

На правах рукописи



ШЕРМАТОВ ДЖАМШЕД НАИМДЖОНОВИЧ

**ФОРМИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ ПОВЕРХНОСТНОГО СЛОЯ ТРУБ
ИЗ ВЫСОКОЛЕГИРОВАННЫХ ХРОМОНИКЕЛЕВЫХ СТАЛЕЙ
В ПРОЦЕССЕ ЭКСПЛУАТАЦИИ ЗМЕЕВИКОВ РЕАКЦИОННЫХ ПЕЧЕЙ**

Специальность 05.16.09 – «Материаловедение»
(машиностроение в нефтегазовой отрасли)

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Уфа 2021

Работа выполнена на кафедре «Технологические машины и оборудование»
Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего
образования «Уфимский государственный нефтяной технический университет»

Научный руководитель доктор технических наук, доцент
Наумкин Евгений Анатольевич

Официальные оппоненты: **Пояркова Екатерина Васильевна**
доктор технических наук, доцент
ФГБОУ ВО «Оренбургский государственный
университет» / кафедра механики материалов,
конструкций и машин, заведующая кафедрой

Зарипова Рида Гарифьяновна
кандидат технических наук
ФГБОУ ВО «Уфимский государственный
авиационный технический университет» /
кафедра материаловедения и физики металлов,
доцент кафедры

Ведущая организация ФГБОУ ВО «Тольяттинский государственный
университет» (г. Тольятти)

Защита диссертации состоится «01» октября 2021 года в 11.30 на заседании
диссертационного совета Д 212.289.05 при ФГБОУ ВО «Уфимский государственный
нефтяной технический университет» по адресу: 450064, Республика Башкортостан,
г. Уфа, ул. Космонавтов, 1.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГБОУ ВО «Уфимский
государственный нефтяной технический университет» и на сайте www.rusoil.net.

Автореферат диссертации разослан « ___ » _____ 2021 года.

Ученый секретарь
диссертационного совета

Латыпов Олег Ренатович

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования

При производстве олефинов требуется проведение процесса разложения углеводородного сырья, происходящего при высоких температурах, который реализуется в высокотемпературных змеевиковых печах. При этом наружная сторона стенки змеевика нагревается до температуры 850–1150 °С. Технологический сырьевой поток в печи состоит в основном из смеси водяного пара и углеводородов, которые, проходя через реакционные трубы, нагреваются. Высокие температуры и образование активных радикалов в сырье приводит к поликонденсации углеводородов с образованием кокса, который практически на 98 % состоит из углерода. Отложения кокса носят нерегулярный характер, ухудшают теплопередачу к движущемуся потоку через стенку труб и приводят к запуску автокаталитического процесса интенсивной диффузии углерода вглубь металла, что вызывает существенные изменения структуры и свойств в поверхностных слоях металла труб, приводящие к формированию квазимногослойных оболочек с различными структурой и свойствами.

Особенностью большинства сталей аустенитного класса является то, что они относятся к парамагнитным материалам. Однако после длительной эксплуатации в змеевиках реакционных печей из аустенитных высоколегированных сталей в зонах раскрытия трещин было обнаружено проявление ферромагнитных свойств. Это дает основание считать, что в материале змеевика в процессе эксплуатации происходят структурные и фазовые изменения, приводящие к проявлению ферромагнетизма и снижению механических характеристик. Установление связи между характеристиками магнитного поля и структурно-фазовым состоянием и механическими изменениями металла змеевика дает возможность, с одной стороны, объяснить закономерности формирования структуры в поверхностных слоях трубы, а, с другой, выявить диагностический метод определения текущего и предельного состояний материала змеевика. Это позволит выявлять потенциально опасные зоны и прогнозировать остаточный ресурс реакционных труб, что на сегодняшний день является актуальной задачей при обеспечении безопасной эксплуатации реакционных печей.

