiarami SANS, co wynika z metody pomiaru. Oznacza to, że pomiary SANS mogą dać w miarę rzeczywisty obraz węglików międzykrystalicznych w stali tylko w początkowym okresie eksploatacji rur katalitycznych w piecach chemicznych.

Z dotychczasowych doświadczeń wynika, że pomiary SANS mogą być stosowane do elementów o grubości ściany do 15 mm i największego wymiaru do 1 m [44]. Stanowi to ograniczenie zastosowania pomiarów SANS do badania stanu rur katalitycznych pieców chemicznych, gdzie trzeba zbadać stan każdej rury na dolnym odcinku o długości przynajmniej 4 m.



Rys. 43. Rozkład udziału objętościowego międzykrystalicznych węglików w stali 800H zależnie od czasu starzenia w temperaturze 800°C (pomiar SANS) [44]

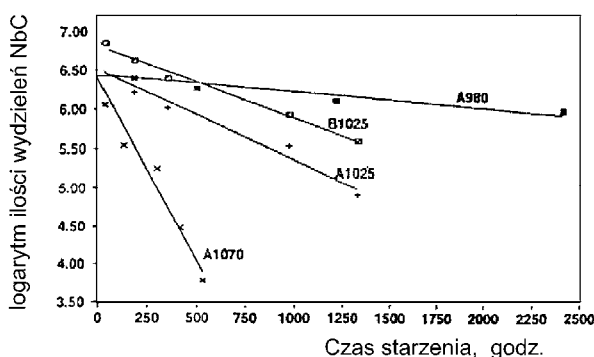
Obserwacje wykazały, że pory na granicach ziaren w stali pracującej w warunkach pełzania tworzą się nierównomiernie. Niektóre granice ziaren prawie całkowicie są wypełnione przez pory, podczas gdy inne granice pozostają wolne [50]. Pomiar liczby porów na jednostkę powierzchni zglądu daje mniej realistyczny obraz rozwoju uszkodzeń pełzaniowych niż pomiar łącznej względnej powierzchni porów, ponieważ wszystkie pory – małe, czy duże – jednakowo się liczą. Z postępem pełzania powstają nowe pory, inne się powiększają, a jeszcze inne zanikają. Zanikanie porów silnie przyspiesza rozrost pozostałych.

Pomiar liczby porów stosuje się najczęściej jako badanie uzupełniające, przy wyznaczaniu trwałości stali w warunkach pełzania. Wynika to stąd, że z dwóch mechanizmów uszkodzeń pełzaniowych, tworzenia się porów i pogarszania mikrostruktury, pory wpływają na prędkość pełzania dopiero w III stadium pełzania (rys. 26), gdy są w dostatecznej ilości i zaczynają łączyć się w mikropęknięcia [81]. Potwierdzają to wyniki badań [25], gdzie odosobnione pory w stali X20CrMoV 12 1 stwierdzono dopiero po zużyciu 82,4% trwałości próbki. A więc do tego stadium, uszkodzenia pełzaniowe dokonywały się głównie poprzez pogorszenie mikrostruktury stali. Dlatego bardziej wskazane jest stosowanie metod badawczych wykazujących pogorszenie mikrostruktury stopów żarowytrzymałych, a nie rozwój porów. Mimo to, jak pokazano na rys. 26 i w tabl. 2 i 3, w klasyfikacji uszkodzeń pełzaniowych materiałów i skrócenia ich trwałości w warunkach pełzania, przyjmuje się za główny czynnik inicjowanie i rozprzestrzenianie się porów aż do utworzenia makropęknięć, a nie inne zmiany mikrostruktury materiałów.

W dostępnej literaturze znaleziono tylko nieliczne próby prognozowania trwałości resztkowej eksploatowanych rur katalitycznych na podstawie stanu węglików w strukturze staliwa żarowytrzymałego. Wyniki badań [7, 8, 13, 39, 78, 87] informują tylko o charakterze zmian ilości i morfologii węglików w czasie eksploatacji rur katalitycznych i nie dają możliwości wyznaczenia trwałości resztkowej rur z zasięgu tych zmian.

W pracy [87] badano wydzielenia wtórnych węglików niobu w odlanych odśrodkowo rurach katalitycznych wykonanych ze stopu HP-50 (24% Cr, 38% Ni, Nb). Badano 2 rury oznaczone A i B. Rura A została dostarczona w stanie wyżarzonym po odlaniu, 940°C/24 h, rurę B dostarczono tylko po odlaniu. Rury starzono w temperaturach 980, 1025 i 1070°C

w czasie do 2400 godz. W badaniach strukturalnych wykorzystano repliki węglowe obserwowane na transmisyjnym mikroskopie elektronowym przy powiększeniu 28000 \times . Materiał z rury B nie miał wtórnych węglików niobu w strukturze. W cytowanej pracy stwierdzono, że początkowa ilość węglików wtórnych zależy od stopnia przesylenia austenitu i temperatury pierwszego wyżarzania staliwa. W obrębie ziaren austenitu po wyżarzeniu stwierdzono obecność węglików chromu $Cr_{23}C_6$ w postaci dużych, wielokątnych wydzieleni oraz drobnych wydzieleni węglika niobu NbC w postaci kulistej. Zliczano ilość wydzieleni NbC z obszaru $9,45 \mu m^2$ po różnych wariantach starzenia. Stwierdzono zmniejszenie ilości wtórnych węglików NbC z czasem starzenia w poszczególnych temperaturach (rys. 44). Nie obserwowano natomiast koagulacji i zwiększania wymiarów węglików wtórnych nawet po długich czasach starzenia. Redukcja ilości cząstek węglików wtórnych następuje przez ich rozpuszczanie i dyfuzję Nb i C do masywnych węglików eutektycznych na granicach ziaren.



Rys. 44. Zmiana ilości cząstek węglików wtórnych NbC z czasem wyżarzania w 980, 1025 i 1070°C w staliwie HP-50. Węgliki zliczane z obszaru $9,45 \mu m^2$ na replice węglowej [87]

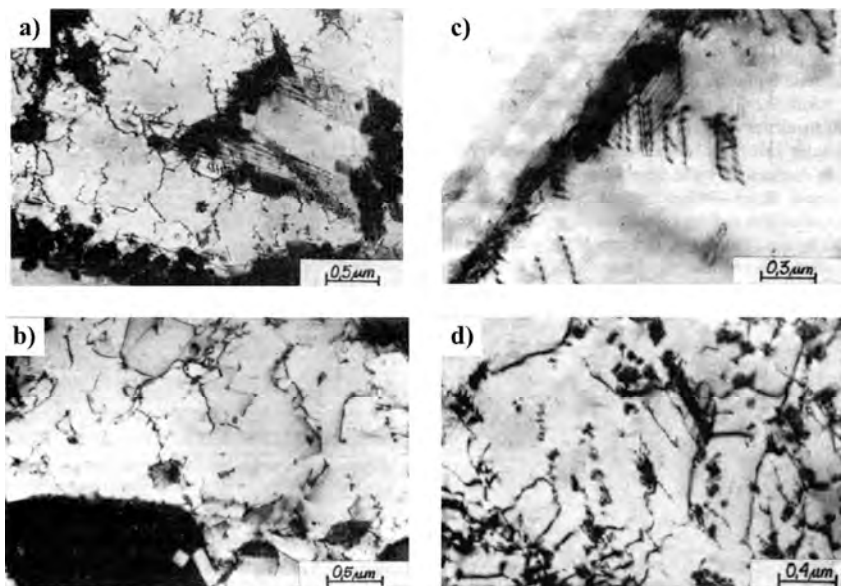
Szybkość zaniku cząstek węglików NbC zwiększała się z temperaturą starzenia. Założono zależność liniową pomiędzy logarytmem liczby cząstek węglików i czasem starzenia, ale nie podano równań regresji logarytmu liczby węglików wtórnych względem temperatury i czasu starzenia. Uznano, że ilość węglików wtórnych NbC w strukturze może być wskaźnikiem rzeczywistej temperatury ścian rur podczas eksploatacji oraz miernikiem stopnia degradacji struktury.

W proponowanej przez autorów pracy [87] metodzie określania stopnia degradacji struktury zastrzeżenia budzi wyznaczenie początkowej ilości węglików wtórnych, która zależy od wielu czynników, nie da się uogólnić na wszystkie rury i powinna być indywidualnie sprawdzana dla każdego wytopu. Metoda nie wyjaśnia, jaka jest kinetyka zmian ilości wtórnych węglików NbC w zakresie temperatur eksploatacji rur katalitycznych w reformingu parowym, tj. do 900°C. Ponadto z rys. 44 wynika, że wszystkie węgliki NbC zanikną po krótkim czasie pracy w temperaturach powyżej 1000°C, co czyni metodę nieprzydatną do oceny stanu rur pracujących w tym zakresie temperatur, np. dla rur pirolitycznych.

W literaturze nie znaleziono informacji o związku trwałości resztkowej staliw żarowytrzymałych ze zmianami mikrostruktury w czasie pełzania, poza zmianami ilości i morfologii węglików. Natomiast natrafiono na pewne informacje o zmianach mikrostruktury osnowy stali żarowytrzymałych po pełzaniu.

W pracy [43] badano między innymi strukturę osnowy stali austenitycznej H16N13M2 po próbach pełzania w zakresie temperatur 550–725°C, przy naprężeniach 35–330 MPa. Przy podanych parametrach pełzania czasy do zerwania próbek wynosiły od 80 do 66 000 godzin. Na próbkach tych przeprowadzono też próby udarności, a budowę otrzymanych przełomów obserwowano na skaningowym mikroskopie elektronowym.

Stal H16N13M2 po przesyleniu w stanie wyjściowym ma mikrostrukturę austenitu, z licznymi bliźniakami. Struktury stali po pełzaniu przedstawiono na rys. 45.

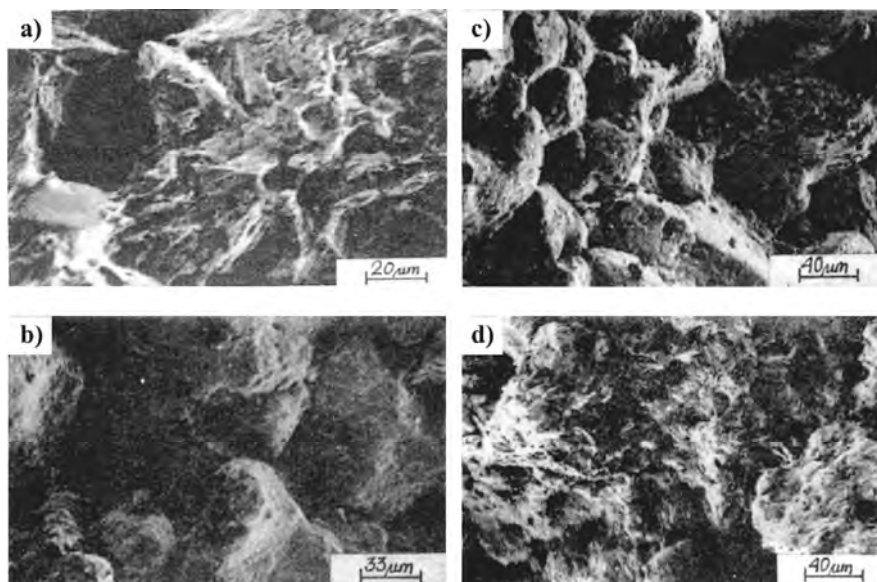


Rys. 45. Struktury stali H16N13M2 po pełzaniu. Cienka folia [43]: a) przy 600°C/125 MPa/38500 godz., b) przy 725°C/600 MPa/4116 godz., c) przy 650°C/180 MPa/965 godz., d) przy 650°C/100 MPa/8800 godz.

Po pełzaniu 600°C/125 MPa/38 500 godz. w strukturze stali pojawiła się duża ilość wydzielen węglików $M_{23}C_6$ na granicach ziaren i na dyslokacjach ograniczających nieliczne błędy ułożenia (rys. 45a). Po pełzaniu w wyższych temperaturach w całej osnowie stali pojawiły się węglik $M_{23}C_6$ i faza sigma. W osnowie wystąpiła splątana siatka układów dyslokacji, tworzących miejscami podziarna (rys. 45b). W strukturze stali po pełzaniu 650°C/180 MPa/965 godz. stwierdzono skoagulowane węglik przy spiętrzeniach dyslokacji na przeszkodach w postaci granic ziaren i bliźniaków (rys. 45c). Przy obniżeniu naprężenia do 100 MPa, w strukturze wystąpiła stosunkowo duża gęstość dyslokacji, których przemieszczenie jest utrudnione ze względu na pojawienie się na nich wydzielen węglików (rys. 45d).

Jak widać, z tych spostrzeżeń nie wyłania się żadne kryterium strukturalne trwałości resztkowej stali H16N13M2 pracującej w warunkach pełzania.

Uzupełniających spostrzeżeń dostarczyła fraktografia przełomów próbek udarnościowych stali H16N13M2 po pełzaniu (rys. 46).



Rys. 46. Przełomy próbek udarnościowych stali H16N13M2 po pełzaniu [43]: a) przy 650°C/180 MPa/965 godz., b) przy 675°C/80 MPa/8 700 godz., c) przy 625°C/125 MPa/17 000 godz., d) przy 725°C/60 MPa/4 100 godz.

Po pełzaniu przy 625°C/180 MPa/965 godz. powstały przełomy o budowie kraterowej (rys. 46a). Dla temperatur i naprężeń zapewniających czas do zerwania próbki w próbie pełzania do 17 000 godzin w stali wystąpiły przełomy o wyraźnym powierzchniowym odkształceniu plastycznym, z preferencją przebiegu pęknięć po granicach ziaren i bloków (rys. 46b i c). Po próbie pełzania przy temperaturze 725°C i naprężeniu 60 MPa wystąpiły przełomy o zróżnicowanym odkształceniu plastycznym z udziałem pęknięć po granicach ziaren (rys. 46d).

Jak widać, także z obserwacji przełomów nie ustalono żadnego kryterium trwałości resztkowej stali H16N13M2 pracującej w warunkach pełzania.

Podczas eksploatacji rur katalitycznych zmniejsza się nasycenie austenitu węglem i pierwiastkami węglilotwórczymi (głównie chromem), które dyfundują do pierwotnych węglików lub tworzą węgliki wtórne. Kinetyka tego procesu zależy od ilości pierwiastków stopowych w austenicie, temperatury, stanu naprężeń i czasu eksploatacji rur. Do granic ziaren migrują też pierwiastki domieszek. W wyniku tych procesów obniżają się właściwości wytrzymałościowe austenitu i zmniejsza się parametr jego sieci. Zmiana parametru sieci może być miernikiem stopnia degradacji struktury. W literaturze nie znaleziono informacji o wykorzystaniu tego kryterium oceny w odniesieniu do stali żarowytrzymałych. Znaleziono jedynie informacje dotyczące badań dyfraktometrycznych materiału rur ze stali 16M [42], z tym że roztworem stałym był tu ferryt.

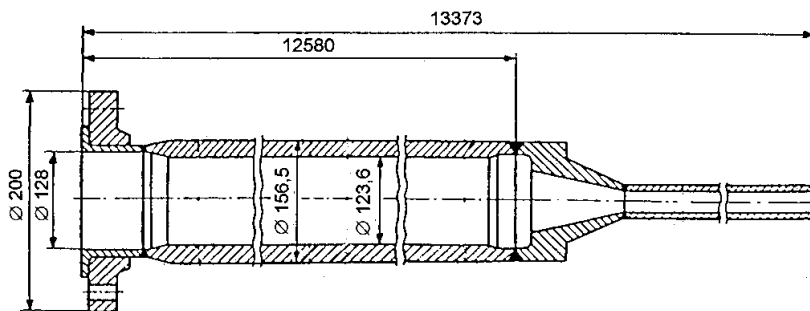
Wadą metod wyznaczania strukturalnych mierników zużycia trwałości rur katalitycznych jest to, że w większości polegają na badaniach niszczących, wymagają wycięcia odcinka rury i wstawienia w to miejsce nowego odcinka, są pracochłonne i trudne do uogólnienia. Nie należy jednak tych badań dyskwalifikować, ponieważ mogą one jednoznacznie określać stopień degradacji staliwa.

W wielu dotychczas prezentowanych pracach dotyczących badań staliw austenitycznych po eksploatacji w piecach chemicznych ujawniane i opisywane są mikrostruktury [1, 13, 35, 59, 71, 78, 92]. Nie znaleziono jednak opisu systematycznych badań zmian mikrostruktury staliw z czasem eksploatacji. Taka analiza pozwoli prześledzić mechanizmy degradacji staliwa oraz stwierdzić, czy można wyróżnić element struktury zmieniający się w sposób monotoniczny wraz z czasem eksploatacji, obrazujący ilościowo degradację staliwa. Aby to sprawdzić, podjęto badania własne.

5.2. Zmiany w mikrostrukturze staliwa IN-519 w czasie pracy rur katalitycznych

Na obecnym etapie rozwoju materiałów na odlewane rury katalityczne stosuje się powszechnie staliwa chromowo-niklowe stabilizowane niobem i znakowane firmowo, jako IN-519. Zachowanie się rur katalitycznych z tego rodzaju staliwa w czasie pracy nie zostało w pełni poznane, co uzasadniało podjęcie badań mikrostruktury rur przed eksploatacją i po różnych okresach pracy. Wyniki z prób właściwości mechanicznych posłużyły do wyznaczenia parametrycznych mierników stopnia zużycia i trwałości resztkowej rur.

Badania przeprowadzono na sześciu rurach wymontowanych z reformera metanu w Zakładach Chemicznych „POLICE” [51, 52]. Rury pracowały przy maksymalnej temperaturze 880°C i przy ciśnieniu wewnętrznym 3,2 MPa. Czas eksploatacji rur wynosił: 24 000, 30 000, 44 000, 72 000, 95 000 i 102 000 godzin. Reformer był eksploatowany bezawaryjnie, natomiast powodem demontażu badanych rur było nadmierne wyboczenie. Próbkę do badań pobrane zostały ze strefy poniżej 4 metrów od wlotu substratów, gdzie występują najcięższe warunki pracy, a temperatura jest ustabilizowana. Rury o długości całkowitej 13,3 m zespane były z 4 segmentów o długości 2,5–4 m (rys. 47), stąd skład chemiczny próbek pobranych z tej samej rury katalitycznej mógł się nieznacznie różnić.



Rys. 47. Rura katalityczna z reformera metanu w Zakładach Chemicznych „POLICE”

W tabelicy 4 przedstawiono skład chemiczny próbek pobranych do badań. W czasie badań nie dysponowano próbkami z rur nowych, dlatego jako materiał porównawczy przyjęto odcinek rury (oznaczony jako „K”) pobrany przy kołnierzu ze strefy poza komorą pieca, gdzie temperatura pracy wynosiła ok. 540°C. Temperatura homologiczna stopu w tej strefie jest niska, stąd struktura i właściwości górnej części rur nie odbiegają od rur nowych.

Badania metalograficzne obejmowały analizę zmian mikrostruktury i morfologii wydzieleni oraz ich jakościową ocenę. Obserwacje przeprowadzono na mikroskopie optycznym NEOPHOT-32. Badania wykonano na zglądach poprzecznych w obszarach położonych w 1/3 grubości ściany od wewnętrznej powierzchni rury. Zglądy przygotowywano mechanicznie i trawiono w temperaturze 50°C odczynnikiem Murakami o składzie: 30 g $K_3Fe(CN)_6$, 30 g KOH, 60 ml wody destylowanej. Analizę jakościową faz występujących w badanych próbkach przeprowadzono na dyfraktometrze rentgenowskim PHILIPS X'Pert. Fazową analizę ilościową przeprowadzono za pomocą komputerowego systemu analizy obrazu MultiScan.

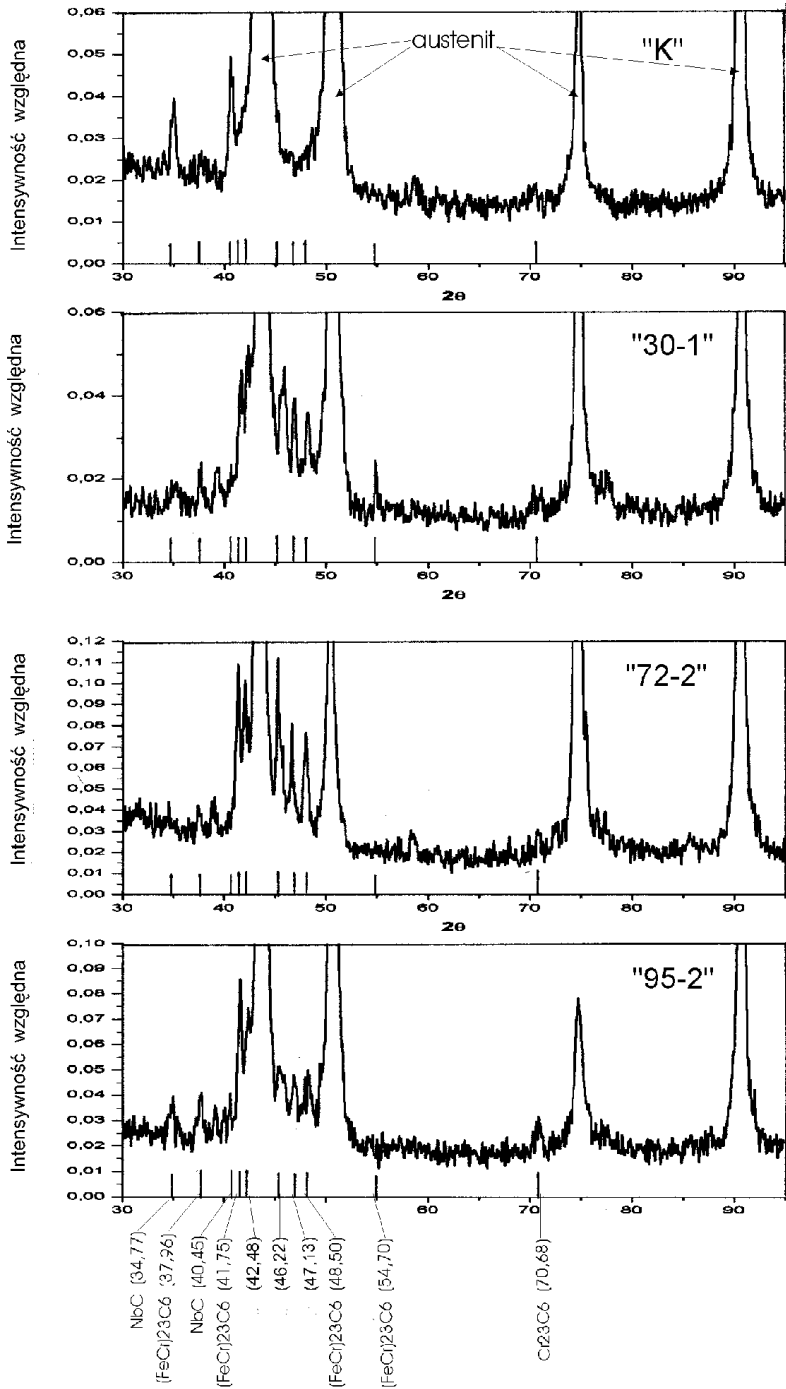
Tablica 4

Oznaczenia próbek pobranych do badań metalograficznych

Oznaczenie próbki	Odległość od kołnierza [m]	Czas pracy rury [godz]	Skład chemiczny [%]							
			C	Si	Mn	Cr	Ni	Nb	S	P
K	0,2		0,297	0,60	0,55	23,3	26,0	1,38	0,005	0,029
24-1	6,2	24000	0,351	0,62	0,53	23,4	25,6	1,46	0,003	0,021
24-3	6,5	24000	0,352	0,72	0,52	23,6	25,4	1,57	0,002	0,020
30-1	6,2	30000	0,309	0,79	0,68	23,8	25,2	1,47	0,002	0,024
30-3	6,5	30000	0,435	0,71	0,61	23,4	24,6	1,8	0,001	0,008
44-2	4,0	44000	0,286	0,73	0,52	23,4	25,7	1,47	0,003	0,023
72-2	4,0	72000	0,354	0,83	0,47	24,7	24,9	1,50	0,009	0,025
72-1	8,0	72000	0,318	0,86	0,36	23,9	24,9	1,46	0,012	0,023
95-1	5,0	95000	0,331	0,66	0,46	23,9	26,2	1,63	0,006	0,013
95-2	9,5	95000	0,371	0,95	0,44	24,5	25,5	1,48	0,004	0,013
102-4	9,0	102000	0,326	0,78	0,51	23,5	25,9	1,42	0,001	0,012

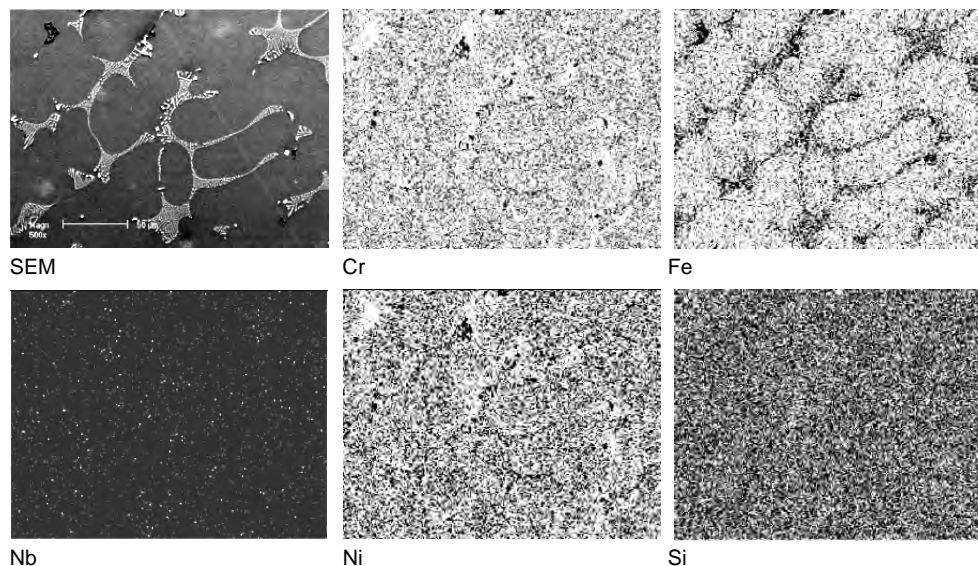
Rentgenowska analiza fazowa wykazała, że elementy struktury staliwa zmieniały się w miarę upływu czasu starzenia w temperaturze eksploatacji. Na rys. 48 przedstawiono dyfraktogramy staliwa IN-519 nowej rury oraz po eksploatacji przez 30, 72 i 95 tys. godzin w reformerze metanu. Stwierdzono, że w strukturze po odlaniu rur oprócz austenitu występują węgliki chromu, $Cr_{23}C_6$, $Cr_{15,58}Fe_{7,42}C_6$ oraz węgliki niobu NbC.

Dyfraktogramy stopu po starzeniu ujawniają obecność międzymetalicznej fazy σ (Fe-Cr), której ilość w badanych rurach bardzo się różniła. Nie stwierdzono stopniowego zwiększania ilości tej fazy z czasem starzenia. Najsilniejsze refleksy fazy σ obserwowano na dyfraktogramach próbek z rur „30” i „72”. W strukturze rury „44” stwierdzono tylko śladowe jej ilości, natomiast w strukturze rur „95” i „102” ilość fazy σ była relatywnie mniejsza w stosunku do rur starzonych w krótszym czasie. W rurach eksploatowanych najdłużej, „95” i „102” stwierdzono obecność faz międzymetalicznych typu Ni-Nb oraz Ni-Si-Nb. Dyfraktogramy wykazały obecność kilku rodzaju tych faz (Nb_3Ni_2Si , $Nb_6Ni_{16}Si_7$, Ni_3Nb , $Ni_{74}Si_{26}$) o różnym stosunku atomów Ni, Si i Nb. Intensywność linii od tych faz nie była duża i na tej podstawie nie można jednoznacznie stwierdzić, która z nich jest dominująca.

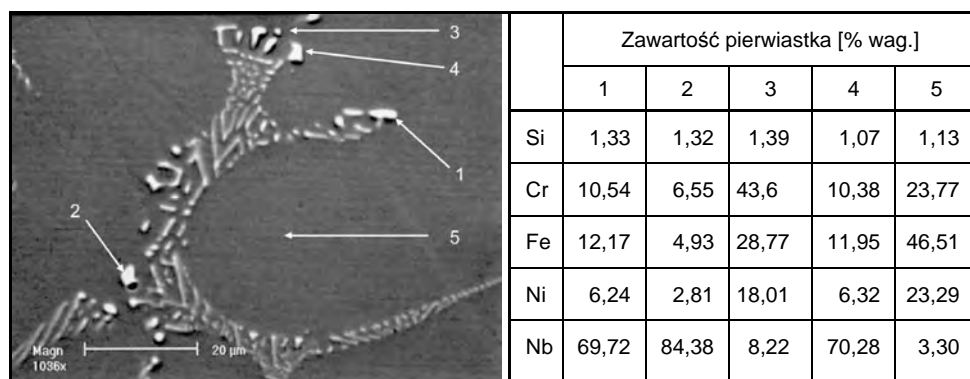


Rys. 48. Dyfraktogramy próbek pobranych z rury nowej (K) oraz po eksploatacji w reformerze metanu w czasie 30, 72 i 95 tys. godzin

Badania powierzchniowego rozkładu pierwiastków oraz mikroanaliza składu chemicznego poszczególnych faz przeprowadzona na skaningowym mikroskopie elektronowym z przystawką EDX potwierdziła wyniki uzyskane z dyfraktogramów. Na rys. 49 przedstawiono powierzchniowe rozmieszczenie pierwiastków w eutektyce stopu nieeksploatowanego. Mikroanaliza składników eutektyki (rys. 50) wykazała, iż płytkowe, jasne wydzielenia zawierają dużą ilość niobu. Są to zapewne węgliki niobu. Nie stwierdzono dużych wydzieleni węglików chromu, ale obszary eutektyki są wzbogacone w ten pierwiastek. Można z tego wnioskować, że węgliki chromu mają po odlaniu małe wymiary i łączą się dopiero w trakcie eksploatacji stopu w wysokich temperaturach.

