

УДК 620.19

DOI: 10.30987/article_5ad8d2928f4af3.41991916

А.С. Тюсенков, к.т.н., **А.В. Рубцов**, к.т.н., **К.А. Мирхайдарова**, магистрант
(ФГБОУ ВПО «Уфимский государственный нефтяной технический университет»,
450062, г. Уфа, ул. Космонавтов, 1)
E-mail: anton.tyusenkov@yandex.ru

Исследование жаростойкости труб печей пиролиза

Представлены результаты исследований зависимости скорости газовой коррозии высоколегированных сталей от температуры. Высокая коррозионная стойкость сталей достигается при введении в них легирующих элементов (хром, алюминий, никель). На жаростойкость были испытаны стали 10X23N18 (новый образец и образец из змеевика печи, отработавшего 6800 ч) и 10X17N13M2T при температурах 500...1000 °С.

Ключевые слова: газовая коррозия; печь пиролиза; змеевик; жаростойкость; сталь; массовый показатель коррозии.

A.S. Tyusenkov, Can. Eng., **A.V. Rubtsov**, Can. Eng., **K.A. Mirkhaidarova**, Master degree student
(FSBEI HVE "Ufa State Technical University", 1, Cosmonauts Str., Ufa, 450062)

Pipe high-temperature strength research of pyrolysis furnace

The investigation results of the dependence of high alloy steel gas corrosion rate upon temperature are presented. Steel high corrosion-resistance is achieved at the introduction in steel alloy elements (chromium, aluminum, nickel). Steel 10C23N18 (a new sample and a sample from the furnace coil operated 6800h) and steel 10C17N13M2T at temperatures 500...1000°C were tested for heat-resistance.

Keywords: gas corrosion; pyrolysis furnace; coil, high-temperature strength; steel; corrosion mass index.

В данной статье исследуется зависимость скорости газовой коррозии высоколегированных сталей от температуры. Высокая коррозионная стойкость сталей достигается при введении в их состав элементов, образующих на поверхности тонкие и прочные оксидные пленки. Наиболее эффективными легирующими элементами являются хром, алюминий и никель. Сталь, содержащая данные элементы, становится устойчивой против газовой коррозии при высоких температурах. Стали, содержащие меньшее количество хрома, подвержены газовой коррозии в такой же степени, как и углеродистые стали. На жаростойкость были испытаны стали 10X23N18 и 10X17N13M2T. Установлено, что сталь 10X23N18 более жаростойка по сравнению со сталью 10X17N13M2T. Показано, что жаростойкость стали 10X23N18 снижается после эксплуатации в печи пиролиза и имеет более низкие значения по сравнению с новой сталью. Установлено, что при эксплуатации змеевиков печей пиролиза, изготовленных из стали 10X23N18, при высоких температурах,

происходит снижение их твердости, а значит и прочности.

Технологические процессы современных производств характеризуются высокими значениями температур, нагрузок, давлений и скоростей. Эти условия приводят к тому, что конструкционные элементы оборудования, выполненные из обычных материалов, могут быстро оказаться неработоспособными [1, 2].

Газовая коррозия – химическая коррозия металлов в газовой среде при минимальном содержании влаги (как правило, не более 0,1 %) или при высоких температурах. Указанная проблема характерна для работы многих типов технологического оборудования и деталей (арматура и змеевики печей пиролиза, двигатели, турбины и т.д.). Кроме того, сверхвысокие температуры используются при обработке металлов высоким давлением (нагревание перед прокаткой, штамповкой, ковкой, термическими процессами и т.д.) [3–5].

Пиролиз – процесс термического разложения углеводородного сырья – основной способ по-

лучения низкомолекулярных ненасыщенных олефинов. В промышленных условиях пиролиз углеводородов осуществляют при температурах 800...900 °С и при давлениях, близких к атмосферному (на входе в нагреваемый трубопровод пирозмеевик ~0,3 МПа, на выходе из него – 0,1 МПа избыточного давления). Время прохождения сырья через пирозмеевик составляет 0,1...0,5 с [6, 7].

В настоящее время все большее распространение в нефтехимическом аппаратостроении получают стали, обладающие специфическими свойствами, характеризующиеся высокими значениями твердости, прочности, стойкости против коррозии в различных агрессивных средах. Для обеспечения этих свойств стали легируют различными элементами (Cr, Al, Si, Ni и т.д.). К таким материалам относятся, в том числе, жаропрочные и жаростойкие стали и сплавы [9].