Степень разработанности темы

Изучением вопросов преждевременного выхода из строя змеевиков реакционных печей при изменении физико-механических свойств соответствующих материалов занимались такие ученые, как М.И. Баязитов, Н.Р. Ентус, А.В. Коростылёв, И.Р. Кузеев, А.С. Орыщенко, Я.А. Полонский, И.П. Попова, А.В. Рубцов, И.А. Тришкина, А.Г. Халимов, А.Г. Чиркова, В.В. Шарихин, S. Borjali, A. Ul-Hamid и др. В работе А.Г. Чирковой показано, что при диффузии химических элементов в материал змеевика формируются квазимногослойные оболочки с различной структурой и свойствами.

Фазовые превращения, происходящие при термическом воздействии на аустенитных сталях, отражены в работах Г.П. Анастасиади, Р.Ф. Войтовича, С.Б. Масленкова, А.М. Паршина, В.В. Сагарадзе, Ю.И. Устиновщикова, М.Д. Фукса, Ф.Ф. Химушина, V. Hagel, K.H. Lo, C. Luowei, M. Martins, J.O. Nilsson, Ch. Sims, I.C. Silva, H.M. Tawancy, J.L. Otegui, J.M. Vitek.

Изменения магнитных свойств аустенитной стали при воздействии внешних факторов отражаются в работах И.Р. Кузеева, Ю.Г. Чукалкина, N. Kasai, A. Kermanpur, Y. Nagaе, K. Roy Rajat, J.M.A. Rebello, C.C. Spinosa, A. Srivastava, K.J. Stevens, J.K. Sung, K. Das Swapan, J.W. Wilson и др.

Цель работы – разработать метод оценки остаточного ресурса змеевиков реакционных печей на основе установленных изменений структуры и физико-механических характеристик в поверхностном слое и в объемной части конструкционного материала.

Задачи исследования:

1 Получить зависимости мультифрактальных параметров от различной длительности эксплуатации по результатам распределения магнитных свойств на поверхности змеевика реакционной печи.

2 Установить характер изменения геометрических параметров змеевика реакционной печи в процессе эксплуатации и провести сравнительный анализ с характеристиками магнитного поля.

3 Установить закономерности распределения характеристик магнитного поля по глубине поверхностного слоя стенки материала змеевиков при различных периодах работы реакционных печей.

4 Выявить особенности изменения механических характеристик материала, скорости распространения ультразвуковых волн в стенке трубы и микроструктуры по сечению стенки змеевиков реакционных печей с различной длительностью эксплуатации.

5 Провести рентгенофазовый анализ в поверхностном слое и в объемной части стенки змеевика реакционной печи для выявления формирующихся в процессе эксплуатации фаз.

Научная новизна

1 Установлено, что при эксплуатации змеевика реакционной печи из стали 20X25H20C2 в его поверхностном слое проявляются ферромагнитные свойства, неравномерно распределенные как по глубине слоя, так и по всей поверхности змеевика. При этом максимальная величина результирующей напряженности постоянного магнитного поля (H_{cp}), глубина проявления ферромагнетизма ($\delta_{сл}$) и величина результирующей напряженности в зоне экстремума ($H_{экстр}$) имеют тенденцию роста и выражаются полиномиальными зависимостями третьей степени как по наружной, так и по внутренней стороне стенки трубы. Данные зависимости обладают диагностическими признаками при определении в змеевиках потенциально опасных зон, а также текущего и предельного состояния материала реакционных труб.

2 Установлено, что проявления ферромагнетизма на наружной и внутренней поверхностях змеевиков реакционных печей из стали 20X25H20C2 объясняются образованием оксидов, способствующих проявлению ферромагнетизма γ -Fe₂O₃, β -NiO, Fe₃O₄ в процессе эксплуатации. Зарегистрированные экстремумы напряженности магнитного поля по глубине поверхностных слоев обусловлены образованием карбидов типа Fe₇C₃, Fe₃C, Ni₃C, (Fe, Me)₂₃C₆, проявляющих ферромагнитные свойства, при этом аустенитная матрица сохраняется.