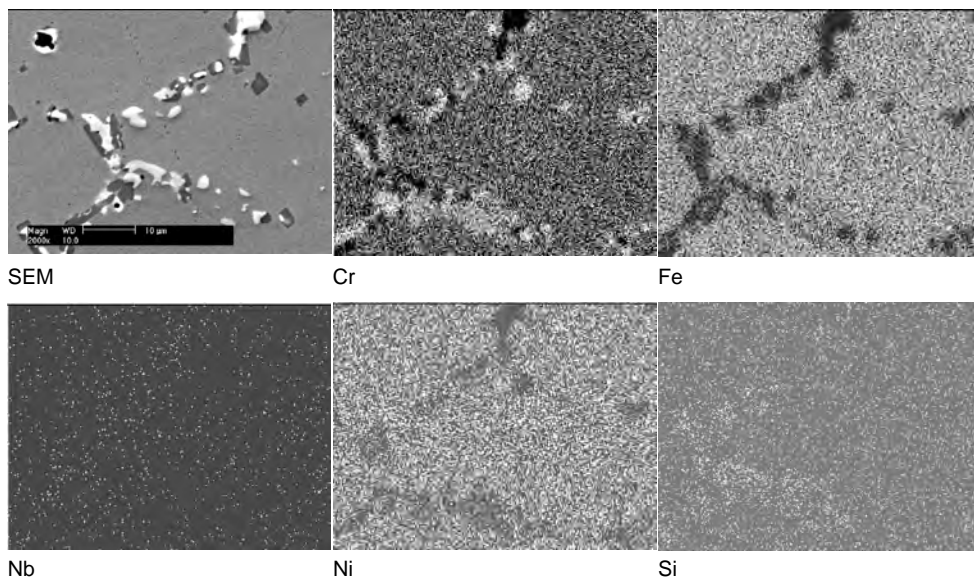


Rys. 49. Powierzchniowe rozmieszczenie pierwiastków w próbce „K” pobranej z obszaru wlotu substratów

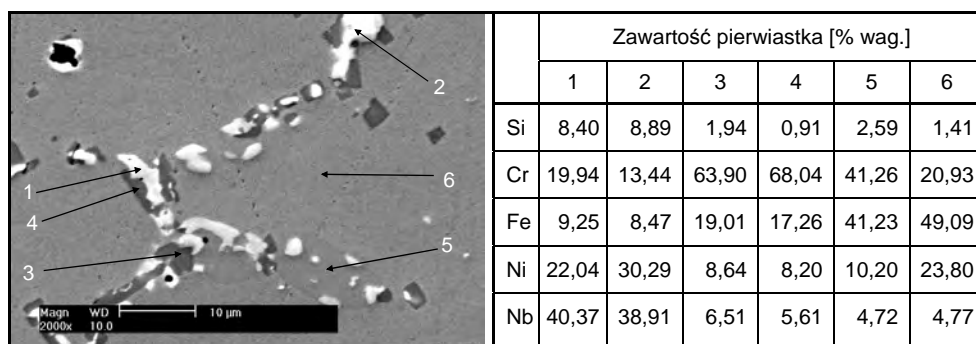


Rys. 50. Mikroanaliza punktowa składników eutektyki w próbce „K”

Powierzchniowe rozmieszczenie pierwiastków w strukturze rury eksploatowanej przez 95 tys. godzin przykładowo pokazano na rys. 51. Obraz otrzymany za pomocą elektronów odbitych pozwala dostrzec trzy rodzaje wydzieleni rozmieszczonych wzdłuż granic dendrytów austenitu. Wydzielenia jasne są bogate w niob, nikiel i krzem, co sugeruje, że jest to faza międzymetaliczna typu Nb–Ni–Si, prawdopodobnie $Nb_6Ni_{16}Si_7$ [16, 23, 35]. Wydzielenia ciemne są bogate w chrom, co wskazuje na węgliki chromu. Szare wydzielania, niewiele różniące się od osnowy austenitycznej wykazują podwyższoną zawartość chromu i żelaza (nr 5 na rys. 52).



Rys. 51. Powierzchniowe rozmieszczenie pierwiastków w próbce „95” pobranej z rury eksploatowanej przez 95 tys. godzin w reformerze metanu

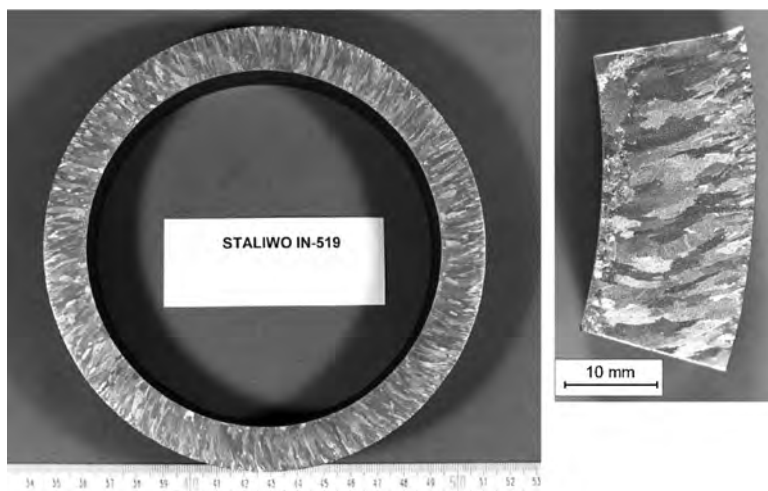


Rys. 52. Mikroanaliza punktowa składników eutektyki w próbce „95”

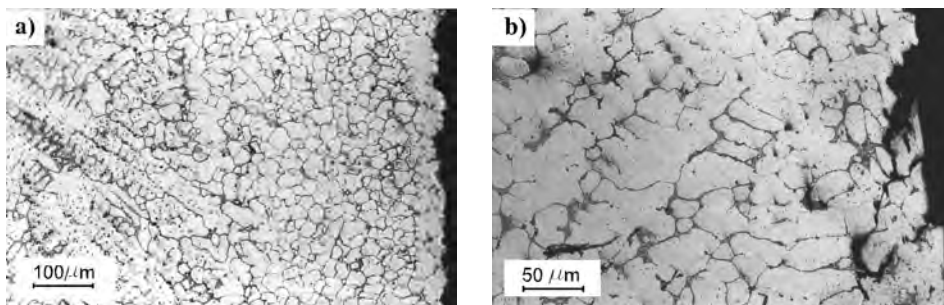
Analiza punktowa składu chemicznego wykazała w tych obszarach równe ilości chromu i żelaza (ok. 41%) charakterystyczne dla składu fazy σ . Faza σ rozpuszcza w sobie ok.

10% Ni oraz mniejsze ilości innych składników stopowych. Skład chemiczny wydzielen jasnych zmienia się w szerokich granicach, co świadczy o ich niejednorodności. Wspólna dla tych wydzielen jest duża zawartość niobu, od bardzo dużej (ok. 80%) charakterystycznej dla NbC do niższych zawartości Nb, charakterystycznych dla faz międzymetalicznych typu Nb–Ni–Si.

Makrostruktura rur po eksploatacji w czasie do 102 000 godz. nie uległa zasadniczym zmianom w stosunku do rur nowych i wykazywała przy zewnętrznej powierzchni warstwę drobnych kryształów zamrożonych, w kierunku osi rury warstwę kolumn austenitu o długości do kilku mm i przy wewnętrznej powierzchni warstwę ziaren równoosiowych (rys. 53). Makrostruktura rury „K” (nieeksploatowanej w piecu) trudno się ujawniała, natomiast w rurach po eksploatacji wydzielenia węglików wtórnych i postępująca koagulacja węglików pierwotnych wyraźnie zaznaczały granice ziaren austenitu.



Rys. 53. Makrostruktura rury katalitycznej ze staliwa IN–519. Rura po czasie pracy 95 000 godz.



Rys. 54. Odwęglenie (a) i utlenienie (b) powierzchni zewnętrznej rur, a) próbka 24–1, b) próbka 44–2

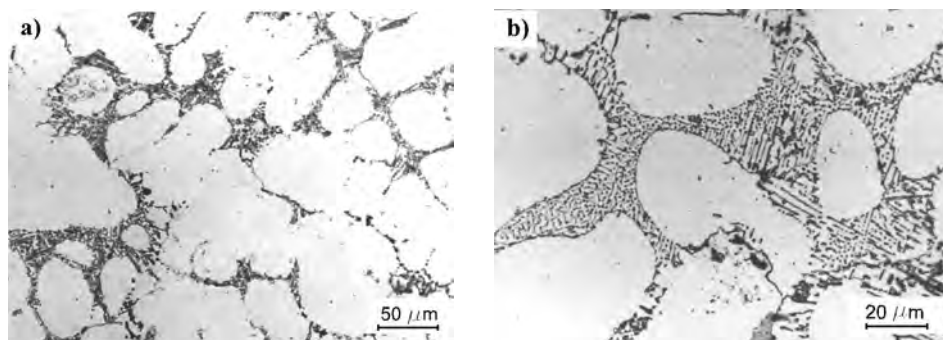
Zewnętrzna powierzchnia badanych rur pokryta była nieregularną warstwą tlenków, mających miejscami grubość do 120 μm. Jednak typowa grubość tej warstwy wynosiła ok.

30 μm . W strefie szerokiej na 50–250 μm poniżej warstwy tlenków materiał został odwęglony, nastąpił zanik budowy dendrytycznej i nie obserwowano w niej prawie żadnych wydzielań (rys. 54a). W pewnych obszarach tej strefy następowało silne utlenienie, gdzie pierwotne węgliki zostały zastąpione przez tlenki (rys. 54b).

Struktura przy powierzchniach wewnętrznych badanych rur nie odbiegała w większości próbek od struktury w głębszych warstwach. Obserwowano powierzchniową, ciągłą warstwę tlenków o grubości 5–15 μm , a w niektórych próbkach występowały wąskie warstwy odwęglone o grubości nieprzekraczającej 50 μm . Brak oznak nadmiernego utlenienia i nawęglenia powierzchni wewnętrznych rur eksploatowanych w czasie do 102 tys. godzin wskazuje na poprawność prowadzenia procesu katalitycznej konwersji metanu z parą wodną.

Struktury rur ze staliwa IN-519 po różnych czasach eksploatacji przedstawiono na rys. 55–68.

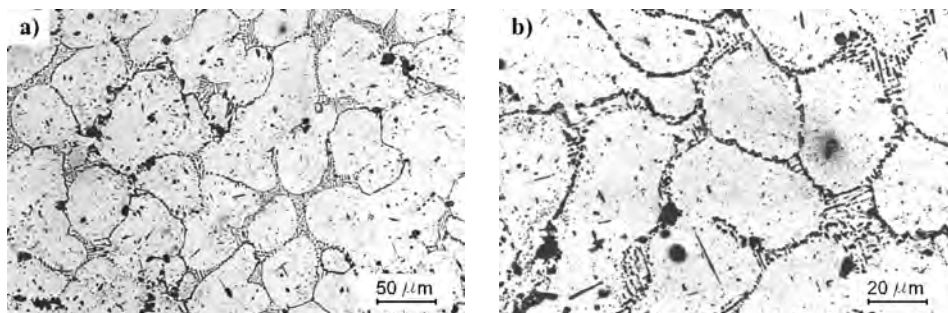
Próbka „K” pobrana spoza komory pieca wykazała mikrostrukturę dendrytyczną o orientacji prawie prostopadłej do ścianek rury. Wokół ziaren austenitu występowała eutektyka węglików pierwotnych typu NbC, $M_{23}C_6$ i austenitu (rys. 55a). Węgliki w eutektyce miały budowę płytkową, podobną do perlitu. W wielu miejscach eutektyka tworzy półciągłą sieć międzydendrytyczną (rys. 55b). Wewnątrz ziaren austenitu występowały tylko niewielkie, pojedyncze wydzielenia węglików pierwotnych. Szerokość kolumn austenitu wahała się w granicach 0,6–0,8 mm. Średnia szerokość ziaren austenitu wchodzących w skład kolumny wynosiła 49,6 μm , a udział eutektyki i wydzielań węglików w strukturze wynosił 5,4%.



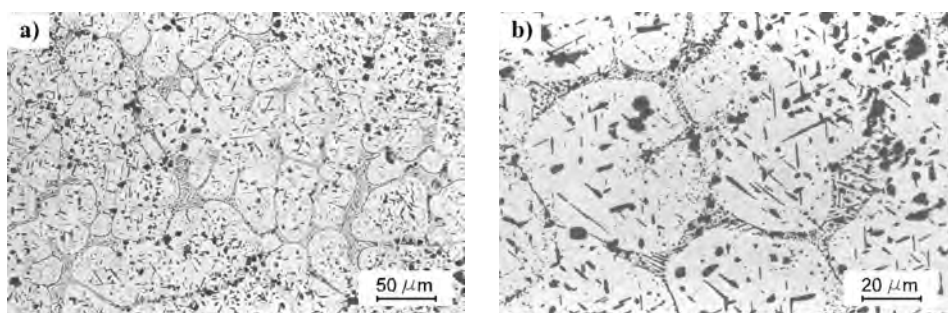
Rys. 55. Mikrostruktura rury nowej ze staliwa IN-519, próbka „K”. Traw. Murakami

Struktury próbek pobranych z rur po eksploatacji w reformerze metanu w czasie 24 000 godz. (próbki 24-1 i 24-3) wykazały na granicach ziaren austenitu płytkową eutektykę węglików pierwotnych, ale w pewnych obszarach ulegała ona koagulacji w zwarte wydzielenia węglików (rys. 56, 57). Wtórne węgliki obserwowano wewnątrz ziaren austenitu w postaci bardzo drobnych wydzielań. Obok nich pojawiły się duże płytkowe lub igłaste wydzielenia o składzie chemicznym zbliżonym do fazy σ . Pojawienie się w strukturze fazy σ było nieoczekiwane, ponieważ skład chemiczny staliwa został tak dobrany ($\text{Ni}/\text{Cr} > 1$; % Mn $\sim 0,8$), by faza ta nie wydzielała się w trakcie eksploatacji staliwa w temperaturze 600–950°C. Wielkość skoagulowanych wydzielań węglików na granicy ziaren oraz ilość fazy σ były różne w próbkach 24-1 i 24-3 pomimo tego, iż pobrano je w odległości ok. 0,2 m. Próbkę te pochodziły jednak z innych segmentów rury katalitycznej oddzielonych złączem spawanym. Stwierdzone

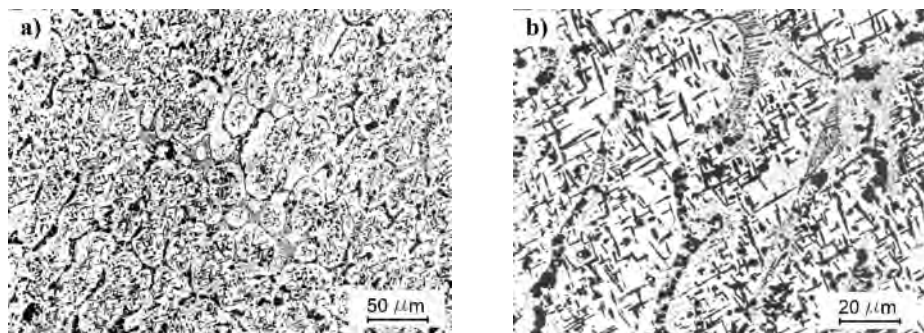
różnice w strukturze próbek można tłumaczyć różnicami w składzie chemicznym poszczególnych segmentów rur lub różnicami temperatury na długości rury katalitycznej, występującymi podczas eksploatacji. Drugi argument jest mało przekonujący, ponieważ do badań pobrano próbki z rur w odległości większej niż 4 m od wlotu substratów, a w tej strefie temperatura rur jest zazwyczaj ustalona. Ponadto niewielka odległość pobranych próbek wskazuje, iż eksploataowane były w jednakowych warunkach.



Rys. 56. Mikrostruktura próbki 24-1 ze staliwa IN-519 po 24 000 godz. pracy w reformerze metanu. Traw. Murakami

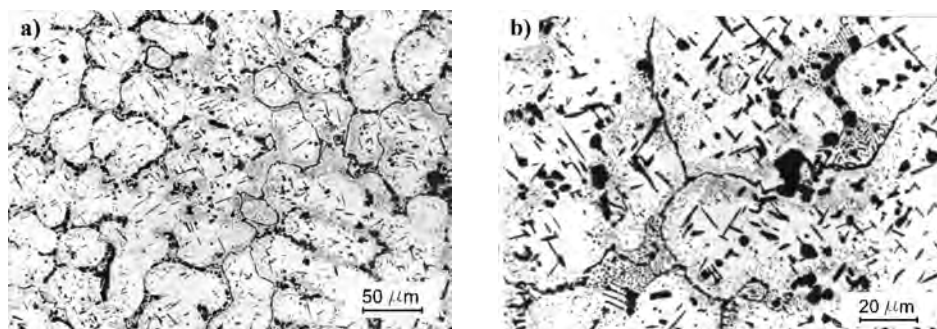


Rys. 57. Mikrostruktura próbki 24-3 ze staliwa IN-519 po 24 000 godz. pracy w reformerze metanu. Traw. Murakami

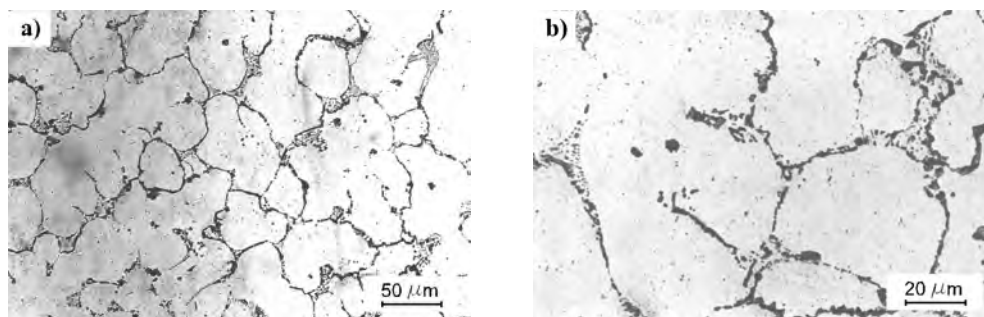


Rys. 58. Mikrostruktura próbki 30-1 ze staliwa IN-519 po 30 000 godz. pracy w reformerze metanu. Traw. Murakami

Próbki 30-1 i 30-3 po 30 000 godz. pracy wykazywały duży stopień degradacji struktury. Zauważono większy niż w próbkach „24” stopień koagulacji węglików pierwotnych, przez co ilość płytkowej eutektyki węglkowej zmalała. Wewnątrz ziaren osnowy występowały iglaste wydzielenia fazy σ oraz wtórne węgliki ułożone w szerokie pasma wokół granic ziaren austenitu. Podobnie jak próbki 24-1 i 24-3, próbki 30-1 i 30-3 zostały pobrane z dwóch segmentów rury katalitycznej w odległości ok. 0,2 m od siebie, oddzielonych złączem spawanym. Również i w tym przypadku stopień koagulacji eutektyki węglkowej oraz ilość fazy sigma były w obu próbkach różne (rys. 58 i 59).



Rys. 59. Mikrostruktura próbki 30-3 ze staliwa IN-519 po 30 000 godz. pracy w reformerze metanu. Traw. Murakami

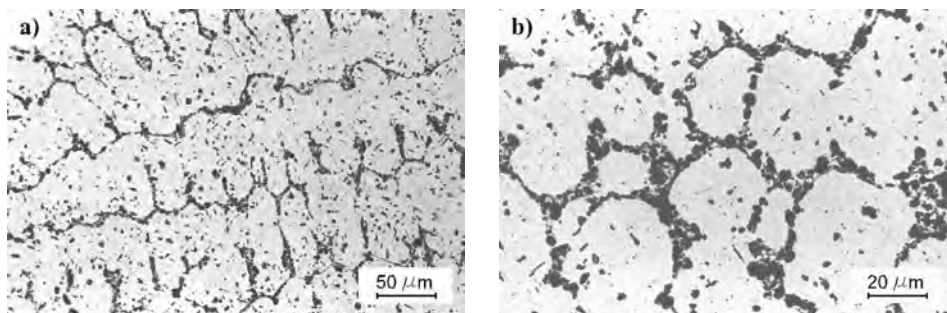


Rys. 60. Mikrostruktura próbki 44-2 ze staliwa IN-519 po 44 000 godz. pracy w reformerze metanu. Traw. Murakami

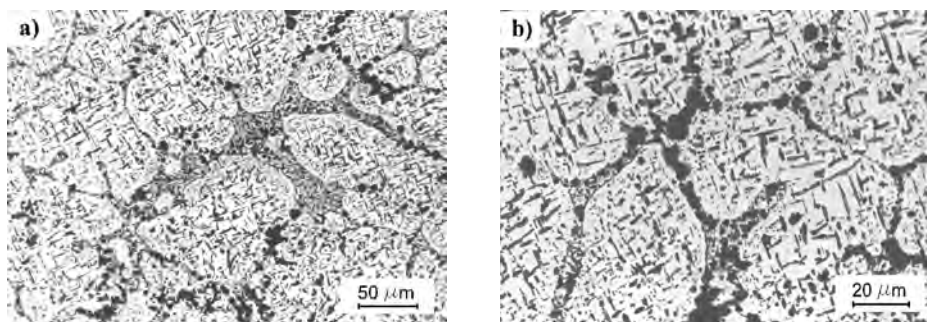
Struktury próbek pobranych z rury katalitycznej po czasie pracy 44 000 godz. różniły się od poprzednich tym, że w obrębie ziaren austenitu nie stwierdzono wydzielen fazy σ . Eutektyka węglików pierwotnych na granicach ziaren austenitu uległa w dużym stopniu koagulacji, tworząc ciągłą siatkę węglików (rys. 60).

Podobną strukturę do obserwowanej na próbce 44-2 stwierdzono w próbce 72-1 po czasie pracy 72 000 godz. (rys. 61). W tym przypadku płytkowa eutektyka węglików pierwotnych uległa całkowitej koagulacji, tworząc aglomeraty wydzielen rozłożone po granicach ziaren austenitu. Wewnątrz ziaren austenitu stwierdzono obecność fazy σ w postaci zrosniętych wydzielen. Próbka 72-2 pobrana z tej samej rury, ale w odległości 4 m od górnego kołnierza, wykazuje inną strukturę. Na rys. 62 widać, iż eutektyka węglików

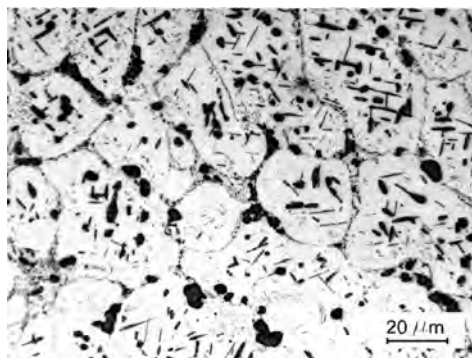
pierwotnych nie uległa całkowitej koagulacji, a wewnątrz ziaren austenitu widoczne są liczne iglaste i częściowo zrosnięte wydzielienia fazy σ . W strukturze próbek „72” znaleziono pewną ilość porów pelzaniowych, jednak były one raczej małe, o wymiarach 2–10 μm i w ograniczonej liczbie. W wielu obszarach nie znaleziono w ogóle porów, a gdy te występowały, były rozproszone, bez tendencji do układania się w linie.



Rys. 61. Mikrostruktura próbki 72-1 ze staliwa IN-519 po 72 000 godz. pracy w reformerze metanu. Próbka pobrana 8 m od górnego kolnierza rury. Traw. Murakami



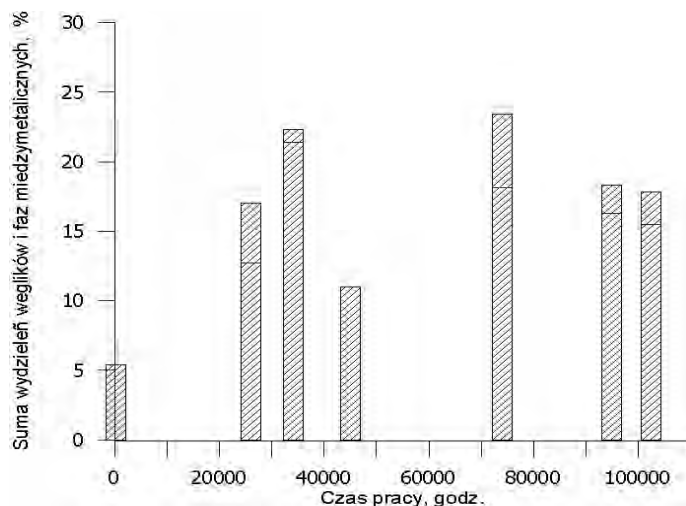
Rys. 62. Mikrostruktura próbki 72-2 ze staliwa IN-519 po 72 000 godz. pracy w reformerze metanu. Próbka pobrana 4 m od górnego kolnierza rury. Traw. Murakami



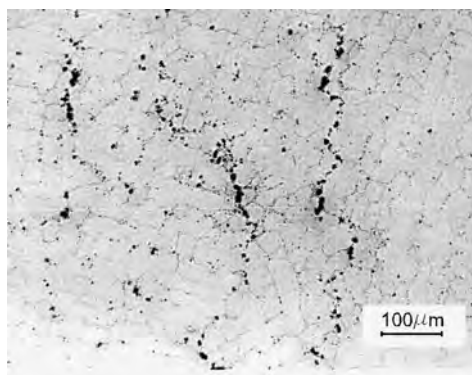
Rys. 63. Mikrostruktura próbki 95-1 ze staliwa IN-519 po 95 000 godz. pracy w reformerze metanu. Traw. Murakami

Struktura próbek pobranych z rur po 95 000 godzinach pracy (rys. 63) podobna jest do struktury próbki 72–2. Widoczne są zrośnięte węgliki rozłożone po granicach ziaren austenitu, a wewnątrz ziaren austenitu iglaste lub zrośnięte w bloki wydzielienia fazy sigma.

Ilościową ocenę stopnia degradacji przeprowadzono poprzez określenie sumarycznej powierzchni wydzielań (faz międzymetalicznych i węglików) w strukturze staliwa. Jak widać z rys. 64, sumaryczna powierzchnia wydzielonych faz w strukturze badanych rur nie zmienia się monotonicznie z upływem czasu eksploatacji w reformerze metanu [55, 56].



Rys. 64. Udział procentowy wydzielań (węglików i faz międzymetalicznych) w strukturze rur katalitycznych ze staliwa IN-519 w zależności od czasu eksploatacji w reformerze metanu [56]

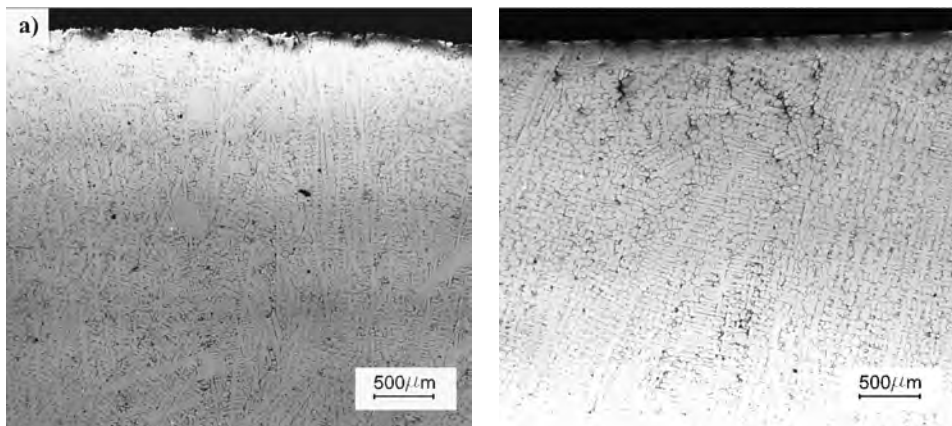


Rys. 65. Mikrostruktura próbki 95–2 ze staliwa IN-519 po 95 000 godz. pracy. Pory pelzaniowe łączące się w mikropęknięcia

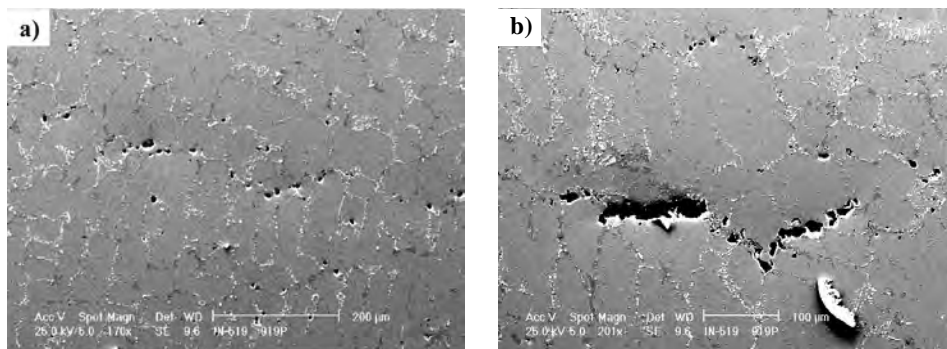
Nie stwierdzono jednoznacznej zależności pomiędzy zmianą sumy wydzielań faz w mikrostrukturze badanego staliwa a czasem eksploatacji rur. Pojawienie się lub zupełny brak fazy σ oraz różny stopień koagulacji eutektyki węglkowo-austenitycznej po różnych

czasach eksploatacji nie pozwalają na obiektywną ocenę stopnia degradacji struktury rur katalitycznych.