Методика эксперимента и материалы. На жаростойкость были испытаны стали 10X23H18 и 10X17H13M2T. Образцы из стали 10X23H18 были вырезаны из новой трубы и из змеевика печи пиролиза, отработавшего 6800 ч. Испытания проводили при температурах 500...1000 °С. Для определения скорости коррозии был использован гравиметрический метод, сущность которого заключается в определении потери массы металлических образцов за время их пребывания в испытываемой среде. Скорость газовой коррозии характеризуется массовым показателем K_m^+ (г/м²·ч) – это изменение массы металла ($m_1 - m_2$) в результате коррозии, отнесенное к единице его поверхности (S) в единицу времени (τ):

$$K_m^+ = \frac{m_1 - m_0}{S \cdot \tau}$$

Химический состав исследуемых образцов представлен в табл. 1.

1. Химический состав исследуемых сталей

Содержание элементов, %	C	Si	Mn	Cr	Ni	Mo	Ti
10X23H18 новая	0,05	0,53	1,53	24,43	18,95	-	-
10X23H18 после 6800 ч работы	0,04	0,46	1,50	24,31	18,92	-	-
10X17H13M2T	0,1	0,08	2,00	16,50	13,40	2,10	0,22

Исследования проводили по следующей методике: зачищали образцы исследуемых сталей, производили измерение их размеров, затем

обезжировали поверхность и определяли массу образцов и пустых тиглей. После этого тигли с образцами помещали в муфельную печь, нагретую до заданной температуры, выдерживали при этой температуре 2 ч, извлекали и давали остыть на спокойном воздухе. Измеряли массу образцов после эксперимента и выполняли соответствующие расчеты (рис. 2, 3).

Результаты и обсуждение. Особенности состояния металлов при повышенных температурах обуславливаются двумя их свойствами – жаропрочностью и жаростойкостью. *Жаропрочность* – это степень устойчивости механических свойств металла при сверхвысоких температурах. Под устойчивостью механических свойств понимается сохранение прочности в течение продолжительного времени и сопротивляемости ползучести. *Жаростойкость* (окалиностойкость) – это устойчивость металла к коррозионной активности газов в условиях повышенных температур.

Жаростойкие стали и сплавы характеризуются высокой стойкостью против химического разрушения в ненагруженном и слабонагруженном состояниях в газовых средах при температурах выше 550 °С. Для повышения жаростойкости в состав стали вводят элементы, которые образуют с кислородом оксиды с плотным строением кристаллической решетки (хром, кремний, алюминий).

Степень легированности стали, для предотвращения окисления, зависит от температуры. Влияние хрома на жаростойкость хромистой стали показано на рис. 1.

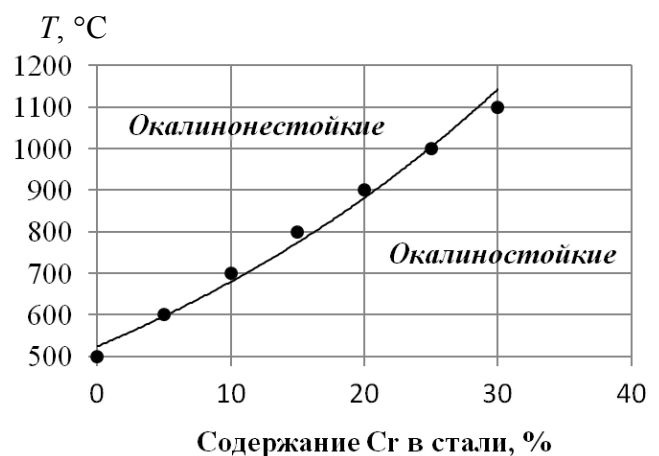


Рис. 1. Влияние хрома на жаростойкость стали

Результаты экспериментов представлены в табл. 2.

2. Массовые показатели скорости коррозии исследуемых образцов, г/м²·ч

Температура, °С	500	700	800	1000
10X23H18 новая	0,01123	0,05466	0,05647	0,09451
	0,01074	0,05366	0,05805	0,09697
	0,01099	0,05735	0,05997	0,09864
10X23H18 после 6800 ч работы	0,01686	0,05689	0,06894	0,09503
	0,01775	0,05582	0,06474	0,09694
	0,01981	0,05987	0,06586	0,09847
10X17H13M2T	0,05677	0,06282	0,06923	0,11272
	0,05796	0,06319	0,07068	0,11413
	0,05899	0,06438	0,07137	0,11869