Теоретическая значимость

Показано, что при эксплуатации реакционных труб, изготовленных из сталей аустенитного класса, по всей поверхности змеевика регистрируется проявление ферромагнетизма, которое объясняется образованием ферромагнитных оксидов и карбидов железа и никеля. Результаты измерения напряженности постоянного магнитного поля по поверхности змеевика показывают его неравномерный характер распределения с наличием экстремальных зон. Данные экстремумы указывают на

потенциальные очаги разрушения трубы в этих зонах, что подтверждается пониженными значениями механических характеристик.

Практическая значимость работы

1 Разработан метод оценки остаточного ресурса змеевиков реакционных печей, основанный на результатах измерений напряженности магнитного поля, скорости ультразвуковых продольных волн и определении истинного значения толщины стенки (патент РФ № 2717557 на изобретение).

2 Разработан и утвержден стандарт предприятия ФГБОУ ВО «Уфимский государственный нефтяной технический университет» СТО УГНТУ – 11-19 «Оценка ресурса, прочности и ранней диагностики трещин в квазимногослойных оболочках применительно к змеевикам печей пиролиза».

3 Результаты, полученные в работе, используются в процессе изучения дисциплины «Междисциплинарные подходы в изучении свойств конструкционных материалов» при подготовке магистров, обучающихся по направлению 15.04.02 – «Технологические машины и оборудование», профиль – «Перспективные материалы и их диагностика в конструкциях» на кафедре «Технологические машины и оборудование» УГНТУ.

Методология и методы исследований

Методологическую основу исследований составляют основные положения теории структурных и фазовых превращений, происходящих в аустенитных коррозионностойких сталях, а также современные научные труды отечественных и зарубежных ученых в области металловедения и ферромагнетизма аустенитных сталей.

Решение задач осуществлялось теоретически и экспериментально с использованием стандартных и разработанных методик, методов статистической обработки результатов измерений и применения современных программных комплексов и оборудования.

Положения, выносимые на защиту

1 Результаты измерения напряженности магнитного поля с наружной и внутренней поверхностей змеевика реакционной печи после различной длительности эксплуатации, а также по глубине поверхностного слоя стенки трубы в зонах экстремальных значений магнитных характеристик.

2 Результаты микроструктурного и рентгенофазового анализов металла змеевика реакционной печи после различного периода эксплуатации.

3 Результаты измерения скорости продольных ультразвуковых волн в материале змеевика реакционной печи после длительной эксплуатации.

4 Метод определения остаточного ресурса змеевика реакционной печи по результатам измерения параметров магнитного поля и скорости распространения ультразвуковых продольных волн.

Степень достоверности и апробация результатов

Решение задач осуществлялось путем применения широко апробированных, а также оригинальных методов и методик экспериментальных исследований на оборудовании, прошедшем государственную поверку. Перед построением графических зависимостей все экспериментальные данные обрабатывались с использованием подходов теории ошибок эксперимента и математической статистики.

Основные положения диссертационной работы докладывались и обсуждались на: X международной научно-практической конференции «Естественные и технические науки в современном мире» (Москва, 2016); VI Международной научно-практической конференции «World Science: problems and innovations» (Пенза, 2016); 68, 69 и 70 научно-практических конференциях студентов, аспирантов и молодых ученых УГНТУ (Уфа, 2017, 2018, 2019); Международной научно-практической конференции «Роль науки и образования в модернизации современного общества» (Оренбург, 2019); Международной научно-практической конференции «Инновационные технологии современной научной деятельности: стратегия, задачи, внедрение» (Пермь, 2019); Международной научно-практической конференции «Технологические инновации и научные открытия» (Уфа, 2020).

Соответствие паспорту заявленной специальности

Тема и содержание диссертационной работы соответствуют паспорту специальности 05.16.09 – Материаловедение (машиностроение в нефтегазовой отрасли), а именно пункту 2 - «Установление закономерностей физико-химических и физико-механических процессов, происходящих на границах раздела в гетерогенных структурах», пункту 5 - «Установление закономерностей и критериев оценки разрушения материалов от действия механических нагрузок и внешней среды» и

пункту 11 - «Развитие методов прогнозирования и оценка остаточного ресурса материалов в машиностроении».