W strukturze próbek 95-1 i 95-2 pobranych z rur po 95 000 godzinach pracy ujawniono obecność porów pelzaniowych. Pory układają się w pasma wzdłuż dendrytów austenitu w pobliżu wewnętrznej powierzchni rury (rys. 65). Liczba porów maleje w miarę oddalania się od powierzchni wewnętrznej rury, a przy powierzchni zewnętrznej praktycznie obserwowano tylko pojedyncze, odosobnione pory o średnicy nie większej niż 20 μm (rys. 66a). W próbce 95-2 pojedyncze pory połączyły się w mikropęknięcia o długości dochodzącej do 800 μm (rys. 66b).



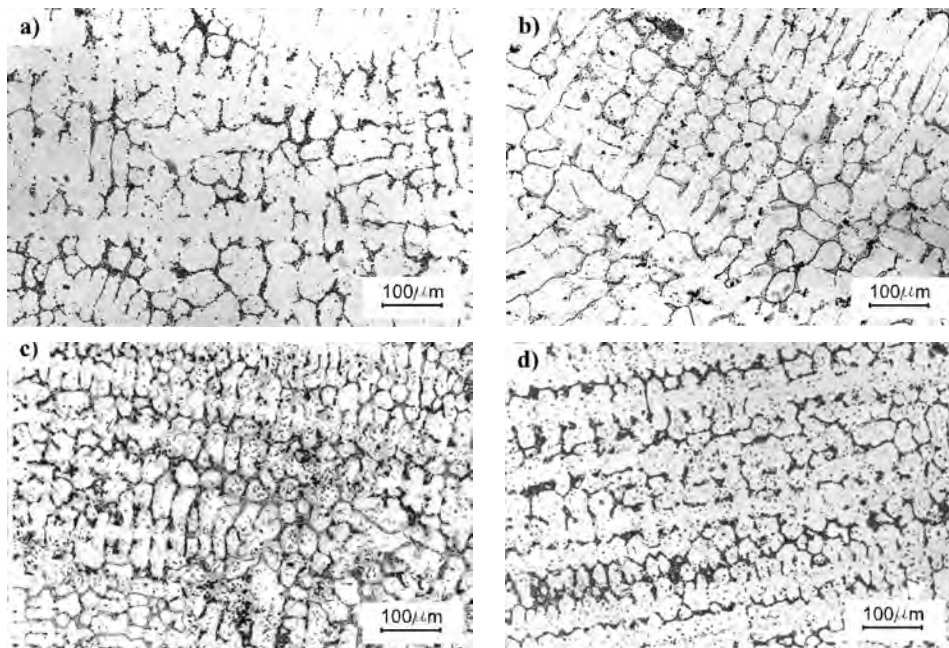
Rys. 66. Struktura próbki 95-2 ze staliwa IN-519 po 95 000 godz. pracy, a) powierzchnia zewnętrzna – pojedyncze pory, b) powierzchnia wewnętrzna – aglomeracje porów i mikropęknięcia. Zgłady nietrawione



Rys. 67. Struktura rury „95” przy powierzchni wewnętrznej, a) pory na granicy austenit-węgliki, b) pory połączone w mikropęknięcie. Zgłady nietrawione, SEM

Pory pelzaniowe pojawiają się przy powierzchniach rozdziału osnowy i skoagulowanych węglików lub osnowy i bloków fazy σ (rys. 67a). Łączące się pory tworzą mikropęknięcia przebiegające wzdłuż granicy faz (rys. 67b). Obecność mikropęknięć i dużych skupisk porów pelzaniowych stwierdzono tylko w próbkach pobranych z rury „95”.

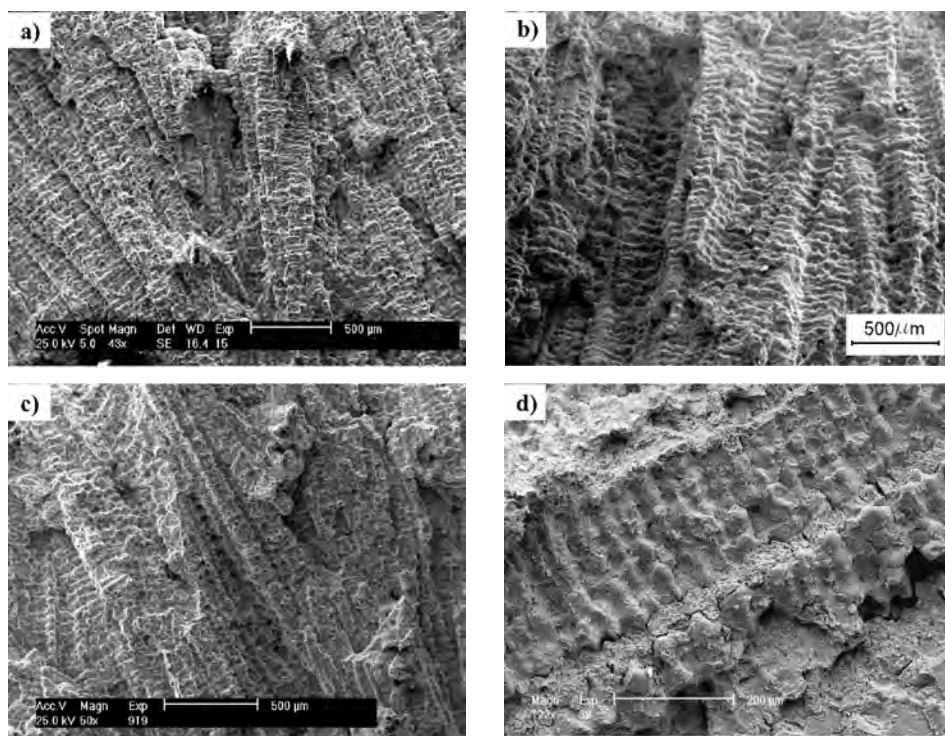
Struktura dendrytyczna rur i wielkość ziaren austenitu po różnych czasach eksploatacji w temperaturze 880°C nie uległy większym zmianom w stosunku do struktury rur nowych. Nie stwierdzono zaniku ani zmian wymiarów kolumn ziaren austenitu nawet po 100 tys. godzin eksploatacji rur. We wszystkich badanych rurach szerokość kolumn ziaren austenitu wahała się w granicach 0,6–0,9 mm, natomiast szerokości ziaren austenitu wahały się w granicach 32–58 μm . Na rys. 68 przedstawiono porównanie struktury dendrytycznej rur po różnych czasach eksploatacji w reformerze metanu.



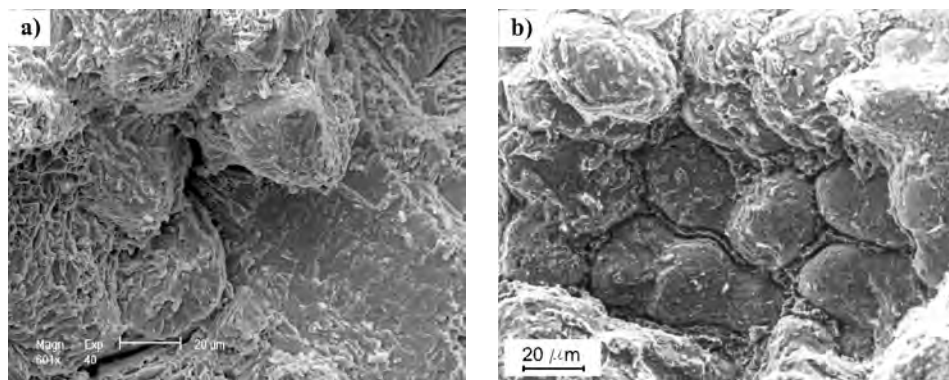
Rys. 68. Dendrytyczna struktura rur katalitycznych ze staliwa IN-519: a) próbka z rury nowej, b), c), d) próbki pobrane z rur eksploatowanych przez 24 000, 30 000 i 72000 godzin w temperaturze 880°C. Traw. Murakami

Badania fraktograficzne przeprowadzono na przełomach uzyskanych z prób rozciągania. W większości badanych próbek uzyskano przełomy płaskie, prostopadłe do osi wzdłużnej próbek o małych odkształceniach plastycznych. Na przełomach widoczne były dendrytyczne kolumny austenitu zorientowane w kierunku odpływu ciepła z chłodzonego stopu, czyli do powierzchni zewnętrznej rury (rys. 69a–d). Dekohezja materiału rur zachodziła w różny sposób.

W próbkach pobranych spoza komory pieca, gdzie nie wystąpiła degradacja struktury, obserwowano przełomy przebiegające po granicach kulistych ziaren austenitu i eutektyki węglkowo-austenitycznej. Rys. 70a przedstawia zaokrąglone ziarna austenitu z pozostałymi drobnymi fragmentami eutektyki na powierzchni. Na rys. 70b widoczna jest warstwa eutektyki węglkowo-austenitycznej rozłożonej po granicach ziaren austenitu i rozdzielającej poszczególne ziarna. Podobnie na rys. 69d dostrzec można kruchy przełom wydzieli eutektyki rozłożonej wzdłuż kolumny ziaren austenitu. Stąd można wnioskować, że spójność stopu jest osłabiona na granicy austenit-eutektyka.



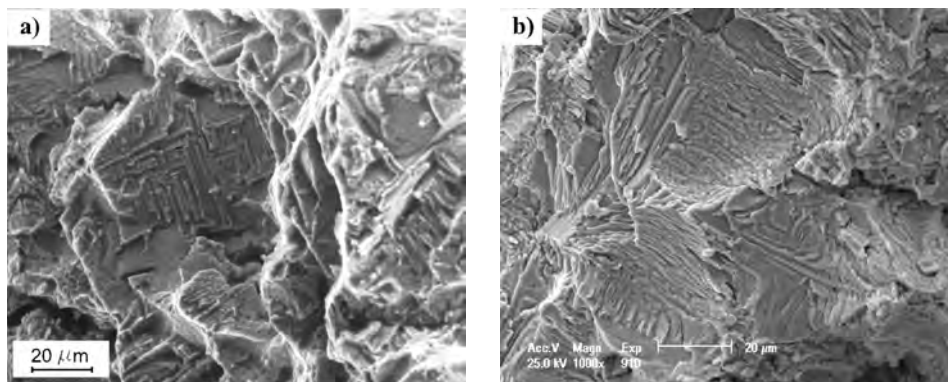
Rys. 69. Staliwo IN-519. Przełomy próbek po statycznych próbach rozciągania.
Próbki: a) 24-1, b) 30-1, c) 95-2, d) 102-4



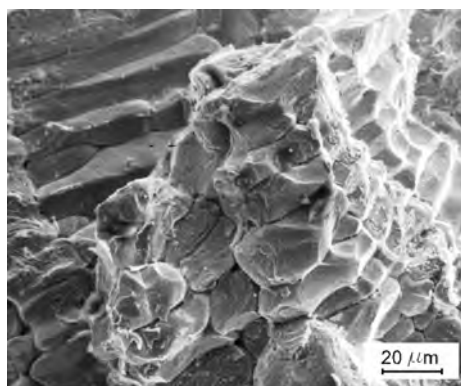
Rys. 70. Staliwo IN-519. Próbki pobrane ze strefy pozapiecowej. Przełomy międzykryształiczne po granicach ziaren austenitu: a) próbka 95-0, b) 44-0

Inny rodzaj przełomów pokazano na rys. 71a,b. W tym przypadku dekohezja stopu przebiega transkryształicznie wzdłuż płaszczyzn łupliwości austenitu. Obserwowany charakter przełomów rur nieeksploatowanych był w większości kruchy, chociaż występowały obszary o przełomie częściowo plastycznym. Na rys. 72 przedstawiono kruchy przełom o charakterze

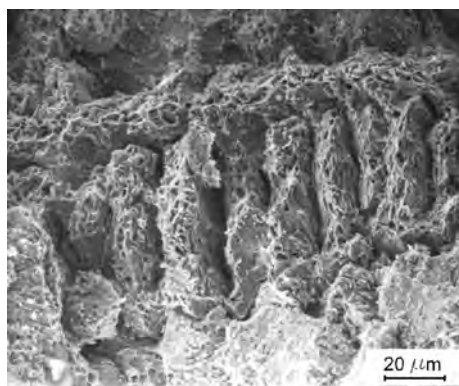
kamienistym, natomiast rys. 73 przedstawia często występujący przełom kruchy z licznymi obszarami o charakterze ciągliwym, zwłaszcza na wierzchołkach rozdzielanych ziaren.



Rys. 71. Staliwo IN-519. Próbkę pobrane ze strefy pozapiecowej. Przełomy transkryystaliczne przez ziarna austenitu: a) próbka 44-0, b) 95-0



Rys. 72. Staliwo IN-519. Próbkę 72-0 pobrana ze strefy pozapiecowej. Przełom kamienisty

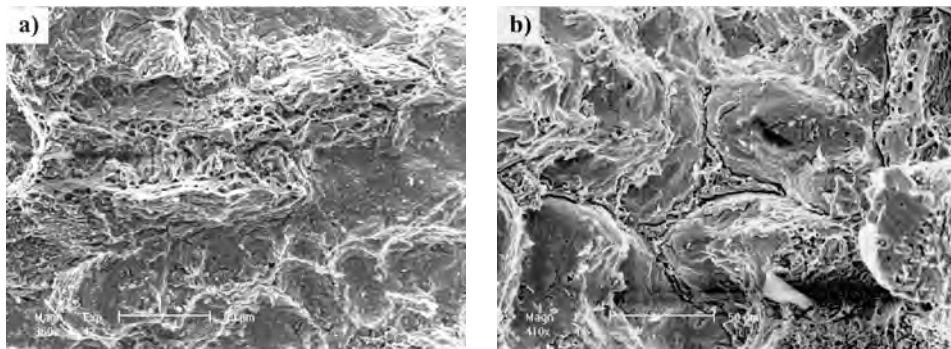


Rys. 73. Staliwo IN-519. Próbkę 72-0 pobrana ze strefy pozapiecowej. Przełom mieszany z dużym udziałem obszarów o charakterze ciągliwym

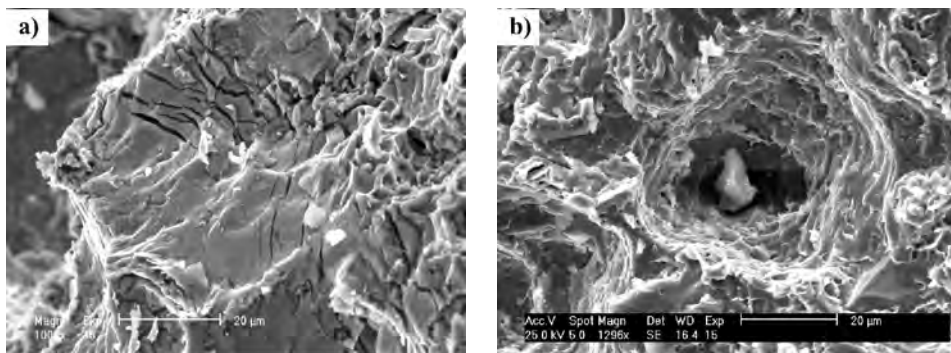
Przełomy próbek pobranych z materiału po eksploatacji w reformerze mają charakter zasadniczo kruchy i są podobne do siebie, niezależnie od czasu eksploatacji (24–102 tys. godz.). Przełomy przebiegają głównie po granicach ziaren austenitu i wydzieleniach węglików lub fazy σ (rys. 74a,b). Transkryystaliczne przełomy ziaren austenitu były obserwowane rzadko. Przy obserwacji pod dużym powiększeniem widać kruche obszary faz węglkowych (rys. 75a,b) oraz obszary o charakterze ciągliwym na wierzchołkach przełomu (rys. 76a,b).

Przeprowadzone badania metalograficzne rur katalitycznych ze staliwa IN-519 wykazały, że podczas eksploatacji w reformerze metanu w strukturze następują niekorzystne zmiany (rys. 77), które prowadzą do spadku własności mechanicznych rur i ograniczają czas ich eksploatacji. Badania dowiodły, iż w reformerze metanu pracującym zgodnie z założeniami projektowymi główną przyczyną degradacji staliwa rur katalitycznych jest wy-

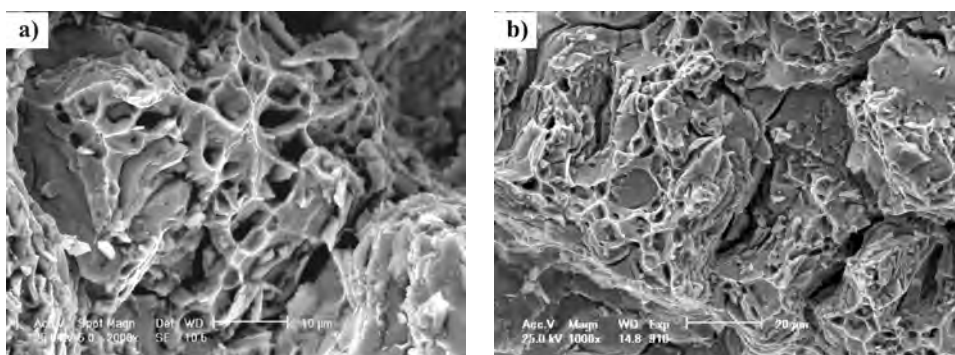
sokotemperaturowe pełzanie. Efekty procesów nawęglania i utleniania powierzchni rur były nieznaczne i praktycznie nie oddziaływały na degradację struktury staliwa.



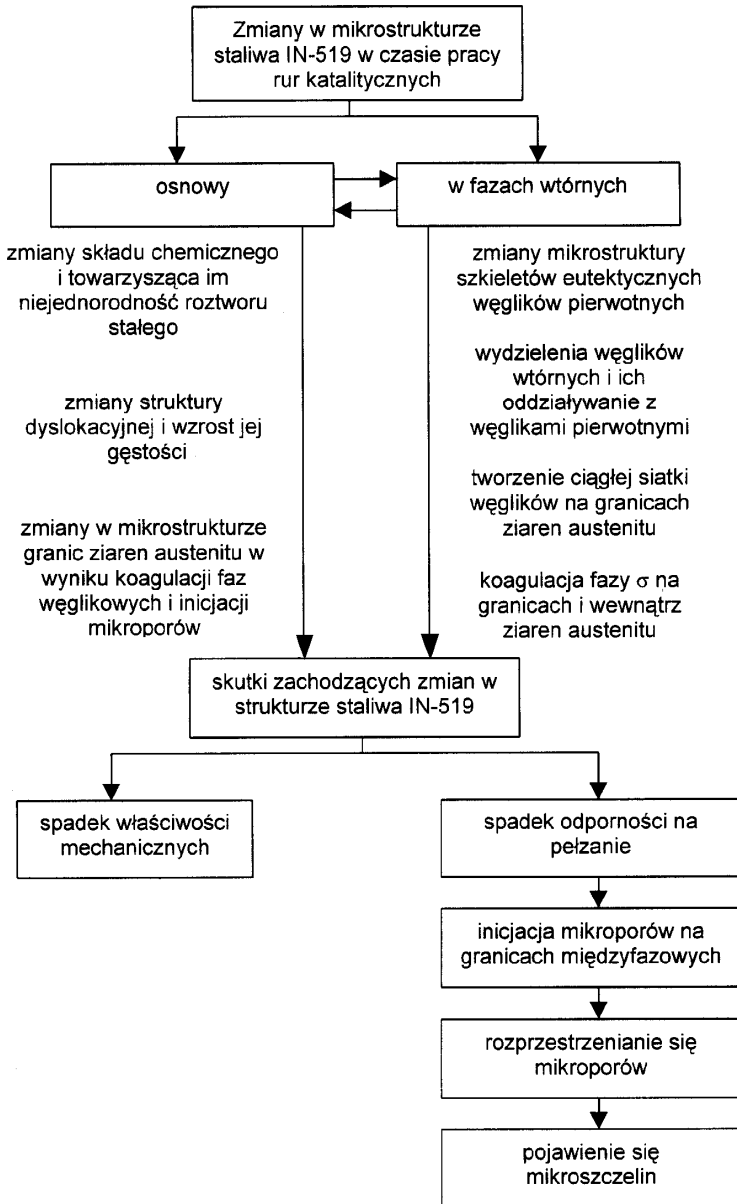
Rys. 74. Staliwo IN-519. Przelomy próbek pobranych z rur katalitycznych eksploatowanych w reformerze metanu w czasie 102 000 godz.



Rys. 75. Staliwo IN-519. Przelomy próbek pobranych z rur katalitycznych eksploatowanych w reformerze metanu w czasie: a) 102 000 godz., b) 24 000 godz.



Rys. 76. Staliwo IN-519. Przelomy próbek pobranych z rur katalitycznych eksploatowanych w reformerze metanu w czasie: a) 24 000 godz., b) 95 000 godz.



Rys. 77. Zmiany w mikrostrukturze staliwa IN-519 w czasie pracy rur katalitycznych w reformerze metanu

5.3. Ocena przydatności technik pomiarów uogólnionej degradacji struktury rur katalitycznych pracujących w warunkach pełzania

Analiza ta obejmuje pomiar odkształcenia rur przy pełzaniu, pomiar współczynnika intensywności tłumienia fal ultradźwięków na grubości ścian rur i pomiar grubości zdrowego materiału w ścianach rur metodami: magnetyczną, ultradźwiękową, radiacyjną i elektryczną. Techniki te są stosowane głównie dla rur energetycznych ze stali stopowych do pracy w podwyższonych temperaturach, natomiast w obecnych badaniach przeanalizowano ich przydatność do oceny stanu rur katalitycznych pieców chemicznych [54].

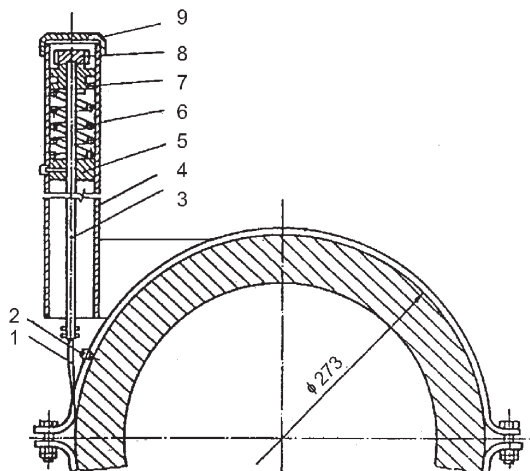
Odształcanie rurociągów pary przy pełzaniu mierzy się w Polsce na odcinkach pomiarowych, ze specjalnie wykonanymi czopami do pomiarów odkształceń, zgodnie z PN-92/M-34031. Dzięki systematycznym pomiarom przyrostów długości, średnicy lub obwodu rury można nie tylko ocenić trwałe odkształcenie, lecz także zmianę prędkości pełzania, monitorować jej stan techniczny, który pozwoli przewidywać dalszy czas eksploatacji.

Eksploatowane w Polsce piece chemiczne nie mają zaznaczonych odcinków pomiarowych na rurach katalitycznych. Możliwy jest natomiast pomiar zwiększenia średnicy rur katalitycznych za pomocą przymiaru, wprowadzanego do pieca przez okna wziernikowe. Czas pomiaru nie przekracza 15 s. Niezbędne byłoby jednak posiadanie funkcji łączącej przyrost średnicy rury katalitycznej ze stanem zużycia trwałości eksploatacyjnej rury. Takiej funkcji nie znaleziono w literaturze.

Do ciągłego pomiaru zewnętrznego obwodu rury można użyć przyrządu pokazanego na rys. 78 [45]. Pomiar wykonuje się w chłodnym lub gorącym stanie rury. Jeden koniec taśmy pomiarowej (1) opasującej rurę jest zamocowany zaciskiem (2) do rury, a drugi koniec taśmy jest związany ze sworzniem pomiarowym (3). Sworzeń może przesuwać się wraz z tuleją (7) w kadłubie przyrządu (4), odpowiednio do zmiany położenia swobodnego końca taśmy, spowodowanego pełzaniem i zwiększaniem obwodu zewnętrznego rury. Wzrost obwodu rury mierzy się czujnikiem, jako zwiększenie odstępów między czołem kolnierza oporowego sworznia (8) i zakrętką kadłuba przyrządu (9). Taśma pomiarowa jest naciągnięta sprężyną (6), znajdującą się między tulejami (5) i (7). Dokładność pomiaru zwiększenia obwodu na pracującym rurociągu pary wynosi $\pm 0,02$ mm. Z zarejestrowanych kolejnych wyników pomiarów można obliczyć względne odkształcenie i prędkość narastania uszkodzeń pełzaniowych rury w kolejnych okresach eksploatacji. Brak kryterium oceny stopnia zużycia rur ze zwiększeniem obwodu zewnętrznego rury lub prędkością tego wzrostu czyni tę technikę pomiarową mało przydatną [48]. Przy zastosowaniu tego sposobu oceny uszkodzeń pełzaniowych do rur katalitycznych takie kryterium należałoby opracować, przez równoległy pomiar uszkodzeń pełzaniowych innymi sposobami. Przy pomiarach zewnętrznego obwodu rur katalitycznych wystarczy wykonać kolejne pomiary rur, zawsze w tych samych miejscach, w czasie planowych postojów reformera. Do pomiarów wystarczy tylko usunąć osady z zewnętrznych powierzchni rur. Przyrost obwodu zewnętrznego rur można wyznaczyć przez porównanie z wynikiem poprzedniego pomiaru.

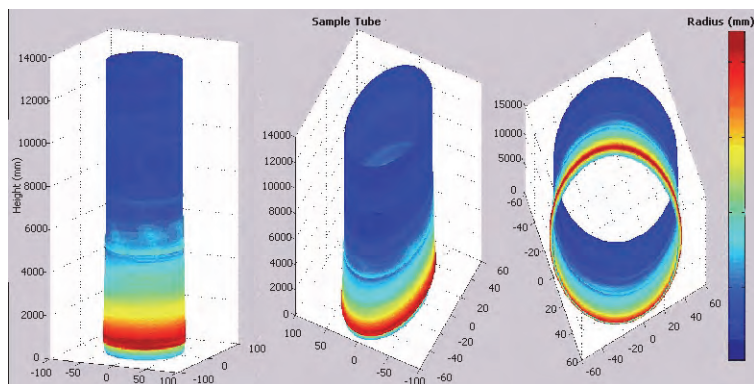
Dla uogólnionej oceny uszkodzeń pełzaniowych firma Quest Integrated Inc. z USA [68, 70] proponuje pomiary średnicy wewnętrznej rur katalitycznych techniką laserowo-optyczną LOTIS (Laser Optic Tube Inspection System). Do pomiaru wybrano średnicę wewnętrzną rur katalitycznych, ponieważ jest ona ograniczona powierzchniami obrabianymi mechanicznie i stosunkowo czystymi, podczas gdy średnica zewnętrzna rur katalitycznych jest ograniczona powierzchniami surowego odlewu odśrodkowego z osadami pyłów ze spalin. Średnica wewnętrzna może być dokładnie zmierzona. Pomiar średnic wewnętrz-

nych rur jest możliwy dopiero podczas planowego postoju reformera, po odłączeniu układów wlotowych i usunięciu katalizatora z rur.



Rys. 78. Schemat przyrządu do pomiaru zwiększenia obwodu zewnętrznej rury, spowodowanego uszkodzeniami pelzaniowymi [45]: 1 – taśma pomiarowa, 2 – zacisk, 3 – sworzeń, 4 – kadłub przyrządu, 5 – stała tuleja, 6 – sprężyna, 7 – przesuwna tuleja, 8 – kołnierz oporowy, 9 – zakrętka kadłuba

Pomiar średnicy wewnętrznej rury metodą LOTIS polega na wprowadzeniu do rury próbnika laserowego i wykonaniu kilkuset tysięcy pomiarów na długości rury. Odczyty są uśredniane w programie komputerowym, który pozwala zapisać średnice rury na całej jej długości (rys. 79).



Rys. 79. Wyznaczony techniką LOTIS zapis średnicy wewnętrznej na wysokości rury katalitycznej, wykazujący wzrost średnicy w dolnej części rury, spowodowany uszkodzeniami pelzaniowymi [68]

Przyrost średnicy wewnętrznej rury jest miernikiem uszkodzeń pelzaniowych. Doświadczalnie ustalono, że przyrost o 1% nie wywołuje pojawienia się żadnych poślizgów na granicach ziaren metalu. Przyrostowi średnicy o 3% towarzyszy wystąpienie wczesnych

stadiów poślizgu i inicjacji mikronieciągłości, natomiast przy wzroście średnicy o 6% występują już duże poślizgi i pory na granicach ziaren metalu, wskazujące na szybkie zniszczenie pełzaniowe rury.

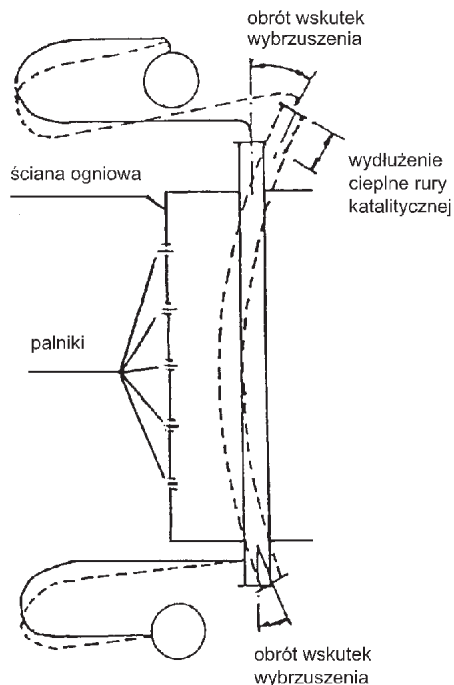
Proponowana technika pomiaru średnic wewnętrznych rur katalitycznych może być podstawą do tworzenia mapy powierzchni wewnętrznej rur, na której będą zarejestrowane wszystkie uszkodzenia powierzchni, w tym osady obcego materiału (nawęglanie) i wychodzące na powierzchnię pęknięcia pełzaniowe o minimalnym otwarciu ok. 0,64 mm. Technika ta nie potrafi jednak ocenić głębokości pęknięć pełzaniowych, ponieważ umożliwia jedynie analizę stanu powierzchni rur.