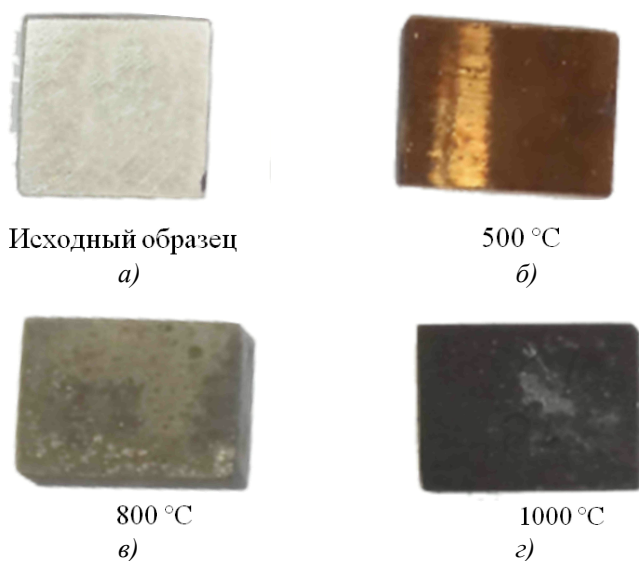


Рис. 2. Внешний вид образцов стали 10X23H18 до и после 2 ч выдержки в печи:

a – исходный образец; *б* – при 500 °С; *в* – при 800 °С; *г* – при 1000 °С

Для всех рассмотренных сталей повышение

температуры приводит к смещению изобарно-изотермического потенциала в положительную сторону, тем самым уменьшает термодинамическую вероятность коррозии. В то же время, высокие температуры увеличивают скорость реакции и ускоряют диффузионные процессы в окисных пленках. Поэтому в целом с увеличением температуры скорость коррозии возрастает.

Твердость является структурной характеристикой материала, ее связь с электронной структурой сложна и неоднозначна. При увеличении температуры твердость материала снижается из-за увеличения подвижности дислокаций и, как следствие, роста пластических деформаций. В табл. 3 представлены результаты определения твердости рассматриваемых сталей в процессе экспериментов.

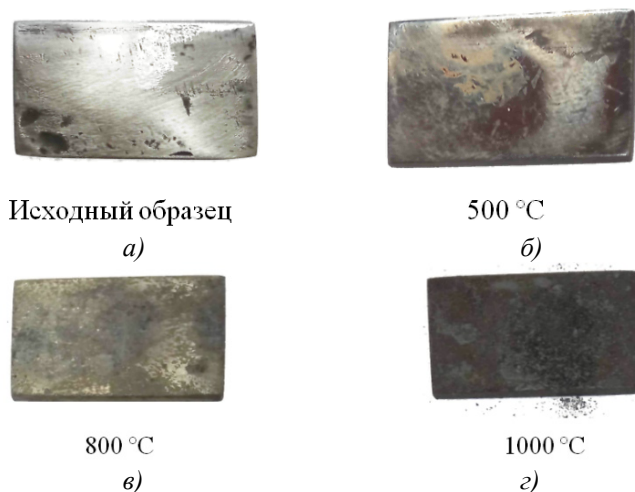


Рис. 3. Внешний вид образцов стали 10X17H13M2T до и после 2 ч выдержки в печи:

a – исходный образец; *б* – при 500 °С; *в* – при 800 °С; *г* – при 1000 °С

3. Твердость исследуемых сталей по Роквеллу (HRC)

T, °С	10X23H18 новая		10X23H18 после 6800 ч работы		10X17H13M2T	
	до эксперимента	после эксперимента	до эксперимента	после эксперимента	до эксперимента	после эксперимента
500	29,46	27,33	17,56	16,9	25,26	20,91
	21,81	21,63	18,21	16,7	24,73	19,67
	25,78	20,19	18,95	17,1	23,96	18,95
700	34,03	25,81	39,83	34,00	26,71	22,6
	31,16	26,94	39,83	28,63	25,13	23,77
	32,45	25,74	38,56	27,98	25,84	23,92
1000	22,81	18,77	26,17	20,95	27,3	20,93
	22,46	13,46	26,20	21,02	26,73	21,00
	21,95	18,46	25,97	19,87	26,51	21,12

Из анализа табл. 3 следует, что твердость стали 10X23H18, отработавшей в печи пиролиза на протяжении 6800 ч, снижается существенно, чем твердость стали предварительно

не эксплуатировавшейся.

Заключение

Установлено, что сталь 10X23H18 более жа-

ростойка по сравнению со сталью 10X17H13M2T. Однако жаростойкость стали снижается после эксплуатации при высоких температурах, так скорость газовой коррозии образцов из стали 10X23H18, изготовленных из трубы змеевика печи пиролиза, отработавшего 6800 ч, оказалась выше по сравнению с образцами из новой стали той же марки в среднем на 14 %.