Публикации

Основные результаты диссертационной работы опубликованы в 15 научных работах, в том числе 3 в ведущих рецензируемых научных журналах, включенных в Перечень ВАК Минобрнауки РФ, 2 в изданиях, индексируемых в международной базе данных Scopus, получен 1 патент на изобретение.

Структура и объем диссертации

Диссертационная работа состоит из введения, 4 глав, заключения, библиографического списка использованной литературы, включающего 211 наименований. Работа изложена на 142 страницах машинописного текста, содержит 61 рисунок, 7 таблиц.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обоснована актуальность работы, сформулированы ее цель и основные задачи, обозначены основные положения, выносимые на защиту, показаны научная новизна и практическая ценность результатов работы.

В первой главе представлен обзор научных работ, посвященных изучению основных механизмов и причин структурных и физико-механических изменений материала в процессе эксплуатации змеевиков реакционных печей, изготовленных из высоколегированной аустенитной стали.

Показано, что основными причинами ухудшения эксплуатационных свойств материала реакционных труб является эволюция структуры аустенитной стали в процессе термосилового нагружения, где формируется G-фаза, карбиды различной дисперсности и состава, высокотемпературное окисление и науглероживание.

Анализ публикаций, посвященных преждевременному выходу из строя змеевиков реакционных печей, показывает, что одной из основных причин отказа является диффузия углерода в металл труб. Отложения углерода по поверхности трубы распределены неравномерно и способствуют развитию существенной гетерогенности свойств металла. Совокупность данных свойств рассматривается как мультифрактальная система с экстремальными временными зависимостями фрактальных параметров.

Известно, что в процессе эксплуатации парамагнитные высоколегированные аустенитные стали локально приобретают ферромагнитные свойства в зонах формирования трещин на поверхности металла труб. Также магнитные свойства проявляются при образовании мартенсита в стали.

В настоящее время существует множество методов оценки остаточного ресурса змеевиков реакционных печей, в том числе с применением неразрушающего контроля. Для змеевиков, в основном, это толщинометрия и твердометрия, которые измеряются в локальных участках. Однако данный подход не дает возможности гарантированно выявлять потенциально опасные зоны. Кроме того, в процессе эксплуатации змеевика из-за деградации структуры материала трубы скорость прохождения ультразвуковых волн изменяется, что вызывает регистрацию завышенного значения толщины стенки. Поэтому необходимо дальнейшее совершенствование методов оценки остаточного ресурса змеевиков реакционных печей с учетом особенностей структурных изменений материала при эксплуатации.

Во **второй главе** приведено описание стандартных и оригинальных методов исследования закономерностей распределения магнитных характеристик и глубины проявления магнитных свойств в поверхностных слоях змеевиков реакционных печей, а также применяемого оборудования для решения экспериментальных задач.

В качестве объекта исследования была использована аустенитная высоколегированная сталь марки 20X25H20C2, которая используется для изготовления змеевиков реакционных печей. На начальном этапе исследования было изучено распределение магнитных характеристик стали на поверхности фрагментов труб, прослуживших различный период времени (0, 750, 1300, 8000 и 10000 ч). Затем из участков с максимальным значением магнитного поля были вырезаны темплеты и изготовлены образцы размером 60×15 мм для исследования поверхностного слоя реакционных труб. Фрактальную размерность распределения магнитных характеристик на поверхности труб после различного срока эксплуатации вычисляли, используя программный комплекс MFDrom, разработанный профессором Г.В. Встовским.

Распределение магнитных свойств по глубине поверхностного слоя стенки труб проводилось после каждого удаления слоя металла толщиной 30 мкм. Предварительно на образец была нанесена сетка для измерений, состоящая из 11 участков. Удаление слоев осуществлялось методом абразивного шлифования и полирования. При

шлифовании применялись наждачная бумага с размерами шлифовального зерна P1500 и P2500 и охлаждение водой для предотвращения перегрева. Качество подготовки поверхности всех образцов оценивалось путем определения среднеарифметического отклонения от средней линии $Ra = 0,2-0,4$ мкм.