Wiązanie wzrostu średnicy wewnętrznej ze stopniem zużycia trwałości rury katalitycznej skupia uwagę eksploatatora tylko na uszkodzeniach pełzaniowych rury, a pomija ubytki czynnego przekroju rury, spowodowane nawęglaniem i utlenianiem.

Pełzanie rury katalitycznej pieca z bocznym ogrzewaniem może prowadzić do wybożenia rury (rys. 80). Powierzchnia rury katalitycznej od strony palnika odkształca się szybciej niż od strony „zaciemnionej”. Powoduje to wybożenie rury w stronę ściany ogniowej pieca. Gdy wybożenie rury osiągnie wartość granicznie dopuszczalną, określoną w dokumentacji pieca, rurę trzeba wymienić lub wyprostować na gorąco (po wymontowaniu). Dla poprawienia stanu rury stosowana jest obróbka cieplna rozpuszczająca część wydzielonych węglików i faz międzymetalicznych.

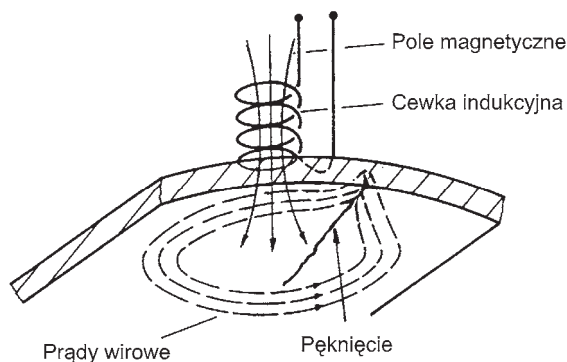
Jak wiadomo, uszkodzenia struktury stali przy pełzaniu zmieniają nie tylko jej właściwości mechaniczne, ale i magnetyczne. Zmniejsza się przenikalność magnetyczna μ_{\max} , pozostałość magnetyczna B_r , siła koercji H_c i nasycenie magnetyczne I_s . Pomiar siły koercji dla określenia struktury i właściwości mechanicznych stosuje się do oceny degradacji rur ze stali ferrytycznych i ferrytyczno-bainitycznych. Austenit jest paramagnetyczny i o zmianie jego właściwości magnetycznych mogą decydować tylko ferromagnetyczne fazy powstające w rurach katalitycznych w czasie eksploatacji, a tych nie jest objętościowo dużo. Stąd wydaje się, że pomiar siły koercji nie znajdzie zastosowania do oceny stanu rur katalitycznych po eksploatacji w piecach chemicznych.

Metoda prądów wirowych umożliwi wykrywanie powierzchniowych nieciągłości płaskich i wąskoszczelinowych, a także położonych blisko powierzchni nieciągłości podpowierzchniowych. Prądy wirowe indukowane są w elementach wykonanych z materiałów przewodzących za pomocą cewek (przetworników) zasilanych prądem przemiennym o wysokiej częstotliwości. Kierunek indukowanych prądów wirowych jest prostopadły do kierunku pola magnetycznego. Kształt ścieżek przepływu prądów wirowych zależy od elektromagnetycznych właściwości obiektów, w tym od występujących w nich nieciągłości. W przypadku obecności wad w badanym elemencie przebieg prądów wirowych jest zabu-



Rys. 80. Schemat odkształcenia rur katalitycznej i kompensacyjnych reformera metanu w czasie eksploatacji [64]

rzony (rys. 81). Zaburzenie to powoduje zmianę amplitudy indukcji magnetycznej oraz zmianę kąta przesunięcia fazowego indukcji pola magnetycznego. Wielkości te są rejestrowane i przeliczane na ilościową ocenę nieciągłości w materiale [49].



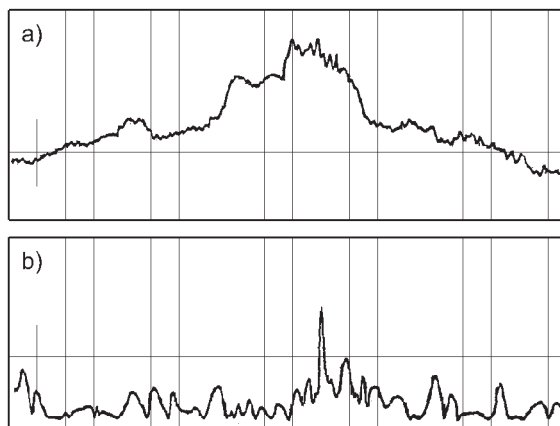
Rys. 81. Wytwarzanie prądów wirowych przez cewkę indukcyjną [76]

Głębokość przepływu prądów wirowych jest szczególnie duża w rurach odlewanych odśrodkowo ze względu na ich strukturę dendrytyczną. Intensywność prądów wirowych wzrasta od wewnętrznej do zewnętrznej powierzchni rury. Zapewnia to, że niebezpieczne pęknięcia, których głębokość sięga do połowy grubości ściany rury, są rejestrowane przy większej intensywności prądów wirowych. Badanie prądem wirowym nie wymaga łączącego medium, wprowadzanego między cewkę i badaną rurę, co pozwala na dużą prędkość sprawdzania rury (do 0,5 m/s). Badanie charakteryzuje się dobrą powtarzalnością i pewnością wyników.

Powstawanie ferromagnetycznych warstw utlenionych oraz warstw nawęglonych w osnowie austenitycznej może być miarą zużycia rur katalitycznych pieców chemicznych, ponieważ obecność tych warstw zaburza pole magnetyczne i zmienia przenikalność magnetyczną [22]. Do badań magnetycznych, a także badań prądem wirowym, może być stosowany magnetoskop 1.068 produkowany przez firmę Magnetische Prüfanlagen GmbH z Reutlingen w Niemczech [76].

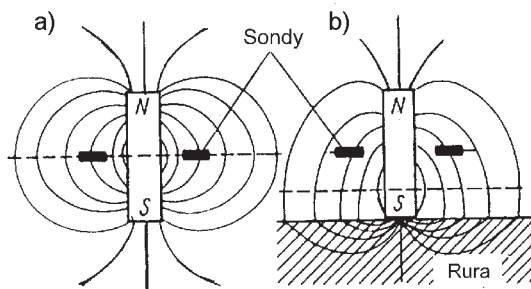
Magnetoskop jest prowadzony wzdłuż badanej rury za pomocą sprężonego powietrza, a więc nie ma potrzeby budowania w piecu rusztowania do sprawdzania rur, co zmniejsza koszty i skraca przestój pieca. Sposób prowadzenia magnetoskopu wzdłuż rury daje pewien stopień swobody, pozwalający na sprawdzanie nawet lekko wyboczonych rur i ich złączy spawanych. Magnetoskop jest połączony przewodami z miernikami prądu wirowego i pola magnetycznego. Wyniki pomiarów są w sposób ciągły zapisywane na rekorderze. Amplituda i fazy zapisywanego sygnału wskazują wymiar wady w ścianie badanej rury. Rysunek 82 pokazuje zapis wyników badań przenikalności magnetycznej i prądu wirowego na odcinku rury mającym wadę, która – z uwzględnieniem wymiarów rury – może być obliczona jako wzdłużne pęknięcie sięgające 40% grubości ściany rury. Te wyniki mogą być porównywane z wynikami poprzednich badań, co pozwala wyznaczyć prędkość wzrostu pęknięcia i pozostałą trwałość rury do przebicia ściany rury na wskroś.

Badanie prądem wirowym za pomocą magnetoskopu 1.068 jest identyczne z opisanym wyżej.



Rys. 82. Zapis wyników badań przenikalności magnetycznej (a) i prądu wirowego (b) przy badaniu magnetoskopem 1.068 uszkodzonego odcinka rury katalitycznej [76]

Nawęglanie rur katalitycznych prowadzi do powstania faz o właściwościach ferromagnetycznych, co zwiększa przenikalność magnetyczną ściany rury i może być mierzone za pomocą sond Förstera magnetoskopu 1.068, połączonych z miernikiem pola magnetycznego i przenikalności magnetycznej. Jak widać na rys. 83, sondy są montowane pod kątem prostym do osi magnesu. Jeżeli na sondy nie działa pole magnetyczne, to linie siły przebiegające przez sondy są równoległe do osi magnesu, sondy nie wykazują gradientu i przyrząd pokazuje magnetyczne zero (rys. 83a). Gdy sondy są umieszczone na rurze ze składnikami ferromagnetycznymi w strukturze, magnetyczne zero przemieszcza się w stronę powierzchni badanej rury (rys. 83b). To przemieszczenie jest miarą przenikalności magnetycznej rury, z czego wnioskuje się o grubości warstwy nawęglonej rury.



Rys. 83. Zasada pomiaru przenikalności magnetycznej za pomocą magnetoskopu 1.068 [76]:
a) linia zera magnetycznego przechodzi przez sondy, b) linia zera magnetycznego jest przesunięta w kierunku badanej rury

Pomiary magnetyczne rur katalitycznych ze staliwa HK-40 po różnych okresach eksploatacji wykazały duży wpływ głębokości wnikania tlenków na wskazania magnetyczne [7]. Staliwo HK-40 po odlaniu jest niemagnetyczne. W wyniku nawęglania tworzą się węgliki bogate w chrom, powodując jednocześnie usuwanie chromu z osnowy. W czasie eksploatacji zachodzi też przemiana węglików M_7C_3 w węgliki $M_{23}C_6$, według reakcji:



co też prowadzi do usuwania chromu z osnowy. W ten sposób osnowa bogaci się w nikiel i żelazo i wzrasta jej przenikalność magnetyczna.

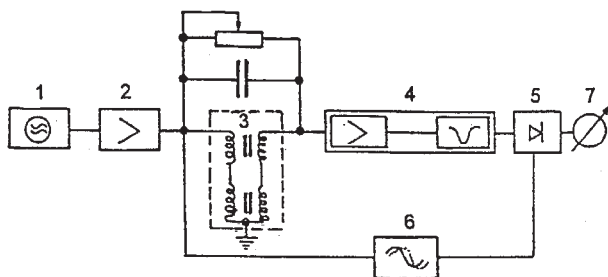
Równoległe z powstawaniem węglików $M_{23}C_6$ następuje koagulacja cząstek węglików na granicach ziaren austenitu. Występuje też porządkowanie struktury austenitu. Defekty sieciowe i inne wady sieci krystalicznej przemieszczają się do osi dendrytów. Od powierzchni wewnętrznej ściany rury następuje zanik struktury kolumnowej (dendrytycznej) i powstają równoosiowe ziarna austenitu, które następnie rozrastają się.

Tworzenie się ferromagnetycznych tlenków oraz wzrost przenikalności magnetycznej osnowy austenitycznej podczas eksploatacji posłużyły w Instytucie Fizyki i Chemii Metali Uniwersytetu Śląskiego do opracowania magnetycznej metody oceny zużycia rur katalitycznych oraz do zbudowania odpowiedniego przyrządu pomiarowego [7, 47, 93, 94].

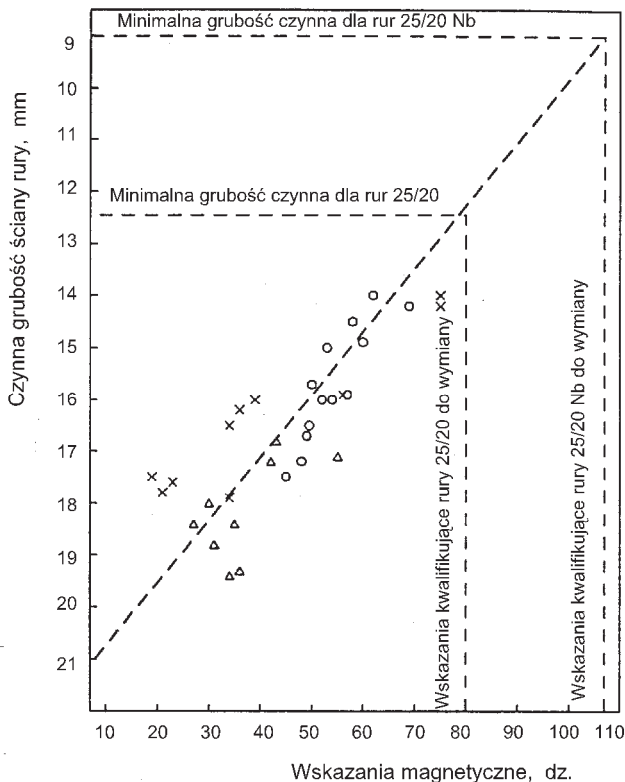
W budowie przyrządu pomiarowego wykorzystano zjawisko, w którym indukcyjność w obwodzie prądu przemiennego powoduje przesunięcie fazy prądu o $\pi/2$. Stąd faza magnetyczna zbliżona do uzwojenia cewki, zwiększająca jej indukcyjność, powoduje pewien przyrost natężenia prądu przesuniętego w fazie. Schemat blokowy przyrządu pomiarowego przedstawiono na rys. 84.

Generator typu RC (1) zasila przez wzmacniacz mocy (2) sondę pomiarową (3) o dwóch cewkach z uzwojeniami. Generator zasila jedną cewkę, której uzwojenie nawinięte przeciwbieżnie połączono szeregowo. Stąd przy zrównoważeniu sondy znoszą się napięcia indukowane w uzwojeniu wtórnym. Jeżeli jedna z cewek zbliży się do metalu z fazą ferromagnetyczną, równowaga ta zostaje zaburzona, a napięcie niezrównoważenia zostaje podane do dalszych elementów przyrządu. Napięcie to zawiera dwie składowe: jedna pochodzi od strat na prądy wirowe, a druga – od zwiększonej indukcyjności cewki wytworzonej obecnością w metalu fazy ferromagnetycznej. Druga składowa napięcia, po wzmocnieniu selektywnym (4), zostaje wyprostowana detektorem fazoczułym (5), eliminującym inne napięcia, a jej wartość jest odczytywana na mierniku (7).

W celu wyznaczenia zależności wskazań przyrządu od grubości warstwy utlenionej przeprowadzono pomiary magnetyczne w wybranych miejscach rury i badania struktury na próbkach pobranych z tych miejsc. Na zglądach metalograficznych próbek pomierzono głębokość wnikania tlenków i nawęglania w głąb ściany rury. Powstał wykres zależności wskazań przyrządu do pomiaru magnetycznego (w działkach miernika) od czynnej grubości ściany rury (rys. 85).



Rys. 84. Schemat przyrządu pomiarowego [7]: 1 – generator RC, 2 – wzmacniacz, 3 – sonda, 4 – wzmacniacz selektywny, 5 – detektor fazoczuły, 6 – przesuwnik fazowy, 7 – miernik



Rys. 85. Zależność czynnej grubości ściany rury od wskazań magnetycznych przyrządu pomiarowego [7]

Punkty na wykresie są średnimi z 3 do 7 mierzonych wartości. Jako czynną przyjęto tutaj grubość ściany rury, bez warstwy utlenienia i nawęglenia, położonych przy wewnętrznej powierzchni rury, ale z warstwą zgorzeli na zewnętrznej powierzchni rury. W badaniach stwierdzono, że usunięcie cienkiej warstwy zgorzeli na zewnętrznej powierzchni rury nie zmienia wartości pomiaru magnetycznego.

Aby wykres na rys. 85 można było uznać za „diagram cechowania” przyrządu pomiarowego, należy jeszcze określić, przy jakiej czynnej grubości ściany przyrząd do pomiarów magnetycznych wskaże zero. Uzyskano to przez kolejne wytaczanie otworu rury o warstwę grubości 0,5 mm i dokonywanie pomiaru magnetycznego. Wartość zero przyrząd wskazywał dopiero po całkowitym usunięciu warstwy utlenionej i nawęglonej przy wewnętrznej powierzchni rury.

Może się też zdarzyć, że na powierzchni zewnętrznej rury wystąpi magnetyczna warstwa tlenków wraz z przylegającą do niej warstwą nawęgloną. W takim przypadku, aby prawidłowo zmierzyć stopień zużycia rury, należy zeszlifować powierzchniową warstwę magnetyczną. Ze wskazań przyrządu magnetycznego i wykresu cechowania przyrządu (rys. 85) można wyznaczyć aktualną czynną grubość ściany rury z badanego staliwa.

Dla wyznaczenia trwałości resztkowej badanej rury ze staliwa HK-40 przyjęto wartość parametru Larsona-Millera (P_{LM}) w postaci:

$$P_{LM} = T(15 + \lg \tau_z) \cdot 10^{-3} \quad (6)$$

gdzie: T – maksymalna temperatura pracy rury w kelwinach,
 τ_z – 100 000 godz. pracy,

oraz wzór do obliczenia naprężeń obwodowych w rurze R_z w postaci:

$$R_z = \frac{p(d_w + g)}{200 g} \text{ [MPa]} \quad (7)$$

gdzie: p – ciśnienie gazów w rurze [MPa],
 d_w – średnica wewnętrzna rury [mm],
 g – grubość ściany rury [mm].

Następnie oblicza się naprężenie obwodowe w rurze R'_z z uwzględnieniem ubytku czynnego przekroju rury wyznaczonego pomiarami magnetycznymi ze wzoru:

$$R'_z = \frac{p(d'_w + g')}{200 g'} \text{ [MPa]} \quad (8)$$

gdzie: p – ciśnienie gazów w rurze [MPa],
 $d'_w = d + 2 \cdot \Delta g'$ [mm],
 $g' = g - \Delta g$ [mm],
 Δg = ubytek grubości ściany rury [mm],

Dla wyznaczonego naprężenia R'_z można określić wartość parametru Larsona-Millera z wykresu na rys. 86. Umożliwia to wyliczenie trwałości resztkowej eksploatowanej rury ze wzoru:

$$\lg \tau_z = \frac{P_{LM(R'_z)} 10^3}{T} - 15 \quad (9)$$

W praktyce ocenia się możliwość dalszej eksploatacji rury przez okres jednego roku. Po jego upływie pomiary magnetyczne należy przeprowadzić ponownie. Wyliczony ze wskazań przyrządu magnetycznego czas dalszej pracy rury może być osiągnięty tylko wtedy, gdy badana rura będzie pracowała w niezmiennych warunkach eksploatacji.

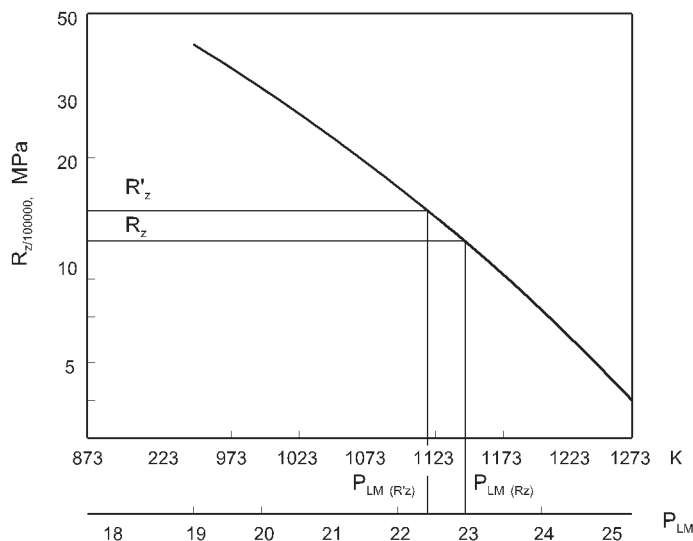
Do przedstawionej metody wyznaczania trwałości resztkowej rur katalitycznych pieców chemicznych można mieć następujące uwagi.

Zastosowany wzór na parametr Larsona-Millera, jak i wykres $R_z = f/P_{LM}$ przedstawiony na rys. 86 są ważne tylko dla odśrodkowo odlanych rur ze staliwa HK-40. Przy badaniu rur z innego staliwa trzeba użyć właściwego dla niego parametru Larsona-Millera i wykresu $R_z = f/P_{LM}$. Można je uzyskać od producenta rur, Instytutu Rozwoju Niklu lub wyznaczyć samemu, co jednak jest bardzo pracochłonne i kosztowne. Dla przykładu, podany w pracy [33] analogiczny wykres $R_z = f/P_{LM}$ dla odśrodkowo odlanych rur ze staliwa IN-519 został oparty na wynikach 339 prób pełzania przy temperaturach w zakresie 700–1000°C próbek, reprezentujących 18 wytopów staliwa i 6 handlowych dostaw rur. Próby zostały przeprowadzone w 5 laboratoriach dla czasów prób sięgających do 42 312 godz.

Zastosowany wzór do obliczania naprężeń obwodowych w rurze nie jest akceptowany przez Urząd Dozoru Technicznego [96].

W czasie eksploatacji w rurze katalitycznej występuje nie tylko naprężenie obwodowe, ale także naprężenie promieniowe, też pochodzące od ciśnienia w rurze, które w połowie

grubości ściany rury równa się połowie ciśnienia wewnątrz rury. W praktyce [14] to naprężenie uwzględnia się, i naprężenie w rurze oblicza się jako zredukowane, według hipotezy energetycznej lub hipotezy największych naprężeń stycznych.



Rys. 86. Zależność minimalnej wartości czasowej wytrzymałości na pełzanie $R_{z/100000}$ od temperatury i parametru P_{LM} [7]

Właściwość magnetyczna mierzona w działkach miernika przyrządu pomiarowego jest nader enigmatyczna. Uniemożliwia to porównywanie z wynikami badań, np. przenikalności magnetycznej, uzyskanych przy użyciu magnetoskopy 1.068, produkowanego w Niemczech [76].

Przed każdym badaniem przyrząd pomiarowy powinien być na nowo cechowany, ponieważ przy kolejnych badaniach tych samych rur zmienia się przenikalność magnetyczna osnowy austenitycznej staliwa. Wydaje się, że utrudnia to porównywanie kolejnych wyników badań.

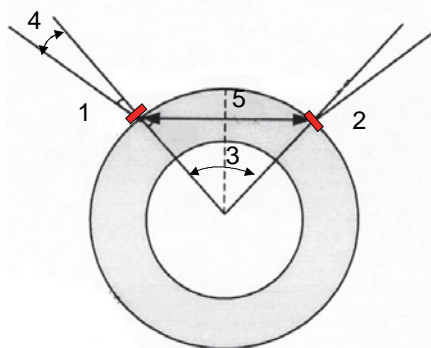
Jeżeli według przedstawionej metody wyznacza się zapas trwałości badanych rur i orzeka dopuszczalność dalszej eksploatacji rur w niezmiennych warunkach tylko na jeden rok, to jest w tym pewna niekonsekwencja, nawet jeśli zgodzić się z koniecznością nasilenia kontroli stanu rur w końcowym okresie eksploatacji.

Przedstawione nieniszczące metody badań rur katalitycznych wykorzystujące mierniki uogólnionej degradacji struktury często dają rozbieżne wyniki, a trafność oceny w dużej mierze zależy od doświadczenia personelu przeprowadzającego badanie. Większość przedstawionych metod sprawdza się dopiero w III stadium pełzania, kiedy w strukturze pojawiają się mikropęknięcia. Dla ciągłego monitorowania stanu rur potrzebne są metody dające informacje o uszkodzeniach pełzaniowych powstałych w wyniku zmian w mikrostrukturze, zanim jeszcze pojawią się mikropęknięcia. Przedstawione metody nie są w stanie takich zmian rejestrować. Dla większej pewności oceny uzyskanych wyników badań wskazane jest stosowanie jednocześnie dwóch metod. Najlepszym sposobem wydaje się połączenie metody nieniszczącej, charakteryzującej uszkodzenia pełzaniowe (np. przyrost średnicy rury), oraz niszczącej, charakteryzującej strukturę lub właściwości mechaniczne. Z praktycznego punktu widzenia optymalnym wyjściem jest połączenie dwóch metod nie-

niszczących możliwych do zastosowania na obiekcie. Tego typu metodę badań rur katalitycznych zaproponowali autorzy pracy [66].

Do wykrycia uszkodzeń pełzaniowych rur katalitycznych zaproponowano dwie uzupełniające się metody badań: badania ultradźwiękowe i pomiar średnicy zewnętrznej rury. Badania ultradźwiękowe pozwalają stwierdzić zmiany w mikrostrukturze materiału rur oraz wykryć obecność porów i mikropełnięć pełzaniowych. Pomiar przyrostu średnicy pozwala ocenić odkształcenie rury wywołane uszkodzeniami pełzaniowymi. Rejestrowane parametry ultradźwięków zależą od charakterystyki emitowanych impulsów i od stanu materiału rury na drodze ich przejścia. Uszkodzenia pełzaniowe w materiale zmieniają początkowe parametry ultradźwięków. Zmiany te mogą charakteryzować uszkodzenia pełzaniowe. Jednakże wskutek dużej anizotropii struktury austenitycznej odlewanych odśrodkowo rur może występować nierównomierne tłumienie wiązki ultradźwięków, co powoduje duże różnice w odbieranych sygnałach, w zależności od punktu przyłożenia nadajnika. Dlatego też do badań zastosowano podłużne fale ultradźwięków, mniej wrażliwe na anizotropię struktury austenitycznej niż fale poprzeczne.

Do wykonania pomiarów skonstruowano robota, który obejmuje i automatycznie wspina się na badaną rurę z zaprogramowanymi przystankami. Umieszczony na robocie defektoskop ultradźwiękowy ma głowice nadajnika i odbiornika ultradźwięków dociśnięte pneumatycznie do powierzchni badanej rury, bez użycia płynu sprężającego. Głowice ustawione są w taki sposób, aby kąt padania wiązki ultradźwięków i odległość głowic umożliwiały przejście wiązki przez cięciwę zewnętrznego obrysu rury, przechodzącą przez środek grubości ściany rury i wyłapania jej przez odbiornik (rys. 87). Na każdym poziomie pomiarowym, przy odpowiednim przestawieniu głowic defektoskopu, przepuszcza się wiązkę ultradźwięków przez cztery prostopadłe do siebie cięciwy w ścianie rury, czyli bada się materiał rury na pełnym obwodzie. Badania jednej rury na pełnej wysokości 12 metrów trwają do 9 minut.

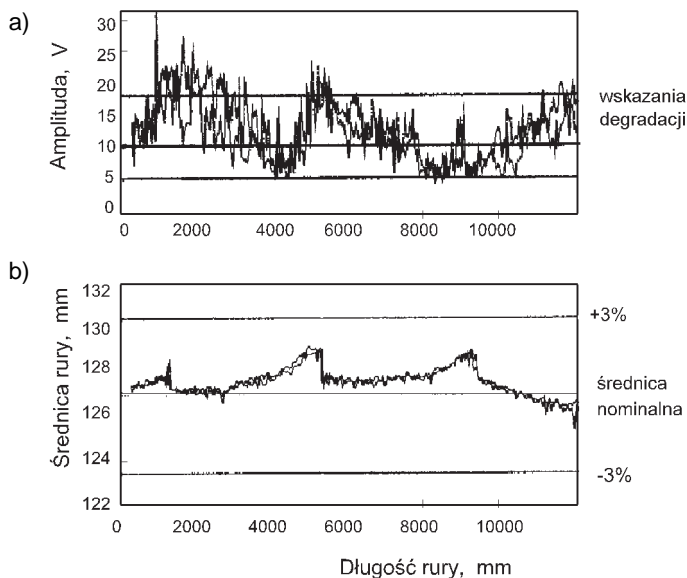


Rys. 87. Schemat badania ultradźwiękami rury katalitycznej [66]: 1 – nadajnik, 2 – odbiornik, 3 – kąt pochylenia głowic, 4 – kąt padania wiązki ultradźwięków, 5 – odległość głowic defektoskopu

Takie zaprogramowanie drogi wiązki ultradźwięków wynika z przekonania autorów pracy [66], że uszkodzenia pełzaniowe zaczynają się w środku grubości ściany rury. Ponieważ badania ultradźwiękowe mają wykrywać pory pełzaniowe już we wczesnym stadium ich powstania, takie wytyczenie drogi wiązki jest najlepsze. Warto tu dodać, że według innych poglądów [78] uszkodzenia pełzaniowe zaczynają się w 1/3 grubości ściany od wewnętrznej powierzchni rury. Oczywiście odpowiednia zmiana drogi wiązki ultradźwięków przez ścianę rury nie stanowi żadnego problemu.

Do pomiaru średnicy rury wykorzystuje się dwie pary zacisków umieszczonych na robocie. Zaciski obejmując rurę mierzą dwie prostopadłe do siebie średnice zewnętrzne na każdym poziomie pomiarowym na długości rury. Zaciski otwierają się przy wspinaniu robota po rurze i zamykają w pozycji pomiarowej. Dokładność pomiaru średnicy wynosi 0,1%, czyli przy często występującej średnicy rury 156 mm wynosi 0,156 mm. Jak widać, jest ona znacznie mniejsza niż przy pomiarze zwiększenia obwodu zewnętrznej rury, gdzie dokładność pomiaru wynosi 0,02 mm [45].

Przykład pomiarów zmian amplitudy ultradźwięków i średnicy zewnętrznej rury katalitycznej, wykonanych przedstawionym robotem wzdłuż długości rury, pokazano na rys. 88. Jak widać, korelacja między wynikami badań ultradźwiękowych i pomiarami średnicy zewnętrznej rury jest dość dobra.