При работе змеевиков печей пиролиза, изготовленных из стали 10X23H18, при высоких температурах происходит снижение твердости материала, а значит и прочности труб, кроме того, уменьшается стойкость к газовой коррозии. В этой связи для обеспечения безопасной эксплуатации печей пиролиза и другого оборудования, работающего при высоких температурах, необходимо контролировать изменение свойств применяемых сталей и своевременно заменять изношенные детали на новые.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Жук, Н.П. Курс теории коррозии и защиты металлов. – М.: Металлургия. 1976. – 404 с.
2. Шлямнев, А.П. и др. Коррозионностойкие, жаростойкие и высокопрочные стали и сплавы: справ. изд. – М.: Интернет Инжиниринг. 2000. – 232 с.
3. Tyusenkov A.S., Rubtsov A.V., Tlyasheva R.R. Heat Resistance of Certain Structural Steels, Solid State Phenomena. 265 (2017). 868–872.
4. Бугай, Д.Е., Латыпов, О.Р., Черепашкин, С.Е. Коррозионностойкие материалы: учебник. – Уфа: Изд-во «Нефтегазовое дело», 2012. – 197 с.
5. Махутов, Н.А., Чиркова, А.Г., Рубцов, А.В., Наумкин, Е.А., Гайдукевич, У.П. Оценка прочности материала трубы змеевика реакционной печи от действия внутреннего давления // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2008. – № 1. – С. 58–62.
6. Кравцов, В.В., Латыпов, О.Р., Макаренко, О.А., Ибрагимов, И.Г. Коррозия и защита нефтезаводского и нефтехимического оборудования: учебное пособие. – М.: Химия, 2010. – 344 с.
7. Рубцов, А.В., Наумкин, Е.А., Фахрутдинов, Н.М. Экспертиза промышленной безопасности, техническое диагностирование, разрушающий и неразрушающий контроль на объектах ТЭК // Матер.науч.-практ. конф., 18–19 марта 2015 г., г. Уфа. – 2015. – С. 100–102.
8. Гареев, А.Г., Насибуллина, О.А., Ризванов, Р.Г. Исследование особенностей коррозионного растрескивания под напряжением образца стали Х70, отобранного из очаговой зоны разрушения // Нефтегазовое дело. – 2015. – Т. 13. – № 4. – С. 244–248.

REFERENCES

1. Zhuk, N.P. *Theory Course of Corrosion and Metal Protection*. – M.: Metallurgy. 1976. – pp. 404.
2. Shlyamnev, A.P. et al. Corrosion resistant, heat resistant and high-strength steels and alloys: reference edition. – M.: *Intermet Engineering*. 2000. – pp. 232.
3. Tyusenkov A.S., Rubtsov A.V., Tlyasheva R.R. Heat Resistance of Certain Structural Steels, Solid State Phenomena. 265 (2017). 868–872.
4. Bugay, D.E., Latypov, O.R., Cherepashkin, S.E. *Corrosion Resistant Materials: textbook*. – Ufa: Publishing House “Oil-Gas Matter”, 2012. – pp. 197.
5. Makhutov, N.A., Chirkova, A.G., Rubtsov, A.V., Naumkin, E.A., Gaidukevich, U.P. Estimate of pipe coil material strength of reaction furnace at inner pressure impact // *Factory Laboratory. Material Diagnostics*. – 2008. – No.1. – pp. 58-62.
6. Kravtsov, V.V., Latypov, O.P., Makarenko, O.A., Ibragimov, I.G. *Corrosion and Oil Company and Oil-Chemical Equipment Protection: manual*. – M.: Chemistry, 2010. – pp. 344.
7. Rubtsov, A.V., Naumkin, E.A., Fakhruddinov, N.M. Expert examination of industrial safety, technical diagnostics, destructive and non-destructive control at FPC objects // *Proceedings of the Scientific and Pract. Conf. March 18-19, 2015, Ufa*. – 2015. – pp. 100-102.
8. Gareev, A.G., Nasibullina, O.A., Rizvanov, R.G. Peculiarity investigation of corrosion cracking under stress of steel H70 sample selected from focal area of destruction // *Oil-Gas Matter*. – 2015. – Vol.13. – No.4. – pp. 244-248.

Рецензент д.т.н. О.Р. Латыпов

Учредитель: Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Брянский государственный технический университет"

Адрес редакции и издателя: 241035, Брянская область, г. Брянск, бульвар 50 лет Октября, 7
ФГБОУ ВО «Брянский государственный технический университет»

Телефон редакции журнала: 8-903-592-87-39. E-mail: naukatm@yandex.ru

Вёрстка А.А. Алисов. Технический редактор А.А. Алисов. Корректор Н.В. Дюбкова.

Сдано в набор 17.03.2018. Выход в свет 31.05.2018.

Формат 60 × 88 1/8. Бумага офсетная. Усл. печ. л. 5,88.

Тираж 500 экз. Свободная цена.

Отпечатано в лаборатории оперативной полиграфии
Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования
"Брянский государственный технический университет"
241035, Брянская область, г. Брянск, ул. Институтская, 16