После удаления каждого слоя образец подвергался промывке водой, обезжириванию спиртом и взвешиванию на весах марки A&D BGR-202, которые обеспечивают точность измерения массы до 0,0001 г. Измерение магнитных характеристик производилось с помощью магнитоизмерительного феррозондового прибора Ф-205.30А. В целях обеспечения идентичности при измерениях преобразователь был закреплен в штатив и находился в стационарном положении на всех стадиях исследования. По результатам измерения нормальной (H_n) и тангенциальной (H_t) составляющих вектора напряженности постоянного магнитного поля определялась результирующая напряженность (H_r).

Механические свойства металла змеевиков реакционных печей определяли при комнатной температуре в соответствии с ГОСТ 1497-84 с использованием сервогидравлической испытательной машины Instron 8801, а испытания на ударный изгиб согласно ГОСТ 9454-78 на башенном копре Instron CEAST 9340. Измерения твердости выполнялись с помощью твердомера Instron Wilson Hardness R574 согласно ГОСТ 9013-59, а микротвердость по Виккерсу с использованием прибора ПМТ-3М. Анализ микроструктуры фрагментов змеевиков реакционных печей был проведен с использованием микроскопа Axiovert (Carl Zeiss, Германия) при оптических увеличениях $\times 200$, $\times 500$, в системе промышленного анализа изображений Thixomet Pro. Исследования скорости распространения ультразвуковых продольных волн выполнялись с помощью ультразвукового толщиномера Olympus 2MG-DL. В целях определения фаз, которые стали причиной проявления ферромагнетизма в поверхностных слоях, был использован рентгеновский дифрактометр ДРОН-3.

В третьей главе приведены результаты исследования особенностей распределения магнитных характеристик по поверхности фрагментов реакционных труб, изготовленных из стали 20Х25Н20С2, которые отработали 750–10000 ч.