Rys. 88. Profil zmian amplitudy ultradźwięków (a) i średnicy zewnętrznej rury (b) wzdłuż jej długości [66]

Przedstawiona metoda oceny stanu rur katalitycznych ogranicza się tylko do rejestracji uszkodzeń pełzaniowych materiału rur. Ponieważ uszkodzenia pełzaniowe nie występują w pierwszym okresie eksploatacji rur, metoda nie jest przydatna do oceny zużycia trwałości rur w tym okresie. Pomija zużycie trwałości rur wywołane procesami wydzieleniowymi, koagulacją wydzielań, utlenianiem, nawęglaniem oraz niskocyklowym zmęczeniem cieplnym, wywołanym cyklami praca/odstawienie w dotychczasowej eksploatacji rur.

W pracy [83] proponuje się do wyznaczenia aktualnych właściwości mechanicznych eksploatowanych elementów żarowytrzymałych i prognozowania ich dalszej bezawaryjnej pracy, stosowanie metody polegającej na pomiarze współczynnika intensywności tłumienia fal ultradźwięków (WIT) i pomiarze twardości metodą Brinella. Podstawą metody jest znajomość wartości właściwości mechanicznych stali zależnie od wartości WIT i odpowiadających im twardościom HB. Wartość WIT zwiększa się w miarę degradacji struktury badanego elementu, przy czym nie wnika się w to, jakie elementy degradacji struktury zwiększają wartość WIT. Do pomiarów WIT stosuje się defektoskop ultradźwiękowy o możliwie dużym ekranie, ze sprawdzoną liniowością odchylenia pionowego, normalną głowicą o częstotliwości 12 MHz (do badań stali austenitycznych potrzebna jest głowica o częstotliwości < 2 MHz, ze względu na znacznie większy WIT $> 0,6$ dB/mm stali austenitycznych niż stali niskostopowych WIT $< 0,1$ dB/mm, aby uzyskać odpowiednią wysokość echa dna [82]), przetwornikiem o średnicy 6 mm, stałym dociskiem i uchwytem magnetycznym. Układ defektoskop-głowica musi być każdorazowo sprawdzony na wzorcach obejmujących różne stany struktury badanej stali, w tym struktury z degradacją temperaturowo-naprężeniową. Przy grubości ściany badanego elementu więk-

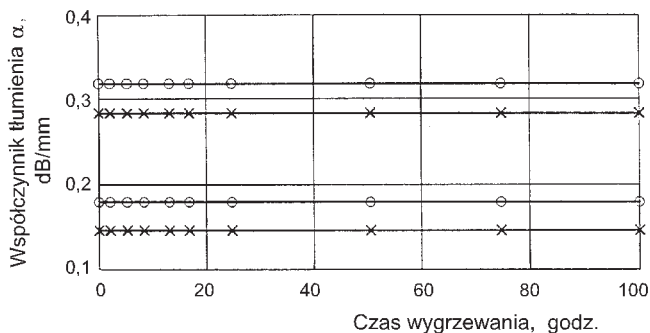
szej niż 10 mm, uzyskuje się dokładność pomiaru WIT w granicach $\pm 10\%$, przy pomiarach wykonywanych na urządzeniu energetycznym.

Równocześnie z pomiarem WIT mierzy się twardość HB badanego elementu. Twardość stopu powinna być zgodna z wartością WIT według wcześniej wyznaczonej zależności dla danego materiału, a brak takiej zgodności świadczy o nadmiernej degradacji struktury badanego elementu w wyniku pojawienia się np. niekoherentnych wydzielen, porów lub mikropęknięć. Takie elementy należy poddać dodatkowym badaniom nieniszczącym, ewentualnie wycofać z eksploatacji. Przy stwierdzeniu zgodności wyników pomiarów WIT i HB wykorzystuje się znane w technice związki między twardością i właściwościami mechanicznymi stali i z nich wyznacza aktualne właściwości mechaniczne eksploatowanego elementu, na podstawie których ocenia się stopień zużycia i prognozę dalszej bezpiecznej eksploatacji badanego elementu.

Dla rozpatrzenia możliwości stosowania metody WIT do oceny zużycia rur katalitycznych pieców chemicznych należy wziąć pod uwagę następujące okoliczności. Badania metodą WIT złączy spawanych są trudne ze względu na brak równoległości powierzchni zewnętrznej i wewnętrznej spoin. Wobec znacznej niejednorodności struktury złączy wyznaczone na nich wartości WIT mają duży rozrzut. W efekcie wyniki badań złączy spawanych metodą WIT należy traktować jako orientacyjne, a w ocenie stanu technicznego złączy brać pod uwagę również wyniki innych badań [58].

Z założenia metoda WIT jest stosowana do badania stali o wymiarze ziarna 18–30 μm [82], natomiast dendrytyczna struktura austenitu odśrodkowo odlanych rur ze staliwa żarowytrzymałego, o kolumnowych ziarnach zwykle długości kilku mm (według [38] już trzykrotne zwiększenie wymiaru ziarna austenitu zwiększa aż 27-krotnie współczynnik tłumienia fal ultradźwiękowych) powoduje, że fala ultradźwięków ma różną prędkość, zależnie od kąta między kierunkiem propagacji fali i osiami dendrytów, a czoło fali nie jest prostopadłe do kierunku jej ruchu i tworzy z nim pewien kąt, co powoduje poważne utrudnienie prowadzenia i oceny wyników badań ultradźwiękowych.

Przy badaniach odlewów występują znaczne miejscowe różnice długości fal ultradźwięków, a więc i różnice wykrywalności degradacji struktury, co wpływa na wartość błędów w oszacowaniu wyników badań. Z punktu widzenia oceny zużycia rur katalitycznych w eksploatacji pieców chemicznych ważne jest też, że obecność węglików w strukturze nie wpływa na tłumienie fal ultradźwięków (rys. 89) tak, że jeden z ważnych elementów degradacji struktury staliwa rur katalitycznych nie jest wykrywalny.



Rys. 89. Tłumienie poprzecznych fal ultradźwięków o częstotliwościach 2 i 4 MHz w stalach austenitycznych starzonych w temperaturze 700°C [69]: o – stabilizowana stal X10Cr NiTi 18 9, x – niestabilizowana stal X10Cr NiTi 19 10

Rozdział 6

PRÓBA ZNALEZIENIA ZALEŻNOŚCI POMIĘDZY WŁAŚCIWOŚCIAMI MECHANICZNYMI A STRUKTURĄ I PARAMETRAMI PRACY RUR KATALITYCZNYCH ZE STALIWA IN-519

6.1. Ocena właściwości mechanicznych rur katalitycznych w stanie dostawy hutniczej

Dobre współczynniki korelacji otrzymano dla równań opisujących zależności między właściwościami mechanicznymi, a składem chemicznym i parametrami struktury austenitycznych stali nierdzewnych [67]. Równania regresji miały postać:

$$R_{0,2} [\text{MPa}] = 15,4 [4,4 + 23 /C/ + 1,3 /Si/ + 0,24 /Cr/ + 0,94 /Mo/ + 0,29 /W/ + 2,6 /Nb/ + 1,7 /Ti/ + 0,28 /Al/ + 0,16 /ferryt\delta/ + 0,46 \cdot d^{-1/2}] \quad (10)$$

$$R_m [\text{MPa}] = 15,4 [29 + 35/C/ + 55/N/ + 2,4 /Si/ + 0,1 /Ni/ + 1,2 /Mo/ + 5,0 /Nb/ + 3,0 /Ti/ + 1,2 /Al/ + 0,14 /ferryt\delta/ + 0,82 \cdot d^{-1/2}] \quad (11)$$

$$Z [\%] = 77 + 0,81 /Si/ + 0,94 /Mn/ + 1,3 /Cu/ + 1,6 /Al/ + 6,6 /Nb/ - 0,2 /Ni/ + 0,99 \cdot t^{-1/2} - 1,0 \cdot d^{-1/2} \quad (12)$$

gdzie: ferryt – zawartość w strukturze ferrytu δ [% objętości],
d – średni wymiar ziarna austenitu [mm],
t – odstęp bliźniaków [mm],
// – zawartość składników stopowych [% masy].

Równania te niewątpliwie dotyczą wyrobów przerabianych plastycznie, o czym świadczy uwzględnienie bliźniaków. Dla odśrodkowo odlanych rur ze staliwa IN-519 takich zależności nie ma, jakkolwiek podjęto próbę ich wyznaczenia [10].

Niniejszą próbę wyznaczenia zależności struktury i właściwości mechanicznych odśrodkowo odlanych rur ze staliwa IN-519 podjęto na ateście hutniczym nr 2607, ujmującym 112 wytopów staliwa IN-519, wykonanych w odlewni Manoir Industries S.A. w Pompey we Francji. Rury zostały zainstalowane w reformerze metanu w Zakładach Chemicznych POLICE SA. Zgodnie z atestem skład chemiczny staliwa rur mieścił się w granicach: 0,26÷0,34% C, średnio 0,31% C, 0,21÷0,50% Mn, średnio 0,40% Mn; 0,67÷0,99% Si, średnio 0,84% Si; 23,02÷25,00% Ni, średnio 24,2% Ni; 23,00÷24,43% Cr, średnio 23,6% Cr; 1,40÷1,80% Nb, średnio 1,59% Nb.

Właściwości mechaniczne rur wynosiły:

$R_{0,2} = 291 \div 341$ MPa, średnio 322 MPa; $R_m = 574 \div 641$ MPa, średnio 623 MPa;
 $A_5 = 12,8 \div 28,5$ %, średnio 21,5%.

Zgodnie z atestem hutniczym w analizowanych wytopach staliwa IN-519 znajdowało się też 0,020÷0,030% P, średnio 0,025% P i 0,009÷0,022% S, średnio 0,013% S. W opisie struktury pominięto te zanieczyszczenia, jako niemające istotnego wpływu na właściwości mechaniczne odlewów rur.

Rury zostały odlane do form z wyłożeniem grafitowym na maszynie do odśrodkowego odlewania rur, nadającej prędkość obrotu formy 1400 obr/min, co według [99] odpowiada prędkości chłodzenia rur ok. 240°C/min. Ta sama technologia odlewania rur nie gwarantuje jednakowej szybkości chłodzenia dla wszystkich rur. Różnice temperatur odlewane go stopu, różnice temperatur podgrzania formy, jakość, grubość i wilgotność masy formierskiej oraz warunki zewnętrzne mają wpływ na rzeczywistą szybkość chłodzenia. Typową strukturą odśrodkowych odlewów rur ze staliwa IN-519 są kolumny ziaren austenitu z eutektyką węglkową na granicach ziaren i w obszarach międzyczendrytycznych. Wielkość kolumn ziaren austenitu oraz ilość wydzielonych węglików w dużym stopniu zależą od rzeczywistej szybkości chłodzenia odlewu (rys. 17 i 19).

Ze staliwa IN-519 przed eksploatacją rur wyekstrahowano izolat w ilości 3,8% masy, w którym rentgenograficznie zidentyfikowano węgliki niobu NbC (1,34% masy) oraz węgliki M_7C_3 i $M_{23}C_6$ (łącznie 2,46% masy), przy czym węglików M_7C_3 było znacznie więcej niż węglików $M_{23}C_6$ [7]. Z obliczeń stechiometrycznych wynika, że węgiel zawarty w staliwie IN-519 prawie całkowicie jest związany w węglikach [7].

Oczywiście w czasie eksploatacji rur katalitycznych w reformerze metanu w staliwie wydzielają się węgliki wtórne, ale jak wykazano w pracy [7], węgiel do wytworzenia tych węglików pochodzi głównie z nawęglania staliwa w czasie eksploatacji rur katalitycznych.

6.1.1. Opracowanie postaci równań regresji

Do zbudowania zależności odbiorowych właściwości mechanicznych odśrodkowo odlanych rur (R_m , $R_{0,2}$, A_5) od struktury staliwa IN-519 przyjęto trzy koncepcje. W pierwszej przyjęto, że na strukturę i stąd na właściwości mechaniczne rur działają poszczególne składniki stopowe staliwa niezależnie od tego, czy dają one umocnienie roztworowe austenitu, czy też umocnienie wydzieleniowe przez utworzenie węglików lub węglaozotków. W tej koncepcji zależność właściwości mechanicznych rur od ich struktury otrzymała postać:

$$R_m \text{ [MPa]}, R_{0,2} \text{ [MPa]}, A_5 \text{ [%]} = a/C/ + b/Si/ + c/Mn/ + \\ + d/Ni/ + e/Cr/ + f /Nb/ + g \quad (13)$$

gdzie: // – zawartość składników stopowych [% masy].

W drugiej koncepcji przyjęto, że struktura odśrodkowo odlanych rur składa się z ziaren umocnionego roztworowo austenitu oraz z węglików, dających umocnienie wydzieleniowe staliwa. Przyjęto, że cały zawarty w stopie niob łączy się z węglem, tworząc węgliki NbC [7]. Analizowana partia wytopów staliwa IN-519 zawierała średnio 0,31% C i średnio 1,59% Nb. Ponieważ 1% Nb wiąże się z 0,126% C [7], to pozostała zawartość węgla w staliwie IN-519 może wiązać się z chromem, żelazem i manganem w stopowe węgliki chromu M_7C_3 i $M_{23}C_6$. W pracy [57] wykazano, że w stali 2% C i 12% Cr w węglikach M_7C_3 znajdowało się 45% Cr. Podobnych lub większych zawartości chromu można oczekiwać w węglikach M_7C_3 i $M_{23}C_6$, wydzielonych pierwotnie w odlewach rur staliwa IN-519. W pracy [4] stwierdzono 70% Cr w węglikach $M_{23}C_6$ i 41% Cr w węglikach M_7C_3 w staliwie HK-40. Stąd oszacowano, że wszystkie węgliki M_7C_3 i $M_{23}C_6$ wydzielone w analizowanych wytopach staliwa IN-519 łączą ok. 1,0% całej zawartości chromu, a średnio 22,6% Cr znajduje się w roztworze stałym.

Ilość wydzielonych węglików w strukturze staliwa IN-519 zależy od prędkości chłodzenia rur przy odśrodkowym odlewaniu. Przy założonej prędkości chłodzenia 240°C/min

nie wszystkie potencjalne węgliki są wydzielane (rys. 19). Stąd przyjęte tutaj – zgodnie z wynikami pracy [7] – założenie, że cały węgiel w staliwie IN-519 zawiera się w węglkach, jest uproszczeniem.

Wymiary i dyspersja węglików mają duży wpływ na właściwości mechaniczne rur katalitycznych. Ze wzrostem prędkości chłodzenia odlewów rur wydzielane pierwotnie węgliki są coraz drobniejsze, bardziej rozproszone i umocnienie przez nie staliwa jest coraz większe, co widać na przykładzie stali mikrostopowej zawierającej 0,15% V (rys. 90). Wzrost umocnienia stali węglkami następuje tylko do pewnej krytycznej wartości prędkości chłodzenia staliwa. Przy dalszym wzroście prędkości chłodzenia nie wszystkie potencjalne węgliki zdążą się wydzielić, a wydzielone węgliki są tak drobne, że dyslokacje mogą przez nie przechodzić bez większego trudu. Powoduje to zmniejszenie umocnienia stali wydzieleniami węglików.

Jak widać na rys. 90, zastosowana po odlewaniu rozpatrywanej partii rur katalitycznych prędkość chłodzenia 240°C/min jest zbliżona do optymalnej ze względu na umocnienie staliwa węglkami.

Zgodnie z pracą [19] przyjęto, że wpływ wymiarów i dyspersji węglików pierwotnych na umocnienie staliwa IN-519 będzie odzwierciedlał logarytm prędkości chłodzenia odlewanych osiowo rur katalitycznych.

Po tych ustaleniach przyjęto, że umocnienie wydzieleniowe staliwa IN-519 węglkami w osiowo odlewanych rurach wyrazi się związkiem:

$$UW = \lg V [/C/ + /Nb/ + 1,0] \quad (14)$$

gdzie: V – prędkość chłodzenia rur [°C/min],

1,0 – zawartość chromu w węglkach [% masy],

// – zawartość składników stopowych [% masy].

Pozostałe składniki stopowe staliwa IN-519 umacniają roztworowo austenit proporcjonalnie do ich zawartości w staliwie. Stąd w drugiej koncepcji zależność właściwości mechanicznych rur od ich struktury otrzymała postać:

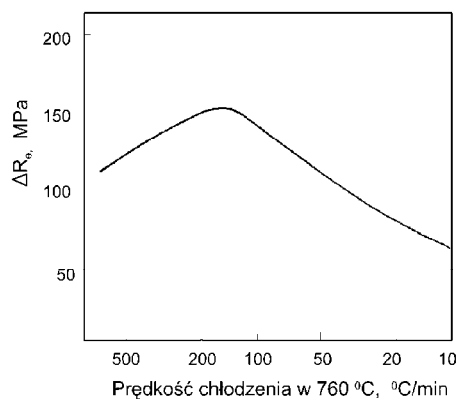
$$R_m [\text{MPa}], R_{0,2} [\text{MPa}], A_5 [\%] = a/\text{Si}/ + b/\text{Mn}/ + c/\text{Ni}/ + d/\text{Cr} - 1,0/ + e \cdot \lg V [/C/ + /Nb/ + 1,0] + f \quad (15)$$

gdzie: // – zawartość składników stopowych [% masy],

V – prędkość chłodzenia rur [°C/min],

1,0 – zawartość chromu w węglkach [% masy].

W trzeciej koncepcji przyjęto, że umocnienie wydzieleniowe austenitu staliwa IN-519 osiowo odlanych rur wyraża się związkiem, jak w drugiej koncepcji, natomiast umocnienie roztworowe pierwiastkami różnowęzłowymi: krzemem, manganem, niklem i chromem (bez chromu zawartego w węglkach) powinno być określone z uwzględnieniem różnicy promieni atomów tych pierwiastków i promienia atomu żelaza. Przy promieniach



Rys. 90. Wpływ prędkości chłodzenia na umocnienie stali 0,15% V węglkami [19]

atomów [12]: Si – 0,117 nm, Mn – 0,112 nm, Ni – 0,125 nm, Cr – 0,128 nm i Fe – 0,128 nm, wskaźnik umocnienia sieci krystalicznej austenitu można obliczyć z zależności [57]:

$$\varepsilon = \frac{r_{\text{Fe}} - r_{\text{pierw}}}{r_{\text{Fe}}} 100\% \quad (16)$$

gdzie: r – promień atomowy pierwiastka

i wynosi: 8,6% dla krzemu, 12,5% dla manganu i 2,3% dla niklu. Stąd w tej koncepcji zależność właściwości mechanicznych rur ze staliwa IN-519 od ich struktury otrzymała postać:

$$R_m [\text{MPa}], R_{0,2} [\text{MPa}], A_5 [\%] = a / \text{Si}^{0,91} + b / \text{Mn}^{0,88} + c / \text{Ni}^{1,02} + d / \text{Cr} - 1,0 / + e \cdot \lg V [/ \text{C} / + / \text{Nb} / + 1,0] + f \quad (17)$$

gdzie: 0,91; 0,88; 1,02 – wskaźniki oddające zaburzenie sieci krystalicznej austenitu pierwiastkami różnowęzłowymi,

// – zawartość składników stopowych [% masy],

V – prędkość chłodzenia rur [°C/min],

1,0 – zawartość chromu w węglkach [% masy].

Analizy wielokrotnej regresji liniowej właściwości mechanicznych i struktury odśrodkowo odlanych partii rur, pochodzących ze 112 wytopów staliwa IN-519, przeprowadzono metodą najmniejszej sumy kwadratów odchyłeń wartości właściwości mechanicznych od prostej regresji za pomocą programu komputerowego STATISTICA. Wyznaczono wartości współczynników równań regresji, współczynników korelacji, średnich odchyłeń standardowych, testu Fishera i prawdopodobieństwa przypadkowych wyników oceniającego istotność wyznaczonych regresji (tablica 5).

Dla sprawdzenia, jak trafnie można prognozować właściwości mechaniczne rur ze składu chemicznego staliwa IN-519 ze znalezionych równań regresji, wzięto atest hutniczy nr 2614 firmy Manoir Industries z Francji, zawierający składy chemiczne i właściwości mechaniczne rur pochodzących z 7 innych wytopów staliwa IN-519, nieuwzględnionych w przeprowadzonej analizie regresji (tablica 6). Jak widać w tablicy, niektóre zawartości składników stopowych i wartości właściwości mechanicznych rur wybiegały nawet poza granice występujące w analizowanych poprzednio partiach rur.

6.1.2. Wyniki analizy regresji i ich dyskusja

Wyniki analizy wielokrotnej regresji właściwości mechanicznych struktury odśrodkowo odlanych rur ze staliwa IN-519 przedstawiono w tabl. 5. Jak wynika z wartości testu Fishera i prawdopodobieństwa uzyskania przypadkowego wyniku, wszystkie wyznaczone regresje okazały się istotne.

Współczynniki korelacji wyznaczonych równań regresji są stosunkowo niskie. Wydaje się prawidłowością, że właściwości mechaniczne odlewów mają większy rozrzut w stosunku do prostej regresji, niż właściwości mechaniczne wyrobów przerabianych plastycznie. Najlepsze okazały się współczynniki korelacji przy wielokrotnej regresji zawartości w procentach masy poszczególnych składników stopowych staliwa IN-519 względem odbiorowych właściwości mechanicznych odlewów rur R_m , $R_{0,2}$, i A_5 . Regresje te nie rozróżniają składników dających utwardzenie roztworowe austenitu i składników węglilotwórczych, dających umocnienie wydzieleniowe austenitu. Nawet przy tych najlepszych współczynnikach korelacji równania regresji objaśniały tylko 18,61% zmienności R_m , 15,99% zmienności $R_{0,2}$ i 23,19% zmienności A_5 .

Tablica 5

Wyniki analizy wielokrotnej regresji własności mechanicznych i struktury odśrodkowo odlanych rur ze staliwa IN-519

Lp.	Równanie regresji	Współczynnik korelacji	Średnie odchylenie standardowe	Wartość testu Fishera	Prawdopodobieństwo wyniku [%]	Ocena regresji
1	$R_m[\text{MPa}] = 909 + 129(\text{C}) + 43(\text{Mn}) - 65(\text{Si}) + 0,88(\text{Ni}) - 16,2(\text{Cr}) + 38,3(\text{Nb})$	0,431	16,26	4,000	0,0012	istotna
2	$R_{0,2}[\text{MPa}] = 442 + 47(\text{C}) - 26(\text{Mn}) + 3,9(\text{Si}) - 6,83(\text{Ni}) - 0,27(\text{Cr}) + 27,7(\text{Nb})$	0,400	9,71	3,331	0,0048	istotna
3	$A_5[\%] = 85,7 - 31,9(\text{C}) + 17,9(\text{Mn}) - 14,2(\text{Si}) + 0,02(\text{Ni}) - 2,7(\text{Cr}) + 8,7(\text{Nb})$	0,481	3,23	5,283	0,0000	istotna
4	$R_m[\text{MPa}] = 863 + 43(\text{Mn}) - 62(\text{Si}) + 0,79(\text{Ni}) - 15,4(\text{Cr1}) + 16,5\text{UW}$	0,425	16,24	4,680	0,0006	istotna
5	$R_{0,2}[\text{MPa}] = 416 - 26(\text{Mn}) + 4,4(\text{Si}) - 6,8(\text{Ni}) - 0,11(\text{Cr1}) + 11,7\text{UW}$	0,398	9,67	4,013	0,0022	istotna
6	$A_5[\%] = 70 + 18(\text{Mn}) - 15,3(\text{Si}) + 0,06(\text{Ni}) - 3,04(\text{Cr1}) + 3,4\text{UW}$	0,454	3,26	5,532	0,0001	istotna
7	$R_m[\text{MPa}] = 867 + 43,6(\text{Mn1}) - 67,6(\text{Si1}) + 0,7(\text{Ni1}) - 15,5(\text{Cr1}) + 16,6\text{UW}$	0,425	16,23	4,6963	0,0006	istotna
8	$R_{0,2}[\text{MPa}] = 412 - 26,3(\text{Mn1}) + 4,7(\text{Si1}) - 6,15(\text{Ni1}) - 0,11(\text{Cr1}) + 11,7\text{UW}$	0,397	9,67	3,9896	0,0023	istotna
9	$A_5[\%] = 70,6 + 18,3(\text{Mn1}) - 16,5(\text{Si1}) - 0,07(\text{Ni1}) - 3,03(\text{Cr1}) + 3,45\text{UW}$	0,454	3,26	5,5337	0,0001	istotna

Utworzenie wydzieleniowe UW = $\lg V[(\text{C}) + (\text{Nb}) + 1,0]$

V – prędkość chłodzenia rur = 240°C/min

 $(\text{Si1}) = (\text{Si})^{0,91}$, $(\text{Mn1}) = (\text{Mn})^{0,88}$, $(\text{Ni1}) = (\text{Ni})^{1,02}$, $(\text{Cr1}) = (\text{Cr}) - 1,0$

() – zawartość składników stopowych [% masy]

Tablica 6

Dane do analizy wielokrotnej regresji właściwości mechanicznych i struktury 7 wytopów odśrodkowo odlanych rur ze staliwa IN-519.
 Atest nr 3614. Producent: Manoir Industries SA. – Francja

Lp.	Nr wytopu	Skład chemiczny [% masy]										Właściwości mechaniczne				
		C	Mn	Si	P	S	Ni	Cr	Nb	Rm [MPa]	R _{0,2} [MPa]	A ₅ [%]	z atestu	obl. z równań regr. (13)		
1	19272	0,30	0,41	0,76	0,028	0,012	23,50	23,90	1,60	570	325	19,6	Rm [MPa]	R _{0,2} [MPa]	A ₅ [%]	
2	65	0,32	0,37	0,73	0,035	0,010	25,00	23,30	1,56	583	314	19,8	610	326	22,3	
3	67	0,32	0,36	0,73	0,025	0,010	24,50	23,50	1,65	633	341	22,8	623	316	22,7	
4	69	0,35	0,37	0,75	0,030	0,010	23,40	23,70	1,50	641	333	17,0	622	323	22,7	
5	527	0,32	0,37	0,87	0,022	0,012	24,70	24,40	1,45	600	341	19,0	615	327	19,8	
6	1049	0,22	0,42	0,90	0,020	0,010	24,20	23,30	1,52	588	325	22,6	591	316	16,7	
7	1055	0,32	0,34	0,76	0,022	0,013	23,60	23,10	1,57	591	341	19,2	622	327	22,3	

Równania regresji właściwości mechanicznych odlewów rur względem składników stopowych staliwa IN-519 rozdzielonych na składniki dające umocnienie roztworowe austenitu i składniki węglilotwórcze miały gorsze współczynniki korelacji. W tym przypadku równanie regresji objaśniły tylko 18,08% zmienności R_m , 15,91% zmienności $R_{0,2}$ i 20,69% zmienności A_5 odlewów rur. Wynika stąd wniosek, że w analizowanej partii rur zbędne jest wyodrębnianie składników tworzących roztwór roznówzłowy i składników węglilotwórczych. Jest to prawdopodobnie spowodowane tym, że wszystkie rury w analizowanej partii były chłodzone w przybliżeniu z jednakową prędkością po odlaniu, a stąd wymiary i dyspersja węglików powinny być zbliżone we wszystkich rurach. Gdyby analizowana partia zawierała rury chłodzone po odlaniu z różnymi prędkościami, wydaje się, że rozdział składników stopowych na roznówzłowe i węglilotwórcze, przy ustalaniu zależności właściwości mechanicznych od struktury rur, dałby uściślenie tej zależności.

Zbędne okazało się też przywiązywanie do zawartości składników stopowych staliwa IN-519 wskaźników zaburzenia przez nie sieci krystalicznej austenitu, mierzonych różnicami promieni atomów każdego składnika roznówzłowego i żelaza. Ich zastosowanie nie zmieniło istotnie współczynników korelacji równań regresji.

Niskie współczynniki korelacji równań regresji mogą wskazywać, że w równaniach nie zostały uwzględnione wszystkie istotne zmienne wpływające na właściwości mechaniczne staliwa. Taką zmienną może być wielkość kolumn ziaren austenitu. Do równań regresji można wprowadzić parametr szerokości kolumny D lub szerokość ziaren austenitu d , wchodzących w skład kolumny. Równanie regresji przyjmie wtedy postać, np.:

$$R_m \text{ [MPa]}, R_{0,2} \text{ [MPa]}, A_5 \text{ [%]} = a /C/ + b /Si/ + c /Mn/ + d /Ni/ + e /Cr/ + f /Nb/ + WZ + g \quad (18)$$

gdzie: // – zawartość składników stopowych [% masy].

$$WZ = d^{-1/2};$$

d – szerokość ziarna austenitu wchodzącego w skład kolumny.

W atestach analizowanej partii 112 wytopów staliwa IN-519 nie podano wielkości ziarna austenitu. Informacje dotyczące wielkości ziarna w odlanych rurach katalitycznych są trudno dostępne i nie znaleziono ich w dostępnej literaturze. Wykonano natomiast analizę regresji z uwzględnieniem parametru wielkości ziarna austenitu na 12 różnych wytopach badanych w niniejszej pracy. Jednak ze względu na małą ilość danych przy 7 zmiennych niezależnych, równania regresji wykazały niezadowalającą istotność, chociaż uzyskane współczynniki korelacji były wyższe niż w równaniach (1)–(3) (tabl. 5).

We wszystkich analizowanych postaciach równań regresji ((1)–(9), tabl. 5) właściwości plastyczne A_5 względem struktury rur miały lepsze współczynniki korelacji niż regresje właściwości wytrzymałościowych R_m i $R_{0,2}$ względem struktury. Może to świadczyć o tym, że właściwości plastyczne odśrodkowo odlanych rur ze staliwa IN-519 ściślej są związane ze strukturą rur niż właściwości wytrzymałościowe.

Jak widać ze współczynników równań regresji w tabl. 5, oddziaływanie składników stopowych staliwa IN-519 na R_m rur jest silniejsze niż oddziaływanie na $R_{0,2}$ rur. Wynika to stąd, że składniki roznówzłowe i węgliki umacniają austenit przez blokowanie ruchów dyslokacji, a zdecydowana większość ruchów dyslokacji powstaje dopiero po przekroczeniu granicy plastyczności. Dlatego oddziaływanie składników stopowych staliwa IN-519 na R_m rur jest silniejsze niż oddziaływanie na $R_{0,2}$ odlewów rur.

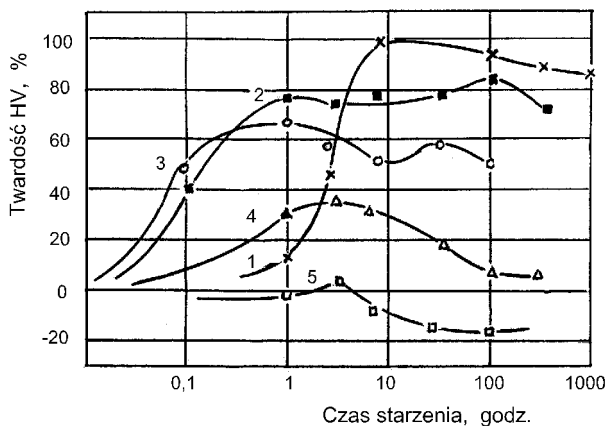
Obliczone z równań regresji wartości właściwości mechanicznych partii rur z atestu hutniczego nr 2614 podano również w tabl. 6. W tablicy tej widać, że rzeczywiste wartości

właściwości mechanicznych tej partii rur ze staliwa IN-519 różniły się od prognozowanych z równań regresji ((1)–(3) w tabl. 5), wyznaczonych dla poprzedniej partii rur (112 wytopów): dla R_m od -40 do $+26$ MPa, średnio o $-10,8$ MPa; dla $R_{0,2}$ od -2 do $+25$ MPa, średnio o $+10,7$ MPa i dla A_5 od $+2,3$ do $-3,2\%$, średnio o $-1,3\%$. Przy średnich wartościach rzeczywistych właściwości mechanicznych tej partii rur: $R_m = 601$ MPa, $R_{0,2} = 331$ MPa i $A_5 = 18,1\%$, różniły się one od oczekiwanych z równań regresji: R_m było mniejsze o $1,71\%$, $R_{0,2}$ było większe o $3,23\%$ i A_5 było mniejsze o $7,18\%$. Warto zwrócić uwagę, że wartości średnie R_m i A_5 tej partii rur były mniejsze, natomiast wartości średnie $R_{0,2}$ były większe od wartości średnich właściwości mechanicznych analizowanej poprzedniej partii rur.

Mimo tych różnic właściwości mechanicznych obu partii rur ze staliwa IN-519, równania regresji wyznaczone dla pierwszej partii rur (112 wytopów) okazały się przydatne do prognozowania właściwości mechanicznych drugiej partii rur (7 wytopów) i pozwoliły obliczyć wartości właściwości mechanicznych drugiej partii rur z podobną dokładnością.

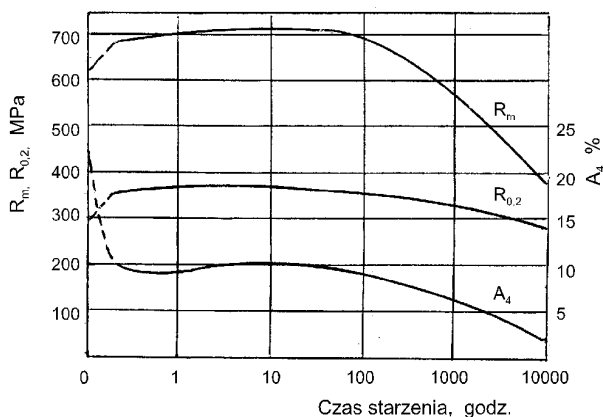
6.2. Ocena właściwości mechanicznych rur katalitycznych po eksploatacji w reformerze metanu

W literaturze można znaleźć tylko nieliczne informacje o zmianie właściwości mechanicznych staliw żarowytrzymałych w czasie pracy pieców przemysłu chemicznego. Więcej natomiast informacji można znaleźć na temat zmian właściwości mechanicznych staliw żarowytrzymałych z temperaturą i czasem starzenia, co jednak nie w pełni oddaje warunki pracy rur katalitycznych. Przykładem takich informacji są wyniki badań przedstawione na rys. 91 i 92. Jak widać na rysunkach, badania te dotyczyły stosunkowo krótkiego czasu starzenia i nie ustalono w nich wyraźnych prawidłowości zmian właściwości mechanicznych (zwłaszcza HV) z czasem starzenia.



Rys. 91. Zmiana twardości HV staliwa 15Cr35Ni zależnie od temperatury i czasu starzenia [32]:
1 – 650°C, 2 – 750°C, 3 – 850°C, 4 – 950°C, 5 – 1050°C

Podobnych badań dla rur katalitycznych ze staliwa IN-519 nie znaleziono w dostępnej literaturze.



Rys. 92. Zmiana właściwości mechanicznych staliwa Manaurite 20 starzonego w temperaturze 950°C zależnie od czasu starzenia [32]

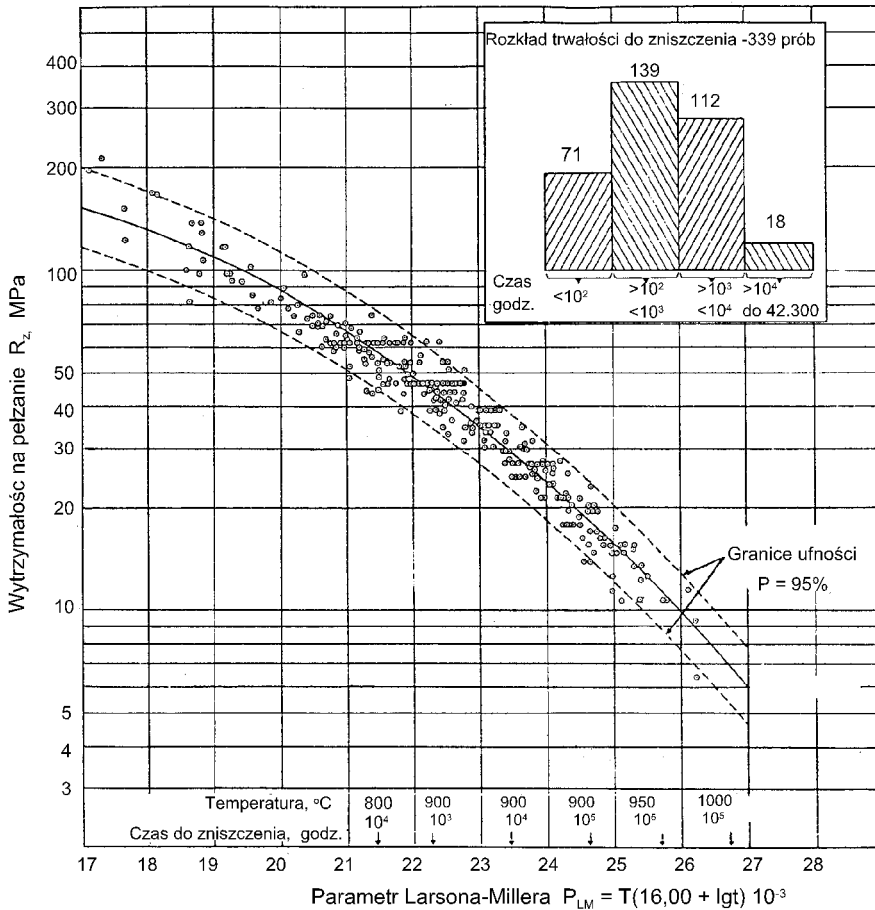
W austenitycznej, dendrytycznej mikrostrukturze odlewów rur ze staliwa IN-519 występują międzycytryczne, eutektyczne węgliki niobu i węgliki chromu. W czasie pracy reformera metanu z bocznym ogrzewaniem temperatura rur waha się w granicach 710–900°C (rys. 4). W tych warunkach w mikrostrukturze rur wydzielają się bardzo drobne, wtórne węgliki niobu. Obecność tych węglików w strukturze staliwa zwiększa wytrzymałość rur na pełzanie, przez utrudnienie przemieszczenia się granic ziaren austenitu i zmniejszenie szybkości aglomeracji porów, które w czasie pracy rur są zarodkowane na granicach między osnową a skoagulowanymi i rozrastającymi się węglnikami. Mimo to postępująca degradacja mikrostruktury rur w miarę zwiększania czasu pracy (koagulacja węglików na granicach ziaren austenitu połączona ze zubożeniem przyległej osnowy w węgiel i chrom, zarodkowanie i aglomeracja porów pełzaniowych, zmiany wywołane niskocyklowym zmęczeniem cieplnym w cyklach rozruchu zimnego pieca) prowadzi do utraty wytrzymałości i plastyczności rur, co kończy się niebezpiecznym pękaniem rur i koniecznością ich wymiany. Zwykle w przyjętych programach eksploatacji rur zakłada się, że powinny one bezawaryjnie pracować przez 100 000 godz.

Przyjmując stopniowy spadek wytrzymałości i plastyczności rur katalitycznych w czasie pracy reformera, powstaje pytanie, czy tę degradację można zmierzyć głównymi parametrami pracy rur, tj. temperaturą T w kelwinach, naprężeniem w rurach σ w MPa i czasem pracy τ w godz., a więc z pominięciem liczby cykli zmęczenia cieplnego rur, które są trudne do ustalenia w dostępnych materiałach eksploatacji pieców. Dla znalezienia odpowiedzi na te pytania podjęto badania.

6.2.1. Opracowanie postaci równań regresji

Analizę regresji przeprowadzono na podstawie wyników badań właściwości mechanicznych eksploatowanych rur katalitycznych ze staliwa IN-519. Do analizy wykorzystano wyniki badań rur zdemontowanych z bezawaryjnie działających reformerów metanu w trzech zakładach chemicznych, przedstawione w pracach [36, 37, 59, 71, 95]. Dane do analizy zestawiono w tabl. 7.

W analizie przyjęto, że właściwości mechaniczne w czasie pracy rur zmieniają się tak, jak wytrzymałość na pełzanie zależnie od czasu do zniszczenia rury. Jak widać na rys. 93, zależność ta jest prawie liniowa przy wykreśleniu jej w układzie logarytmicznym. Stąd do analizy regresji wprowadzono wartości logarytmu czasu eksploatacji rur i wartości logarytmu naprężenia w rurach, natomiast temperaturę eksploatacji rur wprowadzono bezpośrednio w kelwinach. Temperaturę eksploatacji rur określono z rys. 4b odpowiednio do miejsca pobrania próbek z rury.



Rys. 93. Zależność wytrzymałości na pełzanie R_z od parametru Larsona-Millera (P_{LM}) dla odlewów rur ze staliwa IN-519 [33]

Ponieważ temperatura eksploatacji danego odcinka rury była niekiedy różna, a liczba godzin eksploatacji jednakowa, postanowiono obliczyć zredukowany czas eksploatacji τ_z o różnej temperaturze, odpowiadający czasowi eksploatacji przy projektowanej maksymalnej temperaturze pracy rur 1153 K. Do obliczenia zredukowanego czasu eksploatacji τ_z użyto parametru Larsona-Millera (P_{LM}), który dla stopu IN-519 wynosi [33]:

$$P_{LM} = T(16,00 + \lg \tau) 10^{-3} \quad (19)$$

gdzie: T – rzeczywista temperatura pracy rur w kelwinach,
 τ – rzeczywisty czas pracy rur w godzinach.

Stąd zredukowany czas eksploatacji rur τ_z do eksploatacji rur w temperaturze 1153 K wynosił:

$$\lg \tau_z = \frac{T}{1153} (16,0 + \lg \tau) - 16,00 \quad (20)$$

gdzie: T i τ – są rzeczywistymi temperaturą i czasem eksploatacji danego odcinka rury.

Przy wykorzystywaniu wartości τ_z nie trzeba już wprowadzać do analizy regresji wartości temperatury T , co upraszcza równanie regresji. Należy jednak pamiętać, że równania te będą ważne tylko dla określonej maksymalnej temperatury pracy rur 1153 K.

Innym uproszczeniem równań regresji będzie analiza regresji właściwości mechanicznych rur względem parametru Larsona-Millera i logarytmu naprężenia w rurach, ponieważ parametr P_{LM} ujmuje łącznie temperaturę i rzeczywisty czas pracy rur.

Ponieważ badane w pracach [36, 37, 59, 71, 95] rury katalityczne miały różne początkowo właściwości mechaniczne R_m , A_5 , Z , HB , $KCU2$ można było przeprowadzić analizę regresji parametrów pracy rur tylko względem właściwości mechanicznych wyrażonych w procentach wartości początkowej.

Naprężenie w rurach w czasie pracy reformera metanu obliczono z podanego w [36, 37, 59, 71, 95] ciśnienia wewnątrz rur $p = 3,2$ lub $3,4$ MPa, średnicy wewnętrznej rur, $d = 122,6$ mm i grubości ścian rur $g = 16,5$ mm ze wzorów:

— naprężenie obwodowe od ciśnienia wewnątrz rury

$$\sigma_1 = \frac{pd}{2g} \quad [\text{MPa}] \quad (21)$$

— naprężenie promieniowe (ściskające) od ciśnienia wewnątrz rury w połowie grubości ściany rury

$$\sigma_3 = -\frac{p}{2} \quad [\text{MPa}] \quad (22)$$

— naprężenie zredukowane według hipotezy największych naprężeń statycznych

$$\sigma_z = \sigma_1 - \sigma_3 \quad [\text{MPa}] \quad (23)$$

Analizę regresji właściwości mechanicznych R_m , A_5 , Z , HB i $KCU2$ postanowiono przeprowadzić względem iloczynu parametrów eksploatacji rur oraz sumy wpływów poszczególnych parametrów eksploatacji rur. Stąd ostatecznie przyjęto wyznaczenie następujących równań wielokrotnej regresji liniowej:

$$R_m [\%], A_5 [\%], Z [\%], HB [\%], KCU2 [\%] = a + b \cdot \lg \tau_z \cdot \lg \sigma \quad (24)$$

$$R_m [\%], A_5 [\%], Z [\%], HB [\%], KCU2 [\%] = a + b \cdot \lg \tau_z + c \cdot \lg \sigma \quad (25)$$

$$R_m [\%], A_5 [\%], Z [\%], HB [\%], KCU2 [\%] = a + b \cdot P_{LM} \cdot \lg \sigma \quad (26)$$

$$R_m [\%], A_5 [\%], Z [\%], HB [\%], KCU2 [\%] = a + b \cdot P_{LM} + c \cdot \lg \sigma \quad (27)$$

$$R_m [\%], A_5 [\%], Z [\%], HB [\%], KCU2 [\%] = a + b \cdot T \cdot \lg \tau \cdot \lg \sigma \quad (28)$$

$$R_m [\%], A_5 [\%], Z [\%], HB [\%], KCU2 [\%] = a + b \cdot T + c \cdot \lg \tau + d \cdot \lg \sigma \quad (29)$$

Tablica 7

Dane do analizy regresji właściwości mechanicznych i parametrów eksploatacji rur katalitycznych ze staliwa IN-519 [36, 37, 59, 71, 95]

Lp.	Czas pracy, τ [godz.]	$\lg \tau$	Zred. czas pracy τ_z [godz.]	$\lg \tau_z$	Temp. pracy K	P_{LM} [MPa]	R _m		A _g		Z		HB _{2,5/613}		KCU2		P [MPa]	σ_z [MPa]	$\lg \sigma_z$	Lit.
							[MPa]	[%]	[%]	[%%]	[%]	[%%]	[%]	[%%]	[J/cm ²]	[%]				
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21
1	1	0	1	0	293	4,69	607	100	20	100	–	–	202	100	25,8	100	–	1	0	[37]
2	1	0	1	0	293	4,69	665	100	19,8	100	20,8	100	204	100	20,4	100	–	1	0	[36]
3	1	0	1	0	293	4,69	802	100	19,2	100	–	–	–	–	–	–	–	1	0	[59]
4	1	0	1	0	293	4,69	633	100	20	100	–	–	–	–	–	–	–	1	0	[71]
5	1	0	1	0	293	4,69	612	100	21	100	–	–	–	–	–	–	–	1	0	[95]
6	45100	4,654	93	1,968	1000	20,65	625	103	20	100	–	–	149	74	22,3	86	3,2	12,74	1,105	[37]
7	45100	4,654	93	1,968	1000	20,65	562	93	20	100	–	–	146	72	22,3	86	3,2	12,74	1,105	[37]
8	74200	4,87	143	2,155	1000	20,87	676	102	19,2	97	16,7	80	190	93	19,4	95	3,2	12,74	1,105	[36]
9	74200	4,87	143	2,155	1000	20,87	654	98	17,8	90	16,1	77	201	99	19,1	94	3,2	12,74	1,105	[36]
10	45100	4,654	29870	4,475	1143	23,61	415	68	5	25	–	–	183	91	5,1	20	3,2	12,74	1,105	[37]
11	45100	4,654	29870	4,475	1143	23,61	467	77	5	25	–	–	155	77	7,5	29	3,2	12,74	1,105	[37]
12	74200	4,87	48915	4,689	1143	23,85	465	70	2,7	14	2,5	12	222	109	4,7	23	3,2	12,74	1,105	[36]
13	74200	4,87	48915	4,689	1143	23,85	469	71	3,1	16	3,1	15	225	110	4	20	3,2	12,74	1,105	[36]
14	45100	4,654	45100	4,654	1153	23,81	431	71	7,8	39	–	–	143	71	10,8	42	3,2	12,74	1,105	[37]

6.2. Ocena właściwości mechanicznych rur katalitycznych po eksploatacji w reformerze metanu

cd. tabl. 7

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21
15	45100	4,654	45100	4,654	1153	23,81	434	71	8,8	44	-	-	138	68	9,4	36	3,2	12,74	1,105	[37]
16	45100	4,654	45100	4,654	1153	23,81	424	70	7,1	36	-	-	138	68	8,5	33	3,2	12,74	1,105	[37]
17	45100	4,654	45100	4,654	1153	23,81	449	74	7,9	40	-	-	136	67	12	46	3,2	12,74	1,105	[37]
18	74200	4,87	74200	4,87	1153	24,06	358	54	5	25	6,2	30	162	79	6,8	33	3,2	12,74	1,105	[36]
19	74200	4,87	74200	4,87	1153	24,06	352	53	3,8	19	4,2	20	172	84	5,5	27	3,2	12,74	1,105	[36]
20	74200	4,87	74200	4,87	1153	24,06	406	61	6,8	34	8,3	40	157	77	10,9	53	3,2	12,74	1,105	[36]
21	74200	4,87	74200	4,87	1153	24,06	363	55	4,8	24	5,4	26	167	82	6,8	33	3,2	12,74	1,105	[36]
22	50500	4,703	136300	5,135	1177	24,36	486	61	1,3	7	-	-	-	-	-	-	3,4	12,84	1,109	[59]
23	50500	4,703	136300	5,135	1177	24,36	498	62	4,1	21	-	-	-	-	-	-	3,4	12,84	1,109	[59]
24	50500	4,703	136300	5,135	1177	24,36	502	63	1,3	7	-	-	-	-	-	-	3,4	12,84	1,109	[59]
25	67000	4,826	181840	5,26	1177	24,51	546	68	2,5	13	-	-	-	-	-	-	3,4	12,84	1,109	[59]
26	67000	4,826	181840	5,26	1177	24,51	516	64	1,1	6	-	-	-	-	-	-	3,4	12,84	1,109	[59]
27	67000	4,826	181840	5,26	1177	24,51	522	65	2,7	15	-	-	-	-	-	-	3,4	12,84	1,109	[59]
28	55000	4,74	55000	4,74	1153	23,81	414	68	6,6	31	-	-	-	-	-	-	3,2	12,74	1,105	[95]
29	51000	4,707	94834	4,977	1168	24,18	370	58	3,7	18	-	-	-	-	-	-	3,4	12,84	1,109	[71]
30	51000	4,707	94834	4,977	1168	24,18	391	62	3,4	17	-	-	-	-	-	-	3,4	12,84	1,109	[71]
31	51000	4,707	94834	4,977	1168	24,18	379	60	4	20	-	-	-	-	-	-	3,4	12,84	1,109	[71]

Analizę wielokrotnej regresji liniowej właściwości mechanicznych i parametrów eksploatacji rur przeprowadzono metodą najmniejszej sumy kwadratów odchyłek wartości pomiarowych od prostej regresji za pomocą programu komputerowego STATISTICA. Wyznaczono wartości współczynników równań, współczynników korelacji, średnich odchyłek standardowych, testu Fishera i prawdopodobieństwa przypadkowego wyniku oceniającego istotność wyznaczonych regresji.

6.2.2. Wyniki analizy regresji i ich dyskusja

Wyniki analizy wielokrotnej regresji właściwości mechanicznych R_m , A_5 , Z , HB i $KCU2$ względem parametrów eksploatacji rur katalitycznych ze staliwa IN-519 przedstawiono w tabl. 8.

Jak wynika z wartości testów Fishera i prawdopodobieństwa przypadkowego wyniku, większość wyznaczonych regresji okazała się istotna. Dowodzi to, że założenie liniowej degradacji wartości R_m , A_5 , Z , HB i $KCU2$ ze zwiększeniem czasu eksploatacji rur katalitycznych ze staliwa IN-519 jest realne.

Najgorsze korelacje z parametrami pracy wykazała twardość rur $HB_{2,5/613}$. Jedynie w równaniu (29) regresja okazała się istotna, a współczynnik korelacji wyniósł 0,711. Stąd nie można parametru HB przyjąć jako miernika degradacji mikrostruktury rur w ocenie ich stanu technicznego po różnych okresach pracy w reformerze metanu.

Z danych w tabl. 8 widać, że uproszczenia równań regresji przez zastąpienie parametrów eksploatacji T i lgt przez parametr lgt_z lub P_{LM} dało współczynniki korelacji równań regresji względem iloczynu parametrów eksploatacji rur nie gorsze niż równań regresji względem iloczynu parametrów eksploatacji T , lgt i $lg\sigma$ rur. Natomiast w równaniach regresji względem sumy wpływów poszczególnych parametrów eksploatacji rur zastąpienie parametrów T i lgt przez parametr lgt_z lub P_{LM} dało zbliżone, ale nieco gorsze współczynniki korelacji równań regresji. Uproszczenie równań regresji przez zastępowanie parametrów eksploatacji rur T i lgt przez parametr P_{LM} jest wygodne, ponieważ pozwala na graficzne przedstawienie zmian właściwości mechanicznych staliwa w trakcie eksploatacji na wykresach dwuwymiarowych, przy założeniu stałego ciśnienia w rurach.

Z układu współczynników korelacji równań regresji można wnioskować, że właściwości mechaniczne rur lepiej korelują z sumą wpływów poszczególnych parametrów eksploatacji rur niż z wpływem iloczynu parametrów eksploatacji rur. Widać to szczególnie wyraźnie w równaniach regresji zawierających wszystkie trzy parametry eksploatacji rur. Jednak równania regresji względem sumy wpływów poszczególnych parametrów eksploatacji rur tracą sens fizyczny, bo można z nich odczytać, że wzrost naprężenia w rurach zmniejsza degradację właściwości mechanicznych rur, co wydaje się oczywistą nieprawdą. Jest to jednak specyfika metody znajdowania linii regresji według najmniejszej sumy kwadratów odchyłek wartości pomiarowych od linii regresji. Reasumując, w rozpatrywaniu korelacji należy wyznaczyć regresję właściwości mechanicznych rur względem sumy wpływów poszczególnych parametrów eksploatacji rur, a nie względem wpływu iloczynu parametrów eksploatacji rur.

Z danych w tabl. 8 widać, że niezależnie od układu równań regresji, korelacja właściwości plastycznych A_5 , Z , $KCU2$ rur katalitycznych z parametrami ich eksploatacji okazała się lepsza niż korelacja wartości R_m rur. Dowodzi to, że degradacja właściwości plastycznych z czasem eksploatacji rur przebiega bardziej liniowo niż degradacja właściwości wytrzymałościowych.

Tablica 8

Wyniki analizy wielokrotnej regresji własności mechanicznych i parametrów eksploatacji rur katalitycznych ze staliwa IN-519

Lp.	Równanie regresji	Współczynnik korelacji	Średnie odchylenie standardowe	Wartość testu Fishera	Prawdopodobieństwo przypadkowego wyniku [%]	Ocena regresji
1	$R_m[\%] = 124 - 10,9 \cdot \lg \tau_z \cdot \lg \sigma$	0,919	4,81	131,90	0,0000	istotna
2	$A_s[\%] = 151,59 - 23,92 \cdot \lg \tau_z \cdot \lg \sigma$	0,966	6,58	332,20	0,0000	istotna
3	$Z[\%] = 121 - 18,24 \cdot \lg \tau_z \cdot \lg \sigma$	0,926	14,30	36,34	0,0009	istotna
4	$HB[\%] = 85,66 - 0,69 \cdot \lg \tau_z \cdot \lg \sigma$	0,060	13,20	0,059	0,810	nieistotna
5	$KCU2[\%] = 132,6 - 19,11 \cdot \lg \tau_z \cdot \lg \sigma$	0,923	9,87	80,80	0,0000	istotna
6	$R_m[\%] = -291,5 - 12,5 \cdot \lg \tau_z + 377 \cdot \lg \sigma$	0,921	5,68	64,68	0,0000	istotna
7	$A_s[\%] = 1331,3 - 25,6 \cdot \lg \tau_z - 1049 \cdot \lg \sigma$	0,967	7,60	167,50	0,0000	istotna
8	$Z[\%] = -98,7 - 20,1 \cdot \lg \tau_z + 20,2 \cdot \lg \sigma$	0,957	10,80		0,0000	istotna
9	$HB[\%] = 84,6 - 0,76 \cdot \lg \tau_z + 0,91 \cdot \lg \sigma$	0,301	14,50	0,70	0,5090	przypadkowa
10	$KCU2[\%] = 109,3 - 21,11 \cdot \lg \tau_z + 21,0 \cdot \lg \sigma$	0,938	10,81	31,60	0,0009	istotna
11	$R_m[\%] = 310,3 - 9,22 \cdot P_{LM} \cdot \lg \sigma$	0,918	5,65	129,60	0,0000	istotna
12	$A_s[\%] = 559 - 20,1 \cdot P_{LM} \cdot \lg \sigma$	0,967	7,52	346,00	0,0000	istotna
13	$Z[\%] = 453,6 - 15,25 \cdot P_{LM} \cdot \lg \sigma$	0,926	10,87	36,40	0,0009	istotna
14	$HB[\%] = 97,59 - 0,58 \cdot P_{LM} \cdot \lg \sigma$	0,064	14,50	0,05	0,811	nieistotna
15	$KCU2[\%] = 462,1 - 16,26 \cdot P_{LM} \cdot \lg \sigma$	0,923	10,76	81,50	0,0000	istotna
16	$R_m[\%] = 305 - 10,3 \cdot P_{LM} + 8,3 \cdot \lg \sigma$	0,932	5,59	80,20	0,0000	istotna
17	$A_s[\%] = 543 - 22,4 \cdot P_{LM} + 13,9 \cdot \lg \sigma$	0,971	7,69	200,70	0,0000	istotna
18	$Z[\%] = 420 - 17,1 \cdot P_{LM} + 8,06 \cdot \lg \sigma$	0,957	10,87	32,90	0,0005	istotna
19	$HB[\%] = 48 - 0,65 \cdot P_{LM} + 48 \cdot \lg \sigma$	0,303	14,51	0,70	0,5090	przypadkowa
20	$KCU2[\%] = 446 - 17,9 \cdot P_{LM} + 14,05 \cdot \lg \sigma$	0,938	10,76	32,08	0,0000	istotna
21	$R_m[\%] = 297,2 - 0,03 \cdot T \cdot \lg \tau \cdot \lg \sigma$	0,913	5,80	120,30	0,0000	istotna
22	$A_s[\%] = 521,8 - 0,082 \cdot T \cdot \lg \tau \cdot \lg \sigma$	0,950	9,25	221,00	0,0000	istotna
23	$Z[\%] = 435,4 - 0,066 \cdot T \cdot \lg \tau \cdot \lg \sigma$	0,926	10,86	36,56	0,0009	istotna
24	$HB[\%] = 55,82 - 0,005 \cdot T \cdot \lg \tau \cdot \lg \sigma$	0,123	14,43	0,21	0,64	przypadkowa
25	$KCU2[\%] = 410,9 - 0,062 \cdot T \cdot \lg \tau \cdot \lg \sigma$	0,865	14,08	41,90	0,0001	istotna
26	$R_m[\%] = 410 - 0,21 \cdot T - 25,8 \cdot \lg \tau + 22,9 \cdot \lg \sigma$	0,936	5,56	54,50	0,0000	istotna
27	$A_s[\%] = 728 - 0,46 \cdot T - 43,9 \cdot \lg \tau + 38,1 \cdot \lg \sigma$	0,972	7,70	133,50	0,0000	istotna
28	$Z[\%] = 204,80 - 0,36 \cdot T + 27,48 \cdot \lg \tau + 87,50 \cdot \lg \sigma$	0,957	11,90	18,33	0,0000	istotna
29	$HB[\%] = -198 - 0,02 \cdot T + 83,9 \cdot \lg \tau - 80,8 \cdot \lg \sigma$	0,711	11,00	4,44	0,02	istotna
30	$KCU2[\%] = 468 - 0,37 \cdot T + 0,0 \cdot \lg \tau - 3,31 \cdot \lg \sigma$	0,941	10,45	33,70	0,0000	istotna