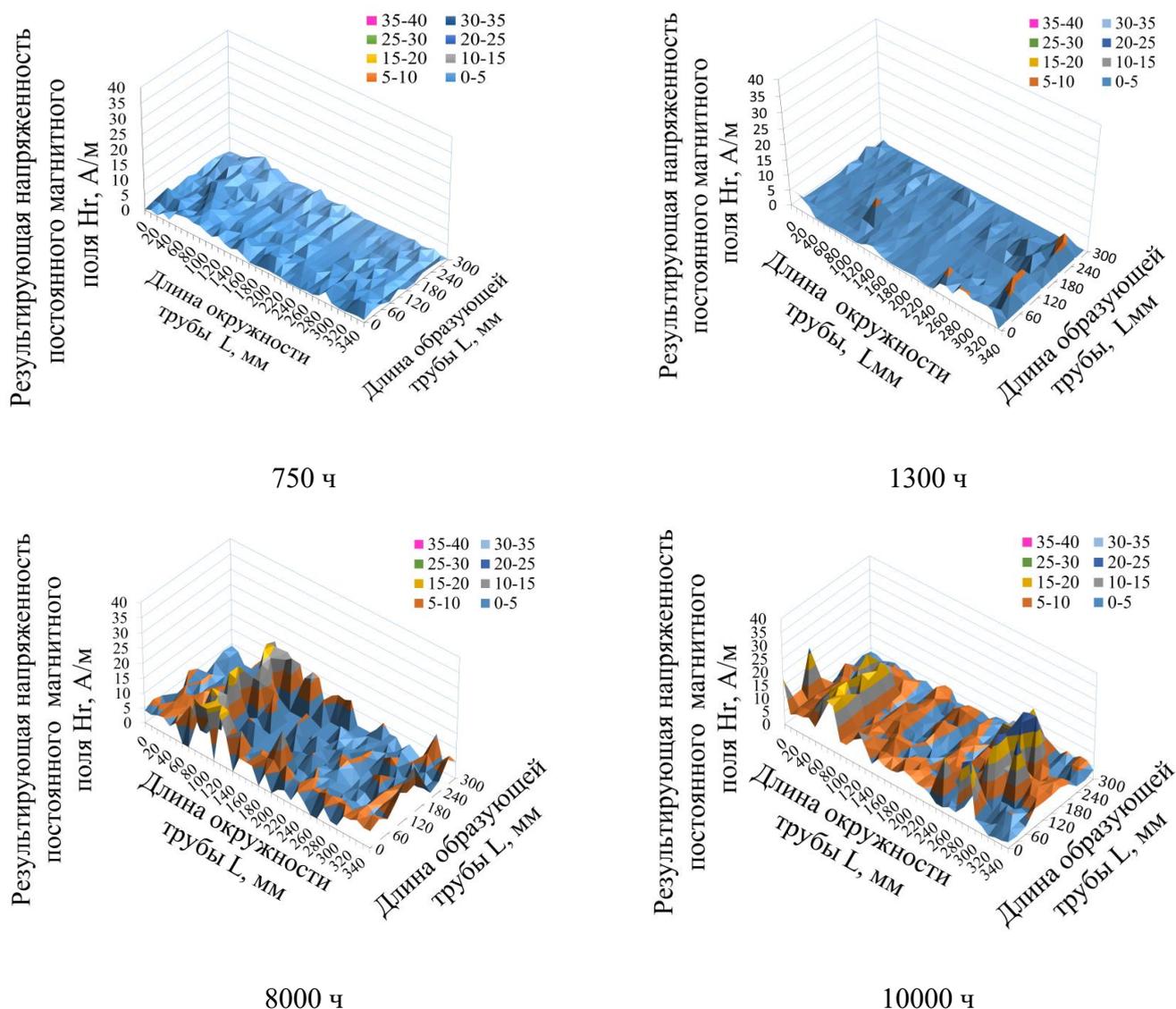


Рисунок 1 – Результаты распределения результирующей напряженности постоянного магнитного поля по наружной поверхности змеевиков реакционной печи с различной длительностью эксплуатации

В начальной стадии эксплуатации напряженность постоянного магнитного поля регистрируется лишь в локальных зонах. При более длительной работе змеевика локальных зон становится больше как по количеству, так и по значениям результирующей напряженности постоянного магнитного поля. Дальнейшее продолжение эксплуатации приводит к увеличению площади участков с высокими значениями магнитных характеристик (Рисунок 1).

Мультифрактальный анализ распределения напряженности магнитного поля по поверхности реакционных труб с различной длительностью эксплуатации (Рисунок 2) показал, что скрытая упорядоченность (D_1-D_{40}) и степень однородности (F_{40}) снижаются и при достижении периода 8000 ч имеют экстремальные значения

$D_1-D_{40} = 0,17$ и $F_{40} = 0,22$. Согласно исследованиям доктора технических наук, профессора В.С. Ивановой, наличие данного экстремума указывает на смену механизма адаптации структуры к внешнему воздействию, что соответствует достижению материалом змеевика предельного состояния. При этом фрактальная размерность увеличивается, достигая максимума при $D_0 = 1,89$.