Wyniki badań rur katalitycznych ze staliwa IN-519 wycofanych

Ozn.	Czas pracy τ [godz.]	$\lg \tau$	Zred. czas pracy τ_z [godz.]	$\lg \tau_z$	Temp. pracy [K]	P_{LM}	R_m			A_5		
							[MPa]	[%]	obl. z równ. (27)	[%]	[%%]	obl. z równ. (27)
24-0	1	0	1	0	293	4,69	575	100	-	17	100	-
24-1	24000	4,423	24000	4,423	1153	23,55	504	88	72	4,6	27	32
24-2	24000	4,423	4710	3,673	1113	22,73	510	89	81	6,3	37	50
24-3	24000	4,423	24000	4,423	1153	23,55	512	89	72	6,9	41	32
30-0	1	0	1	0	293	4,69	625	100	-	16,4	100	-
30-1	30000	4,531	30000	4,531	1153	23,67	500	80	71	4,9	30	29
30-2	30000	4,531	30000	4,531	1153	23,67	490	78	71	5,6	34	29
30-3	30000	4,531	30000	4,531	1153	23,67	514	82	71	4,9	30	29
44-0	1	0	1	0	293	4,69	608	100	-	17	100	-
44-1	44000	4,653	1625	3,210	1073	22,16	461	76	86	6,4	38	62
44-2	44000	4,653	44000	4,653	1153	23,81	404	66	69	2,7	16	25
72-0	1	0	1	0	293	4,69	533	100	-	15,7	100	-
72	72000	4,869	2570	3,410	1073	22,39	433	81	84	8,4	54	57
72-1	72000	4,869	72000	4,869	1153	24,06	322	60	66	1,4	9	20
72-2	72000	4,869	72000	4,869	1153	24,06	380	71	66	1,8	11	20
95-0	1	0	1	0	293	4,69	525	100	-	12,8	100	-
95-1	95000	4,977	3320	3,521	1073	22,5	425	81	82	6,4	53	54
95-2	95000	4,977	95000	4,977	1153	24,18	373	71	65	1,5	12	17
95-3	95000	4,977	95000	4,977	1153	24,18	343	65	65	1,5	12	17
102-0	1	0	1	0	293	4,69	610	100	-	18,5	100	-
102-1	102000	5,011	3560	3,551	1073	22,54	565	93	82	5,6	30	53
102-2	102000	5,011	102000	5,011	1153	24,23	372	61	65	2,2	12	16
102-3	102000	5,011	102000	5,011	1153	24,23	307	50	65	2,0	11	16

6.2.3. Weryfikacja doświadczalna równań regresji

Dla sprawdzenia słuszności wyznaczonych równań wielokrotnej regresji liniowej właściwości mechanicznych i parametrów eksploatacji rur przeprowadzono badania właściwości mechanicznych staliwa IN-519 pobranego z sześciu rur katalitycznych wymontowanych z reformera metanu eksploatowanego w Zakładach Chemicznych POLICE. Rury pracowały przy maksymalnej temperaturze 880°C przy ciśnieniu wewnątrz rury 3,2 MPa. Rury oznaczone jako „24”, „30”, „44”, „72”, „95” i „102” przepracowały odpowiednio: 24 000, 30 000, 44 000, 72 000, 95 000 i 102 000 godz. (tabl. 4.) Z każdej z rur pobrano po jednym odcinku do badań z górnej części, przy wlocie substratów, gdzie temperatura pracy jest na tyle niska (540°C), że struktura i właściwości mechaniczne nie ulegają degradacji

Tablica 9

z pracy w reformerze metanu Z.Ch. POLICE, (wartości średnie)

Z			HB _{2,5/187}			KCU2			P	σ_z	$\lg\sigma_z$
[%]	[%%]	obl. z równ. (27)	HB	[%]	obl. z równ. (27)	[J/cm ²]	[%]	obl. z równ. (27)	[MPa]	MPa	
15,8	100	–	165	100	–	21,8	100	–	–	1	0
3,9	25	27	208	126	85	6	28	41	3,2	12,74	1,105
7,4	47	41	177	107	86	9,3	43	55	3,2	12,74	1,105
7,7	49	27	208	126	85	6,9	32	41	3,2	12,74	1,105
14,6	100	–	172	100	–	16,2	100	–	–	1	0
3,9	27	25	265	154	85	4,8	30	38	3,2	12,74	1,105
3,5	24	25	232	135	85	4,7	23	38	3,2	12,74	1,105
3,9	27	25	257	149	85	5,7	38	38	3,2	12,74	1,105
16	100		169	100		18,5	100			1	0
7,6	48	50	178	105	86	12,5	68	67	3,2	12,74	1,105
6,2	39	22	168	99	85	6	32	38	3,2	12,74	1,105
14	100		187	100		19,4	100			1	0
6,4	46	46	187	100	86	8,8	45	67	3,2	12,74	1,105
4,6	33	18	189	101	85	4	21	38	3,2	12,74	1,105
4,0	29	18	219	117	85	3,8	20	38	3,2	12,74	1,105
13,4	100		172	100		19,5	100			1	0
5,1	38	44	172	100	86	17,5	90	67	3,2	12,74	1,105
3,5	26	15	203	118	85	2,9	15	38	3,2	12,74	1,105
4,0	30	15	181	105	85	2,7	14	38	3,2	12,74	1,105
18,0	100		172	100		22,5	100				
6,5	36	43	236	137	86	6,6	29	67	3,2	12,74	1,105
5,9	33	15	188	109	85	4,0	18	38	3,2	12,74	1,105
4,0	22	15	195	110	85	3,8	17	38	3,2	12,74	1,105

i nie odbiegają od właściwości rur nowych. Dla tych odcinków przyjęto teoretycznie czas pracy 1 godz. i temperaturę pracy 20°C. Pozostałe odcinki rur do badań pobrano w odległości od 1 do 10 m od kołnierza rury. Temperaturę pracy odcinków pobranych z górnej części rur (1–4 m od kołnierza) oszacowano z wykresu na rys. 4b. Temperatura pracy odcinków pobranych w odległości większej niż 4 metry od kołnierza była ustabilizowana na poziomie 1153 K.

Właściwości mechaniczne rur wyznaczono w statycznych próbach rozciągania, próbach udarowości oraz badaniach twardości. Wszystkie badania wykonano w temperaturze otoczenia, tj. 293 K. Próby statyczne rozciągania wykonano na próbkach płaskich z główkami wg PN-EN 10002:1998 wyciętych w taki sposób, by obejmowały całą grubość ścianki badanej rury. Zaletą tak pobranych próbek jest to, że wyniki próby odzwierciedlają wszystkie rodzaje degradacji zachodzące w materiale rury, tj. nawęglanie od strony we-

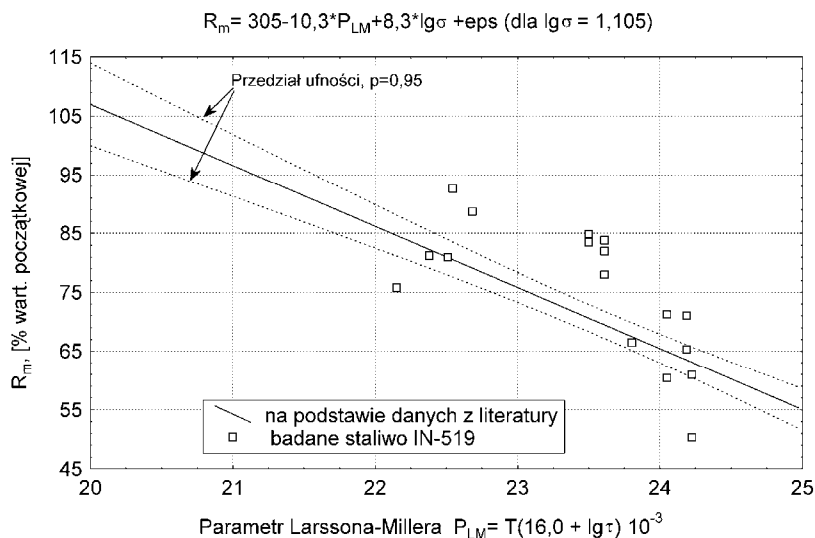
wewnętrznej, utlenianie, pełzanie oraz przemiany w strukturze. W próbkach o przekroju kołowym, najczęściej pobieranych do badań, usuwane są warstwy materiału z 1/4 grubości ściany rury od strony wewnętrznej i zewnętrznej, tam gdzie mogą kumulować się największe uszkodzenia. Próbki te odzwierciedlają zatem najczęściej tylko degradację struktury występującą w środkowym obszarze grubości ściany rury.

Próbki do prób udarności z karbem U2 wg PN-EN 10045-1:1994 pobrano ze środka grubości ściany rury, a karb nacięto wzdłuż promienia rury. Badania twardości $HB_{2,5/187}$ wykonano na przekrojach poprzecznych rur wg PN-91/H-01350.

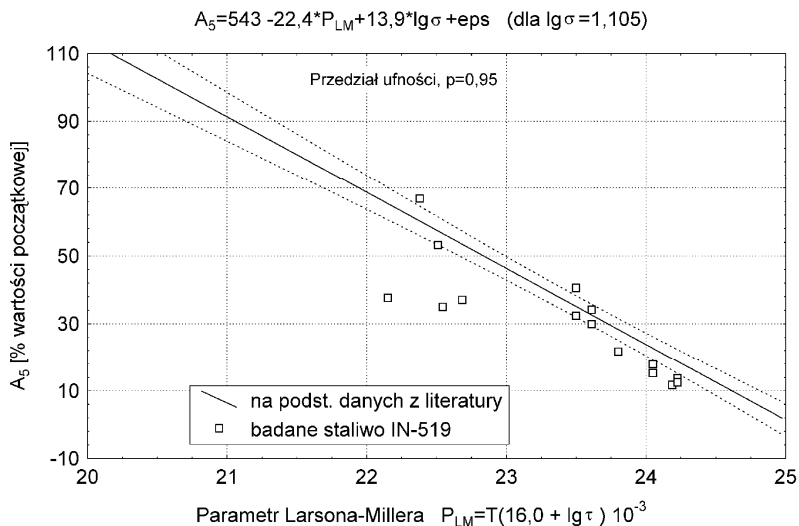
Dane o parametrach pracy badanych odcinków rur i wyniki badań właściwości mechanicznych zestawiono w tabl. 9.

Z tabl. 9 wynika, że rzeczywiste spadki wartości R_m , A_5 , Z , HB i $KCU2$ różniły się od spadków obliczonych z równań regresji (27): dla R_m od -15 do $+13\%$, średnio o $+2,5\%$; dla A_5 od -24 do $+10\%$, średnio o $-4,0\%$; dla Z od -9 do $+17\%$, średnio o $+8,8\%$; dla HB od $+14$ do $+69\%$, średnio o $+32,0\%$ i dla $KCU2$ od -29 do $+31\%$, średnio o $-8,5\%$. Dowodzi to, że – z wyjątkiem twardości HB – spadki wartości R_m , A_5 , Z i $KCU2$ obliczone z równań regresji (27) są dobrymi miernikami degradacji mikrostruktury rur katalitycznych ze staliwa IN-519.

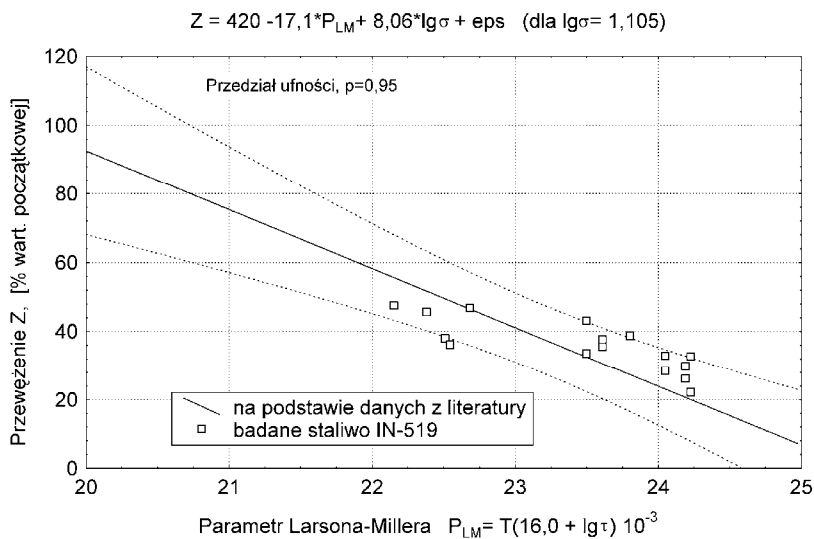
Na rysunkach 94–98 pokazano, które z tych właściwości najlepiej odzwierciedlają degradację mikrostruktury staliwa IN-519. Wykresy przedstawiają rozrzut pomierzonych wartości R_m , A_5 , Z , HB i $KCU2$ od prostych regresji wyliczonych na podstawie danych z literatury [36, 37, 59, 71, 95]. Proste regresji wg wzoru (27) przedstawiono dla stałego ciśnienia wewnątrz rur, równego $3,2$ MPa.



Rys. 94. Porównanie zmian właściwości R_m , odśrodkowo odlanych rur ze staliwa IN-519 zależnie od temperatury i czasu pracy rur w reformerze metanu dla stałego ciśnienia $P = 3,2$ MPa. Prosta regresji obliczona na podstawie danych z literatury. Punktami zaznaczono wyniki badań własnych



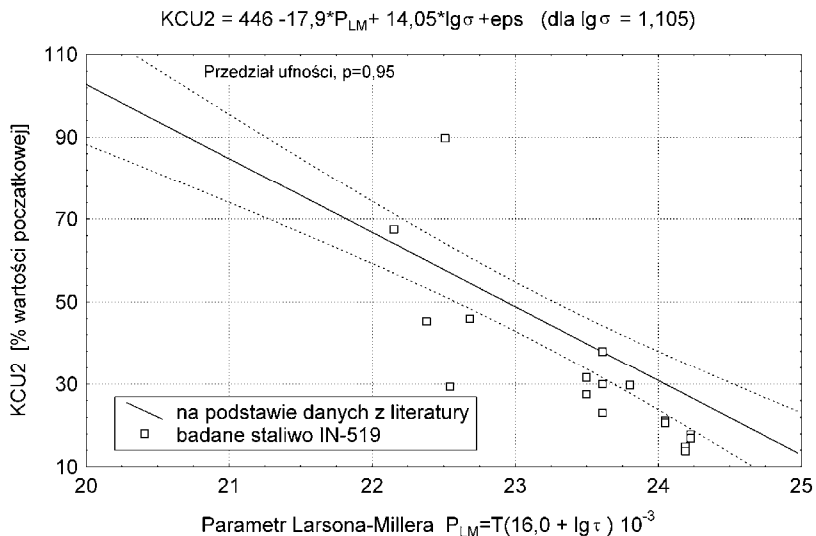
Rys. 95. Porównanie zmian właściwości A_5 odśrodkowo odlanych rur ze staliwo IN-519 zależnie od temperatury i czasu pracy rur w reformerze metanu dla stałego ciśnienia $P = 3,2$ MPa. Prosta regresji obliczona na podstawie danych z literatury. Punktami zaznaczono wyniki badań własnych



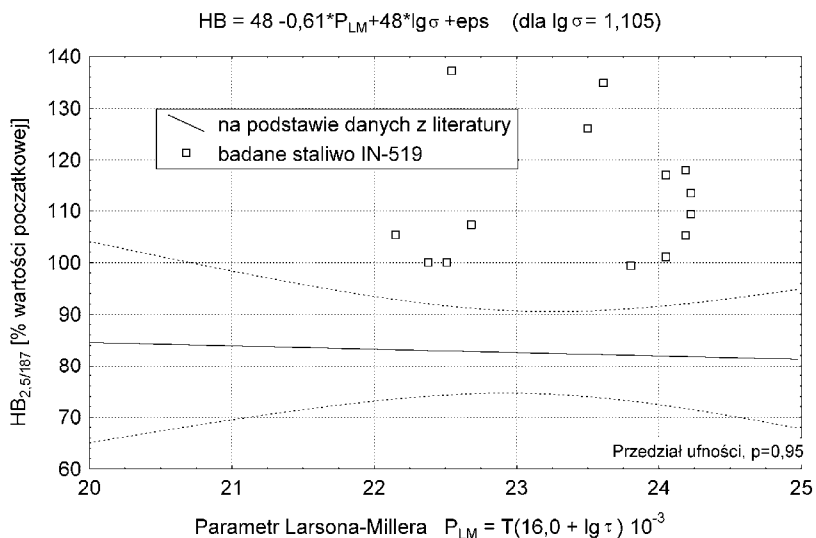
Rys. 96. Porównanie zmian właściwości Z odśrodkowo odlanych rur ze staliwo IN-519 zależnie od temperatury i czasu pracy rur w reformerze metanu dla stałego ciśnienia $P = 3,2$ MPa. Prosta regresji obliczona na podstawie danych z literatury. Punktami zaznaczono wyniki badań własnych

Jak widać z rys. 94–98, najlepsze dopasowanie wyznaczonych wartości właściwości mechanicznych staliwo IN-519 do prostych regresji uzyskanych na podstawie danych z literatury wykazują wydłużenie A_5 i przewężenie Z . Rozrzut wartości R_m i $KCU2$ dla

zbliżonych parametrów P_{LM} okazał się dość duży, co może niejednoznacznie wskazywać na stopień degradacji struktury staliwa.



Rys. 97. Porównanie zmian udarności KCU2 odśrodkowo odlanych rur ze staliwa IN-519 zależnie od temperatury i czasu pracy rur w reformerze metanu dla stałego ciśnienia $P = 3,2$ MPa. Prosta regresji obliczona na podstawie danych z literatury. Punktami zaznaczono wyniki badań własnych



Rys. 98. Porównanie zmian twardości $HB_{2,5/187}$ odśrodkowo odlanych rur ze staliwa IN-519 zależnie od temperatury i czasu pracy rur w reformerze metanu dla stałego ciśnienia $P = 3,2$ MPa. Prosta regresji obliczona na podstawie danych z literatury. Punktami zaznaczono wyniki badań własnych

Wyniki prób twardości HB praktycznie nie są przydatne do oceny stopnia degradacji staliwa po eksploatacji. Wzrost twardości, powstający na skutek procesów wydzielania i koagulacji węglików w strukturze staliwa, nie jest równomierny. Duży rozrzut wyników można także przypisać wydzielaniu fazy σ . Stwierdzono, że w próbkach, w których ta faza występuje, wzrost twardości stopu w stosunku do stanu wyjściowego jest dużo większy.

Przyjęcie przewężenia próbek (Z) po statycznej próbie rozciągania jako miernika degradacji struktury staliwa IN-519 jest dość ryzykowne. Przy ocenie przewężenia może występować duży błąd pomiaru ze względu na małe odkształcenie plastyczne w strefie przelomu oraz zaokrąglenie naturalnych powierzchni wewnętrznej i zewnętrznej wycinka rury. Podobnie przyjęcie wyników prób udarowości KCU2 za miernik degradacji struktury staliwa wydaje się niekorzystne ze względu na to, że standardowa próbka udarowościowa o przekroju 10×10 mm obejmuje zazwyczaj tylko część przekroju ściany rury, a przez to nie są uwzględnione wszystkie czynniki wpływające na właściwości mechaniczne rury po eksploatacji. Ponadto należy się liczyć z dużym błędem pomiaru ze względu na niską udarowość staliwa.

Biorąc pod uwagę otrzymane współczynniki korelacji otrzymane z równań (27) dla poszczególnych właściwości mechanicznych oraz rozrzut wartości pomierzonych w stosunku do wyliczonych prostych regresji, można uznać, że wartości wydłużenia A_5 , uzyskane w statycznych próbach rozciągania, najlepiej opisują degradację mikrostruktury staliwa IN-519.

Przyjmując wydłużenie A_5 jako miernik stopnia degradacji materiału rur trzeba określić jego najmniejszą, dopuszczalną wartość. Można przyjąć, że wartość graniczna A_5 odpowiadać będzie plastyczności materiału rur w III stadium pełzania, po pojawieniu się w strukturze ukierunkowanych porów pełzaniowych łączących się w mikropęknięcia. Przeprowadzone badania metalograficzne ujawniły taką strukturę w próbkach pobranych z rury po 95 000 godz. eksploatacji w reformerze metanu. Właściwości plastyczne materiału tej rury okazały się niższe w stosunku do pozostałych badanych rur, gdzie nie stwierdzono obecności mikropęknięć. Z tabeli 9 widać, że pomierzone wydłużenia A_5 dla próbek „95” zbliżone są do 10% wartości początkowej. Stąd można przyjąć, że minimalna wartość A_5 , którą można przyjąć jeszcze za dopuszczalną, wynosi 10% wartości początkowej dla danej rury.

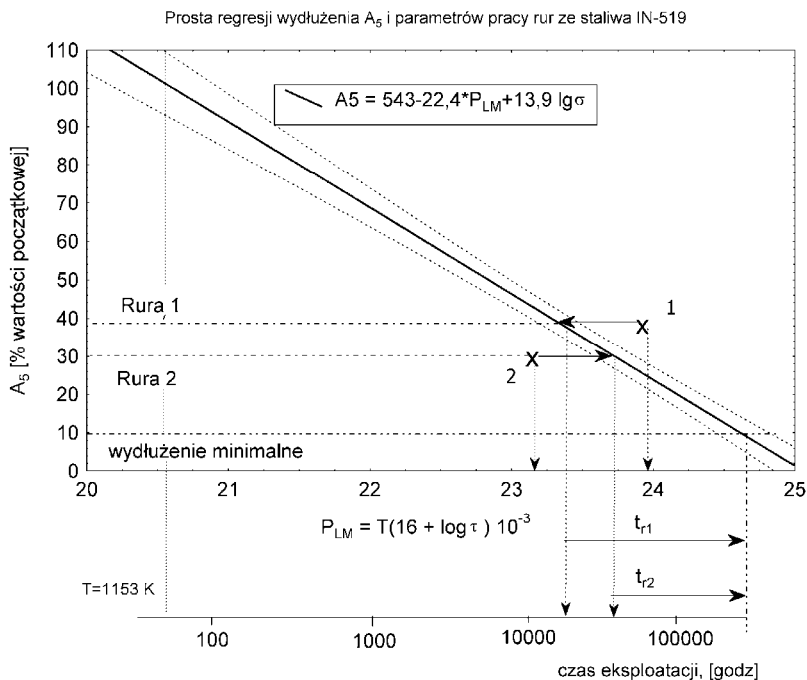
6.2.4. Opracowanie metody wyznaczania zapasu trwałości rur katalitycznych

Na rys. 99 przedstawiono graficznie proponowaną metodę oceny stopnia degradacji rur katalitycznych po eksploatacji w reformerze metanu i określania zapasu ich trwałości na przykładzie rur wykonanych ze staliwa IN-519.

Warunkiem koniecznym stosowania tej metody jest znajomość równania regresji wydłużenia A_5 , w zależności od parametrów pracy rur katalitycznych dla danego gatunku staliwa. „Wzorcowa” prosta regresji powinna być określona wg równania (27) na możliwie dużej ilości próbek pobranych z rur w prawidłowo pracujących reformerach metanu. Prosta ta obrazuje średnie zmiany wartości A_5 rur w trakcie pracy pieca.

Użytkownik nanosi otrzymane w statycznych próbach rozciągania wartości wydłużenia A_5 na wykres $A_5[\%] = f(P_{LM})$ i sprawdza, czy wartości te znajdują się w przedziale ufności prostej regresji. Na rys. 99 zaznaczono przykładowo wyniki badań dwóch rur, eksploatowanych w różnych warunkach, z których pierwsza wykazała ok. 40% wartości początkowej wydłużenia A_5 , a druga ok. 30%. Jeżeli wartość pomierzona znajduje się poniżej prostej regresji (rura 2) lub powyżej (rura 1), oznacza to, że parametry pracy pieca odbiegały od zało-

zonych i degradacja struktury uległa przyspieszeniu lub przebiegała wolniej. Rzutując naniezione wartości (punkty 1 i 2, rys. 99) na prostą wzorcową $A_5[\%] = f(P_{LM})$, a następnie rzutując otrzymaną wartość na oś czasu eksploatacji, można odczytać pozostający czas bezpiecznej eksploatacji rur (t_{r1} i t_{r2} na rys. 99) w danych warunkach.



Rys. 99. Schemat metody określania zapasu trwałości rur katalitycznych ze staliwa IN-519 (dla stałego ciśnienia pracy $P = 3,2 \text{ MPa}$). Rura 1 – eksploatowana przy zaniżonych parametrach pracy. Rura 2 – eksploatowana w zawiżonych parametrach pracy

Proponowana metoda umożliwi ocenę stanu technicznego rur katalitycznych przez cały okres eksploatacji w reformerze metanu, zwłaszcza zanim jeszcze wystąpią uszkodzenia pełzaniowe w postaci mikro- lub makro pęknięć materiału. Zaletą metody jest możliwość odróżniania rur o małym lub dużym stopniu wyeksploatowania w okresie odpowiadającym II stadium pełzania. Dotychczas stosowane metody nie pozwalają na taką ocenę, a ich przydatność rozpoczyna się w momencie pojawienia się porów pełzaniowych i nieciągłości w strukturze.

Sukcesywne badania właściwości mechanicznych rur prowadzone w trakcie odstawień instalacji pozwolą na śledzenie postępu niszczenia materiału rur i przewidywanie zapasu ich trwałości. Określenie zapasu trwałości umożliwi bezpieczną i ekonomiczną eksploatację instalacji oraz planowy zakup i wymianę rur w reformerze.

Ważną zaletą oceny stanu materiału rur katalitycznych, przeprowadzanej według zaproponowanej metody, jest odzwierciedlenie działania wszystkich mechanizmów degradacji: pełzania, przemian strukturalnych, utleniania i nawęglania, a także niskocyklicznego zmęczenia cieplnego wywołanego cyklem pracy.

Opracowana metoda oceny stanu technicznego rur katalitycznych opiera się na badaniach rur sukcesywnie wycofywanych z eksploatacji danego reformera metanu. Podstawową przyczyną przedwczesnego wycofywania rur z eksploatacji jest nierównomierne rozłożenie odkształceń na obwodzie rury i powstanie wyboczenia. Rzadziej spotykane są przypadki wymiany rur w wyniku ujawnienia większej wady materiałowej, np. braku przetopu w spoinie. Wycofywane z tych powodów rury katalityczne reprezentują stan pozostałych rur w piecu, ponieważ degradacja ich mikrostruktury pozostaje odpowiednia do parametrów dotychczasowej eksploatacji. Rury, w których nastąpiło przegrzanie wskutek zaburzenia przepływu mieszanki gazowej lub złego uregulowania palników, nie mogą być użyte w proponowanej metodzie.

Obok zalet opracowana metoda oceny stanu rur katalitycznych obarczona jest pewnymi wadami. Są to: ocenianie stanu wszystkich rur reformera metanu na podstawie wyników badań jednej rury oraz opieranie się na wynikach badań niszczących.

Praktyka dowodzi, iż rury katalityczne montowane w danym reformerze metanu zazwyczaj pochodzą od jednego producenta i zostały wytworzone w niemal identycznych warunkach. Np. użytkowane w Z.Ch. POLICE rury katalityczne wykonane zostały z 112 wytopów tego samego staliwa IN-519, odlane w jednej odlewni, tą samą metodą, przy tej samej prędkości chłodzenia odlewów. Ich właściwości mechaniczne różnią się (według atestu hutniczego) zależnie od tolerancji zawartości składników stopowych staliwa w poszczególnych wytopach. Z parametrami dotychczasowej eksploatacji w opracowanej metodzie związany jest tylko procent zmniejszenia się wyjściowych właściwości mechanicznych rur, a ten nie może znacznie się różnić ze względu na te same parametry eksploatacyjne. Pozwala to uznać, że znaczenie pierwszej wymienionej wady w opracowanej metodzie oceny stanu technicznego rur nie powinno być duże.

Opieranie się na wynikach badań niszczących powoduje, że nie można proponowanej metody stosować do bieżącej kontroli stanu rur katalitycznych, gdy aktualnie nie ma rury wycofanej z eksploatacji. Wada ta dotyczy przede wszystkim końcowego okresu eksploatacji rur, w którym kontrola powinna być częsta. Jednak na dzień dzisiejszy nie ma idealnej metody oceny stanu technicznego rur katalitycznych w eksploatacji reformerów metanu.

Rozdział 7

WNIOSKI

Przeprowadzone studia literaturowe i badania własne dowiodły słuszności postawionej tezy pracy. Jednoznacznie wskazano na główne przyczyny degradacji rur katalitycznych eksploatowanych w reformerze metanu, co stanowi istotny czynnik poznawczy pracy. Aspekt poznawczo-uitylarny pracy związany jest ze znalezieniem wiarygodnego miernika uogólnionej degradacji struktury rur katalitycznych. Praktyczne zastosowanie zaproponowanego miernika w diagnostyce rur katalitycznych ze staliw chromowo-niklowych szeroko stosowanych w zakładach chemicznych w Polsce pozwoli na ocenę aktualnego stanu technicznego rur i podjęcie we właściwym czasie decyzji o ich wymianie.

Wyniki badań własnych i analiz uzasadniają następujące wnioski dotyczące eksploatacji w reformerach metanu odśrodkowo odlewanych rur katalitycznych ze staliwa IN-519:

1. Doświadczalnie udokumentowano, że przy prawidłowej eksploatacji reformera w warunkach założeń projektowych główną przyczyną degradacji rur katalitycznych jest wysokotemperaturowe pełzanie staliwa. Obecność mikroporów w strukturze staliwa potwierdzona badaniami metalograficznymi jednoznacznie wskazuje, że niszczenie rur odbywa się przez inicjację porów i ich rozprzestrzenianie się w wyniku działania naprężeń w rurach w czasie ich eksploatacji.

2. Substraty i produkty konwersji praktycznie nie reagują ze ścianami rur w przypadku prawidłowej eksploatacji reformera. Wszelkie oznaki utleniania lub nawęglania od wewnętrznych powierzchni rur są skutkiem zaburzenia procesu konwersji, słabo działającego katalizatora lub niezrównoważonego bilansu cieplnego reakcji konwersji.

3. Zmiany mikrostruktury rur, polegające głównie na procesach wydzielania węglików, koagulacji ich cząstek na granicach ziaren i w przestrzeniach międzycytrycznych, tworzeniu ciągłej siatki węglików na granicach ziaren austenitu, wydzielaniu się i koagulacji fazy σ , wzroście sumy wydzieleni węglików i faz międzymetalicznych przebiegają nierównomiernie i niemonotonicznie z czasem pracy reformera metanu. Stan mikrostruktury nie może służyć jako wystarczająco dokładny miernik trwałości rur katalitycznych.

4. Analizy wielokrotnej regresji właściwości mechanicznych i struktury rur w stanie dostawy wykazały najlepszą korelację właściwości mechanicznych rur z zawartością w procentach masy poszczególnych składników stopowych, niezależnie od tego, czy tworzą one węgliki, czy pozostają rozpuszczone w austenicie. Wyodrębnienie składników tworzących roztwór różnowęzłowy i węglikotwórczych, jak też przypisanie składnikom różnowęzłowym wskaźnika zaburzenia przez nie sieci krystalicznej austenitu, dało równania regresji o gorszych współczynnikach korelacji.

5. Najlepszą korelację zmian właściwości mechanicznych rur w trakcie eksploatacji reformera metanu uzyskano względem sumy parametrów pracy rur: temperatury T w Kelwinach, logarytmu czasu pracy rur τ w godzinach i logarytmu naprężenia rur σ w MPa. Uproszczenie równań regresji przez zastąpienie parametrów T i $\lg \tau$ przez parametr Larsona-Millera (P_{LM}) dało zbliżone współczynniki korelacji równań regresji i może być stosowane do opisu zmian właściwości mechanicznych rur zachodzących w czasie ich eksploatacji.

6. Spośród właściwości mechanicznych rur, wyznaczonych w temperaturze pokojowej, najlepszą korelację z parametrami dotychczasowej eksploatacji wykazało wydłużenie A_5 .

7. Opracowana metoda wyznaczania aktualnego zapasu trwałości rur katalitycznych oparta na pomiarze i analizie wartości wydłużenia A_5 materiału eksploatowanych rur może być praktycznie stosowana w zakładach chemicznych użytkujących reformery metanu. Zaletą metody jest ujęcie oddziaływania wszystkich mechanizmów degradacji materiału rur: pełzania, przemian strukturalnych, utleniania i nawęglania, a także niskocyklicznego zmęczenia cieplnego wywołanego cyklem pracy.

BIBLIOGRAFIA

- [1] ASM Handbook. Failure analysis and prevention. Vol. 11, October 1995, pp. 290–293.
- [2] Avery R.E.: Welding and fabricating nickel-containing stainless steels and nickel-base alloys. In Materials Engineering Workshop. Proceedings. NIDI Reference Book, No 11001. 2nd ed. 1994, pp. 39–49.
- [3] Barcik J.: Rozwój stali stopowych na rury pieców reformerów parowych i pieców etylenowych. Mat. Sympozjum „Nowoczesne materiały na rury katalityczne dla przemysłu chemicznego”. Gdańsk: Pol. Gdańska 8.06.2000, s. 3–11.
- [4] Barcik J.: Stopy na rury pirolityczne. Katowice: Uniwersytet Śląski 1995.
- [5] Barcik J.: The process of σ -phase solution in 25 pct Cr– 20 pct Ni austenitic steels. Metallurgical Transactions A. Vol. 18A, July 1987, pp. 1171–1177.
- [6] Barcik J.: Procesy wydzielania fazy sigma w chromowo-niklowych stalach austenitycznych. Katowice: Praca naukowa Uniwersytetu Śląskiego nr 340, 1979.
- [7] Bojarski Z. i in.: Problemy eksploatacyjne rur katalitycznych reformingu parowego. Katowice: Praca Naukowa Uniwersytetu Śląskiego nr 266, 1978.
- [8] Bojarski Z., Barcik J., Bogdańska-Skuza K.: Struktura staliwa H25N20Nb stosowanego na rury piecowe do rozkładu gazu ziemnego. Hutnik 1977, nr 7–8, s. 331–339.
- [9] Bojarski Z., Barcik J., Wala A.: Przyczyny niszczenia rur pirolitycznych. Ochrona Przed Korozją, 1983, nr 4, s. 86–90.
- [10] Buglacki H., Krzysztofowicz K.: Zależność składu chemicznego, mikrostruktury i właściwości mechanicznych staliwa IN–519. Zeszyty Naukowe AWM 1997, R.38, nr 1, s. 75–88.
- [11] Christensen P.V.: Design and operation of large capacity ammonia plants. 4th Conference for Development and Integration of Petrochemical Industries in the Arab States. Bahrain, 7–8 May 2001, pp. 2–10.
- [12] Ciba J., Trojanowska J., Zolotajkin M.: Mała encyklopedia pierwiastków. Warszawa: WNT 1996.
- [13] Czyska-Filemonowicz A. i in.: Analiza zmian strukturalnych staliwa HK–40 wywołanych eksploatacją rur w instalacji do parowego reformingu metanu. Hutnik 1981, nr 11–12, s. 469–475.
- [14] Czyżowicz S., Miliński P.: Przyczyny awarii rurociągu gazu syntezowego. Prace IMŻ 1993, nr 1–2, s. 31–42.
- [15] Dybkraer I., Madsen S.W.: Advanced reforming technologies for hydrogen production. Hydrocarbon Engineering 1998, Vol. 5, No. 1, pp. 56–65.
- [16] Ecob R.C. et al.: The formation of G-phase in 20/25Nb stainless steel ARG fuel cladding alloy and its effect on creep properties. Journal of Materials Science 1987, Vol. 22, No. 8, pp. 2867–2880.
- [17] Elliot P.: Practical guide to high-temperature alloys. Nickel Development Institute Technical Series, No. 10056, 1992.
- [18] Estruch B., Lyth C.: Materials technology in steam reforming processes. London: Pergamon Press 1966, pp. 29.
- [19] Gladman T., Dulieu D., McIvor I.D.: Structure-property relationship in high-strength microalloyed steels. Microalloying 75. Ed. M.Korchynsky. New York: Union Carbide Cor. 1977.
- [20] Greenwood G.W.: Life prediction and residual life assessment. Research and Development of High Temperature Materials for Industry. Ed. E. Bullock. London–New York: Elsevier Applied Science 1989, pp. 553–565.
- [21] Günther T., Gramberg U.: Unterschneidliches Aufklungverhalten von Schleudergussrohren aus G–X40NiCr 3525 (W. Nr 14857) in einem Cracker zur Äthylenherstellung. Werkstoffe u. Korrosion 1977, B.28, H.10, ss. 667–671.

- [22] Harrison J.M. et al.: The gaseous carburisation of austenitic steels. *Werkstoffe u. Korrosion* 1979, B.30, H.10, ss. 785–794.
- [23] Hasegawa K.: Repair welding and metallurgy of HP–modified alloy after long term operation. *Conf. Proc. METAL 2001*. Ostrava, 15–17 May 2001, Czech Republic. TANGER, s.r.o. 2001, pp. 60.
- [24] Heat-resistant alloys for hydrocarbon processing. Manoir Industries S.A. Paris. Juillet 1998.
- [25] Heinrich H.: Untersuchung zur Kriechporenbildung an fehlerhaft wärmebehandeltem X20CrMoV 12 1. *VGB Kraftwerkstechnik* 1993, B. 73, H.1, ss. 67–69.
- [26] Hendrix D.E.: Cast tube alloy performance in an ethylene pyrolysis test heater. *Materials Performance*, June 1999, pp. 66–71.
- [27] Herda W., Swales G.L.: Nickellegierte Werkstoffe in Chemieofenbau. *Werkstoffe u. Korrosion* 1971, B. 22, H.9, ss. 759–767.
- [28] Herda W.R., Maylor J.B.: Die wirtschaftliche Verwendung von hitzebeständigen Werkstoffen in Prozessöfen der Petrochemie. *Werkstoffe u. Korrosion* 1977, B.28, H.2, ss. 73–77.
- [29] Hernas A., Maciejny A.: *Żarowytrzymałe stopy metali*. Wrocław: Ossolineum 1989.
- [30] Hernas A.: Problematyka trwałości resztkowej w ujęciu metaloznawczym. *Inżynieria Materiałowa* 1992, nr 4–5, s. 85–91.
- [31] Huber J., Jakobi D.: „Microalloys” for reformer tubes. *Mat. Sympozjum „Doświadczenia z eksploatacji reformera parowego w Zakładzie Amoniaku w ZCh Police S.A.”*. Police 21–22.06.2001, s. 1–10.
- [32] Hubert R., Thuillier J.: Choice of heat-resisting alloys for centrifugally or statically cast petrochemical furnace components. France: Piteres April 1973.
- [33] Inco Europe Ltd. IN–519 cast chromium-nickel-niobium heat resisting steel. *Engineering Properties*. Publication 4383. Raithby Co. Leicester 1976.
- [34] Jakowluk A.: *Procesy pełzania i zmęczenia w materiałach*. Warszawa: WNT 1993.
- [35] Jasiński W., Lenart S., Ustasiak M.: Struktura stopu 24/24Nb po eksploatacji i obróbce cieplnej. *Kielce: Zeszyty Naukowe Politechniki Świętokrzyskiej. Mechanika* 72, 2000, s. 325–334.
- [36] Jasiński W., Ustasiak M.: Określenie trwałości resztkowej rury katalitycznej reformera 1° Zakładu Amoniaku. *Praca badawcza NWD/97/DZ4*. Szczecin: Politechnika Szczecińska 1997.
- [37] Jasiński W.: Ocena stopnia zmiany struktury i własności rur katalitycznych w reformerze 1° Zakładu Amoniaku Z.Ch.POLICE. *Ekspertyza SZA – 25/92. SIMP*. Szczecin 1992.
- [38] Jędrzejczak Z., Jawor R., Kujawa E.: *Badania ultradźwiękowe odlewów stalowych*. Dozór techniczny 1984, nr 1, s. 21–25.
- [39] Jones J.J.: Development in heat-resisting alloys for petrochemical plants. *Research and Development of High Temperature Materials for Industry*. Ed. E.Bullock. London–New York: Elsevier Applied Science 1989, pp. 31–46.
- [40] Kasahara K.: Application of PHACOMP methods to the control of sigma-phase precipitation in the cast HK–40 alloy. *Proceedings of Second Int. Conf. on Creep and Fracture of Engineering Materials and Structures*. Ed. B.Wilshire and D.R.J. Owen. Swansea, U.K. April, 1984, pp. 383–393.
- [41] Kihara S. et al.: Effect of Nb on high-temperature properties of 25 per cent Cr–25 per cent Ni heat resistant cast steels. *IHI Engineering Review*, May 1975.
- [42] Kolczyński Z., Włodarczyk M.: Możliwość stosowania badań rentgenowskich do oceny żarowytrzymałości i stopnia zużycia stali kotłowej 16M. *Przegląd Mechaniczny* 1979, R. 38, Z. 10, s. 24–26.
- [43] Kozłowski R.: Zmiany strukturalne i zjawiska dekohezji w procesie pełzania austenitycznych stali żarowytrzymałych. *Prace IMŻ* 1983, nr 2, s. 77–94.
- [44] Krautwasser P. u.a.: Zestörungsfreie Bestimmung der kriechdehnungsabhängigen Werkstoffschädigung durch Neutronen-Kleinwinkelstreuung. *VGB Kraftwerkstechnik* 1993, B.73, H.6, ss. 555–558.
- [45] Krutašova E.I.: *Nadežnost metalla energetičeskogo oborudovanija*. Moskva: Energoizdat 1981.

- [46] Krzysztofowicz K., Łabanowski J., Zaczek Z.: Zużycie rur katalitycznych w eksploatacji reformingu metanu. *Zeszyty Naukowe AMW*, 1994, R.XXXV, nr 3, s. 79–91.
- [47] Kupka M., Wala A.: Wpływ nawęglania na niektóre własności fizyczne staliwa stosowanego na rury reformingowe i katalityczne. *Ochrona przed korozją* 1979, R.21, nr 6, s. 148–151.
- [48] Lai G.Y.: *High-temperature corrosion of engineering alloys*. ASM International 1997.
- [49] Lewińska-Romicka A. *Badania nieniszczące. Podstawy defektoskopii*. Warszawa: WNT 2001.
- [50] Ludwigsen P.B.: Die Kombination von Abdruckverfahren /Replica Technic/ und Isostress-Methode und ihr Einsatz bei der Untersuchung von Materialien in Dänische Kraftwerken. *Der Maschinenschaden* 1985, B.58, H.6, ss. 230–236.
- [51] Łabanowski J.: *Badania mechanizmów niszczenia stali stopowych o strukturze austenitycznej i ferrytyczno-austenitycznej*. Praca badawcza BW 01420345. Gdańsk: Politechnika Gdańska, Wydział Mechaniczny 2000.
- [52] Łabanowski J.: Degradacja struktury rur katalitycznych ze staliwa IN-519 w czasie pracy reformera metanu. [Materiały] I Pomorska Konferencja Naukowa – Inżynieria Materiałowa 2000. Gdańsk–Sobieszewo, 25–26 maja 2000. Gdańsk: Politechnika Gdańska 2000, s. 41–48.
- [53] Łabanowski J.: Effect of working time on mechanical properties of IN-519 austenitic cast steel tubes. *Marine Technology Transactions*. Polish Academy of Sciences, Branch in Gdańsk. 1999, Vol. 10, pp. 213–226.
- [54] Łabanowski J.: Nieniszczące metody badań zużycia rur katalitycznych reformerów metanu. *Inżynieria i Aparatura Chemiczna*. 2000, nr 4–5, s. 14–18.
- [55] Łabanowski J.: Ocena degradacji struktury rur katalitycznych ze staliwa IN-519. [Materiały] III Pomorska Konferencja Naukowa – Inżynieria Materiałowa 2002. Gdańsk–Wierzyca, 30.05–1.06 2002. Gdańsk: Politechnika Gdańska 2002, s. 47–49.
- [56] Łabanowski J.: Structural evolution in cast steel reformer tubes during long-term service at elevated temperatures. *Proceedings Conf. METAL 2001*. Ostrava, 15–17 May 2001, Czech Republic. TANGER, s.r.o. 2001, pp. 59.
- [57] Malkiewicz T.: *Metaloznawstwo stopów żelaza*. Warszawa–Kraków: PWN 1976.
- [58] Metoda WIT. *Ogólne wytyczne stosowania*. Ministerstwo Przemysłu i Handlu. Warszawa 1993.
- [59] Mikułowski B., Plich A., Wachowicz A.: Wpływ czasu eksploatacji na własności rur rozkładczych ze staliwa PG 24/24 Nb i PG 35/25 Nb. *Dozór Techniczny*, 1993, Nr 2, s. 27–30.
- [60] Mitchell D.R.G., Young D.J., Kleemann W.: Carburisation of heat-resistant steels. *Materials and Corrosion*, 1988, B.49, pp. 231–236.
- [61] Müsch M., Remmert H.: Richtreihen zur Bewertung der Gefügeausbildung und schädigung zeitstandbeanspruchter Werkstoffe von Hochdruckrohrleitungen und Kesselbauteilen. *VGB Kraftwerktechnik* 1993, B.73, H.1, ss. 180–183.
- [62] Neubauer B.: Creep damage evolution in power plant. *Proceedings of the II International Conference on Creep and Fracture of Engineering Materials and Structures*. ASM. Swansea 1984, Vol. 2, pp. 1217–1226.
- [63] Nilsson G.G., Roth M.: Small-angle neutron scattering investigation of voids in creep-deformed alloy 800. *Materials Science Engineering* 1981, Vol. 50.
- [64] Nisbet D.F.: Case history: failures in a steam-methane reformer furnace. *Hydrocarbon Processing*, May 1971.
- [65] Parks S.B., Schillmoller C.M.: Improve alloy selection for ammonia furnaces. *Hydrocarbon Processing*. Vol. 76, October 1997, pp. 93–98.
- [66] Perez M.C. et al.: Integrated approach for life assessment of reformer tubes. *PLAN Conference on Plant Life Assessment*. Spain. October 2001.
- [67] Pickering F.B.: *Physical metallurgy and design of steel*. Engineering properties. Raithby, Lawrence and Co Ltd. Leicester 1976.
- [68] Prospekt techniczny firmy Quest Integrated Inc. 21414–68th Avenue South, Kent, Washington 98032–2403, USA.

- [69] Richter H.U.: Zum Ultraschallprüfung austenitische Schweissverbindungen. Die Technik 1968, H. 10.
- [70] Roberts R.D., Tait P.: Laser profilometry applied to catalyst tubes in steam reformers for ongoing condition monitoring of creep damage. Insight, Vol. 42, No. 8, August 2000, pp. 525–527.
- [71] Robro K.: Examination of a reformer catalyst tube from the Kota Plant. Shiram Fertilizers & Chemicals, India. RISO Metallurgy Department, S-9001 Haldor Topsoe AS Job No. 23066-11-2, 1990.
- [72] Rostrup-Nielsen J.R.: Catalytic steam reforming. Berlin-Heidelberg-New York-Tokyo: Springer Verlag 1984.
- [73] Schillmoller C.M., Van den Bruck U.W.: Furnace alloys update. Hydrocarbon Processing, December 1984, pp. 3–7.
- [74] Schillmoller C.M.: Solving high-temperature problems in oil reformers and petrochemical plants. Chemical Engineering 1986, Vol. 93, No. 1, pp. 83–87.
- [75] Schillmoller C.M., Parks S.B.: Use alloys to improve ethylene production. Hydrocarbon Processing, March 1996, pp. 53–61.
- [76] Schleudergussrohrprüfung. Magnetische Prüfanlagen GmbH. Reutlingen NRF 1995.
- [77] Schnaas A., Grabke H.J.: Veränderung der Werkstoffeigenschaften austenitischer CrNiFe-Legierungen durch Aufkohlung. Werkstoffe u. Korrosion 1978, B.29, H.9, ss. 635–644.
- [78] Silva T.L., Le May I.: Damage accumulation mechanisms in reformer furnace. Proceedings of Conference Materials Ageing and Component Life Extension. CIM. Montreal 1995, pp. 1–10.
- [79] Skorupa A.: Wpływ czynników strukturalnych na przebieg ultradźwiękowych badań połączeń spawanych stali austenitycznej. Dozór Techniczny 1984, nr 1, s.16–25.
- [80] Stahl H., Thomsen S.G.: Survey of worldwide experience with metal dusting. Ammonia Plant Safety 1996, Vol. 36, pp. 180–191.
- [81] Steen M.: Die Bestimmung der Restlebensdauer durch Prüfungen bei konstanter Dehngeschwindigkeit. Der Maschinenschaden 1985, B. 58, H.4, ss. 151–156.
- [82] Stefanowicz J. i in.: Nieniszcząca metoda wyznaczania wartości wskaźników mechanicznych stali. Przegląd Mechaniczny 1985, nr 6, s. 10–13, nr 7. s. 8–10.
- [83] Stefanowicz J.: Metoda WIT. Ogólne wytyczne stosowania. Dozór Techniczny 1993, nr 5, s. 100–102.
- [84] Steinkusch W.: Aufkohlung von Schleudergussrohren in der petrochemischen Industrie und Erklärung dieses Verhaltens durch Laborversuche mit Chrom-Nickel Stählen und Werkstoffen im Temperaturbereich von 800–1150°C. Werkstoffe u. Korrosion 1977, B.28, H.1, ss. 1–6.
- [85] Steinkusch W.: Das Aufkohlungsverhalten verschiedener Werkstoffe für Pyrolyserohre. Werkstoff u. Korrosion 1979, B.30, ss. 837–845.
- [86] Steinkusch W.: Neue Ergebnisse über das Aufkohlungsverhalten von Stählen für Pyrolyserohre und Entwicklungstendenzen. Werkstoff u. Korrosion 1986, B.37, ss. 398–404.
- [87] Thomas C.W., Borshevsky M., Marshall A.N.: Assessment of thermal history of niobium modified HP-50 reformer tubes by microstructural methods. Materials Science and Technology 1992, Vol. 8, pp. 855–861.
- [88] Thuillier J.A.: Better tube life in ethylene pyrolysis furnaces. Int. Corrosion Forum for properties and performance of Metals. 22–26 March 1976, Houston, USA, NACE, Houston 1976.
- [89] Tillack D. J., Guthrie J.E.: Wrought and cast heat-resistant steels and nickel alloys for the refining and petrochemical industries. Nickel Development Institute Technical Series No 10071, 1998.
- [90] TRD-508. Technische Regeln für Dampfkessel. Zusätzliche Prüfungen an Bauteilen, berechnet mit zeitabhängigen Festigkeitswerten. Heyman Verlag Düsseldorf 1990.
- [91] Varin R.A., Haftek J.: Structural changes in a ferritic heat-resisting steel after long-term service. Materials Science Engineering 1984, No. 62, pp. 129–136.

- [92] Verma K.M., Verma S.C., Sinha K.: Studies on the metallographic inspection of HK-40 reformer tubes. *Anti-corrosion Methods and Materials* 1984, Vol. 31. No. 3, pp. 9-15.
- [93] Wala A., Kupka M., Wróblewski J.: Magnetyczna metoda określenia stopnia zużycia rur pirolitycznych wykonanych ze staliwa typu 35-25. *Ochrona Przed Korozją* 1986, R. 29, nr 6, s. 136-139.
- [94] Wala A., Kupka M., Wróblewski J.: Własności mechaniczne i struktura staliwa HK-40 nawęglonego w procesie pirolizy. *Ochrona Przed Korozją* 1984, R.27, nr 3, s. 56-59.
- [95] Wala A., Kupka M.: Sprawozdanie z badań stanu technicznego rur reformingowych w Zakładach Chemicznych POLICE S.A. Uniwersytet Śląski, Instytut Fizyki i Chemii Metali, 1996.
- [96] Warunki Techniczne Dozoru Technicznego. DT-UC-90/WO-0/01. Urządzenia Ciśnieniowe. Obliczenia Wytrzymałościowe. Warszawa 1990.
- [97] Wielgosz R.: Próba prognozowania trwałości stali chromowo-molibdenowych dla energetyki. Kraków: Zeszyt Naukowy nr 8 Politechniki Krakowskiej 1988.
- [98] Wysiekierski A.G., Fisher G., Schillmoller C.M.: Control coking for olefins plants. *Hydrocarbon processing* 1999, Vol. 78, No. 1, pp. 97-100.
- [99] Zaghoul M.B., Shinoda T., Tanaka R.: Relation between structure and creep rupture strength of centrifugally cast HK 40 steel. *Transaction of ISIJ* 1977, Vol. 17, pp. 28-36.
- [100] Zhu S.J., Wang F.G., Wang Y.: Comparison of creep crack growth resistance of HK40 and HP40 heat-resistant steels. *Journal of Materials Science Letters*, No. 9, 1990, pp. 520-521.

Wykaz cytowanych norm

PN-92/M-34031	Rurociągi pary i wody gorącej. Ogólne wymagania i badania.
PN-EN 10028-2:1996	Wyroby płaskie ze stali na urządzenia ciśnieniowe. Stale niestopowe i stopowe do pracy w podwyższonych temperaturach.
PN-EN 10002:1998	Metale. Próba rozciągania. Metoda badania w temperaturze otoczenia.
PN-EN 10045-1:1994	Metale. Próba udarności sposobem Charpy'ego. Metoda badania.
PN-91/H-01350	Pomiar twardości metali sposobem Brinella.

OCENA PROCESÓW NISZCZENIA RUR KATALITYCZNYCH W EKSPLOATACJI REFORMERÓW METANU

Przedstawiono mechanizmy degradacji mikrostruktury rur katalitycznych eksploatowanych w reformerach metanu oraz dokonano analizy mierników określających stopień degradacji rur. Wykazano, że głównym czynnikiem degradującym materiał rur jest pełzanie, które prowadzi do inicjacji mikroporów i ich rozprzestrzeniania się w ciągle pęknięcia, a procesy wydzieleniowe zachodzące w mikrostrukturze sprzyjają zarodkowaniu mikropęknięć.

Podjęto próbę znalezienia strukturalnych mierników zużycia rur katalitycznych. Przeprowadzone badania metalograficzne rur ze staliwa IN-519 eksploatowanych w reformerze metanu w czasie 24 000, 30 000, 44 000, 72 000, 95 000 i 102 000 godzin wykazały, że degradacja mikrostruktury nie występuje równomiernie w rurach i nie postępuje monotonicznie, a stąd stan mikrostruktury nie może służyć jako miernik stopnia degradacji rur.

Wykazano, iż stosowane dotychczas uogólnione mierniki degradacji mikrostruktury rur katalitycznych, takie jak pomiar zmian średnicy rur, badania ultradźwiękowe, badania przenikalności magnetycznej lub badania za pomocą prądów wirowych w różny sposób ujmują działanie głównego mechanizmu degradacji rur, dają rozbieżne wyniki i trudno je przelożyć na ocenę zużycia trwałości rur. Mierniki te zazwyczaj są użyteczne do oceny stanu rur w końcowym etapie ich eksploatacji, kiedy w strukturze pojawiają się uszkodzenia pełzaniowe w postaci mikro lub makropęknięć.

Sytuacja ta uzasadniała potrzebę znalezienia wiarygodnego miernika przedstawiającego degradację mikrostruktury rur katalitycznych w całym okresie eksploatacji. Jako główny cel pracy przyjęto znalezienie miernika uogólnionej degradacji mikrostruktury odśrodkowo odlanych rur katalitycznych ze staliwa IN-519 eksploatowanych w reformerach metanu oraz opracowanie metody obliczania, przy użyciu tego miernika, zapasu trwałości eksploatowanych rur.

Przeprowadzono analizę wielokrotnej regresji właściwości mechanicznych i mikrostruktury rur ze staliwa IN-519 w stanie dostawy hutniczej. Wykazano istnienie dobrej korelacji właściwości mechanicznych rur z zawartością w procentach masy poszczególnych składników stopowych.

Założono, że istnieje korelacja właściwości mechanicznych rur eksploatowanych w reformerze metanu z parametrami pracy, tj. naprężeniem w rurach, temperaturą i czasem pracy. Przeprowadzono analizę wielokrotnej regresji właściwości mechanicznych i parametrów dotychczasowej eksploatacji rur katalitycznych ze staliwa IN-519 zainstalowanych w różnych reformerach w kilku zakładach chemicznych. Analizę przeprowadzono dla kilku postaci równań regresji i poszczególnych właściwości mechanicznych rur: R_m , A_5 , Z , HB i $KCU2$. Wykazano, że najdokładniej z parametrami dotychczasowej eksploatacji korelują wartości wydłużenia A_5 rur, wyznaczone w temperaturze pokojowej. Weryfikacja opracowanych równań regresji wynikami badań własnych rur katalitycznych ze staliwa IN-519 eksploatowanych w reformerze metanu w Z.Ch. POLICE dowiodła, iż właściwości mechaniczne rur wyznaczone w badaniach były zbliżone z wartościami obliczonymi z zaproponowanych równań regresji.

Na podstawie wyników badań rur ze staliwa IN-519 opracowano własną metodę oceny stopnia degradacji i wyznaczania zapasu trwałości rur katalitycznych. Metoda oparta jest na pomiarze wydłużenia względnego A_5 rur okresowo wycofywanych z eksploatacji.

ASSESSMENT OF CATALYTIC TUBES DEGRADATION OF REFORMER UNITS IN SERVICE

Degradation mechanisms occur in catalytic tubes microstructure in steam reformer units during their exploitation as well as evaluation of degradation criteria have been presented. It has been shown that creep is the main degradation factor affecting material of tubes. Creep generates voids in the microstructure and promotes their lining into microcracks. The secondary phase precipitation facilitates microcrack initiation.

Metallographical investigations of IN-519 cast steel catalytic tubes have been carried out in order to establish structural criterion describing a degradation level of tubes. Examinations of the samples after 24.000, 30.000, 44.000, 72.000, 95.000, 102.000 h service time in steam reformer have shown that structural changes occur in non-monotonic way with operating time at elevated temperatures, thus the evaluation of tube degradation can not be based only on the microstructure.

It has been shown that currently applied diagnostic methods such as measurements of diametrical growth of the tubes, eddy current, and ultrasonic tests are no reliable criteria describing the amount of degradation in creep resistant reformer tubes. These techniques are able to detect creep damage in the form of internal cracking and are useful in the last stage of exploitation of tubes.

Circumstances mentioned above show that there is strong need to establish reliable criterion determining catalytic tube degradation in the whole exploitation period. The main aim of this study is to find out such criterion for IN-519 cast steel catalytic tubes and develop life prediction method, which would be able to detect and quantify the damage present in the tubes.

The linear regression analysis of mechanical properties in as received condition and microstructure of IN-519 cast steel tubes has been calculated. There has been found good correlation between mechanical properties of the tubes and their chemical compositions.

The presence of a good correlation between mechanical properties of the catalytic tubes and service conditions, i.e. temperature, time, and internal stress was assumed. The linear regression analysis has been performed for IN-519 cast steel tubes obtained from several chemical plants. The analysis includes the following mechanical properties: tensile strength (TS), elongation (EL), reduction in area (RA), Brinell hardness (HB), and toughness (KCU2). The largest correlation between mechanical properties and service conditions has been obtained for elongation (EL) measured at room temperature. Verification of regression equations has been made with the use of mechanical properties of samples from POLICE chemical plant. Good correlation of measured and calculated values has been proved.

The new method for assessing the actual degradation level and predicting residual lifetime of creep-resistant tubes has been established. This method was developed on the base of IN-519 cast steel investigation, and uses elongation values as a main factor characterising structural degradation of catalytic tubes.