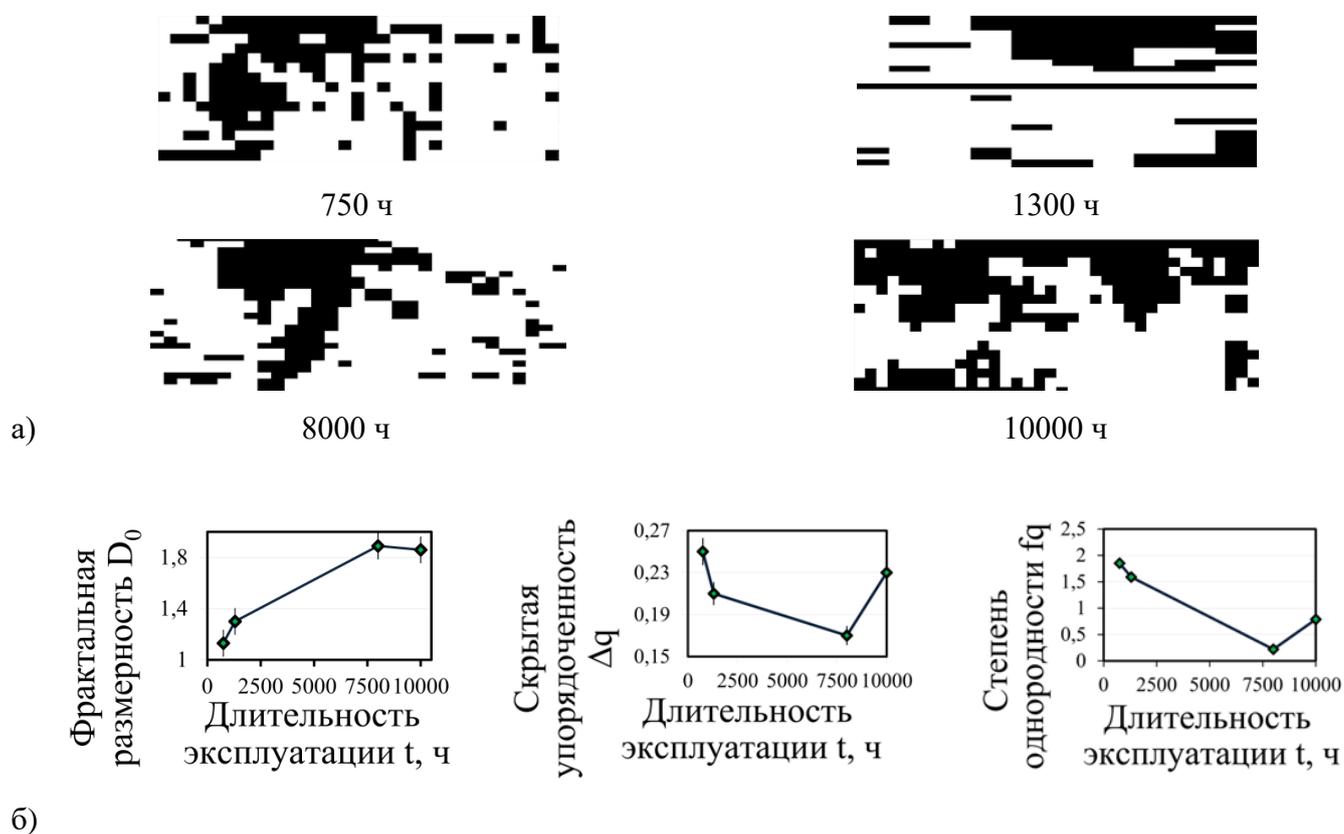


Рисунок 2 – Числовое распределение значений напряженности постоянного магнитного поля (а) и мультифрактальный анализ (б)

Анализ геометрии всех исследуемых фрагментов труб показал изменение диаметров змеевика и образование эллипсности. С одной из сторон змеевика регистрируется утонение стенки в большей степени, чем в остальных зонах, и там же формируются повышенные значения напряженности магнитного поля (Рисунок 3).

Известно, что со стороны действия открытого пламени горелок и конвективных токов дымовых газов у змеевиков нагревательных и реакционных печей температура выше, чем со стороны стенки печи. Высокая температура вызывает увеличение отложений кокса на внутренней поверхности стенки змеевика со стороны действия пламени горелок, что ускоряет процесс диффузии углерода в поверхностные слои

материала, тем самым, увеличивая процессы образования ферромагнитных фаз. Все эти явления вызывают формирование эллипсности у змеевика, причем, в участках, где повышенная скорость диффузии углерода, там формируются в большей степени ферромагнитные фазы и там происходит ускоренное утонение стенки (Рисунок 3).

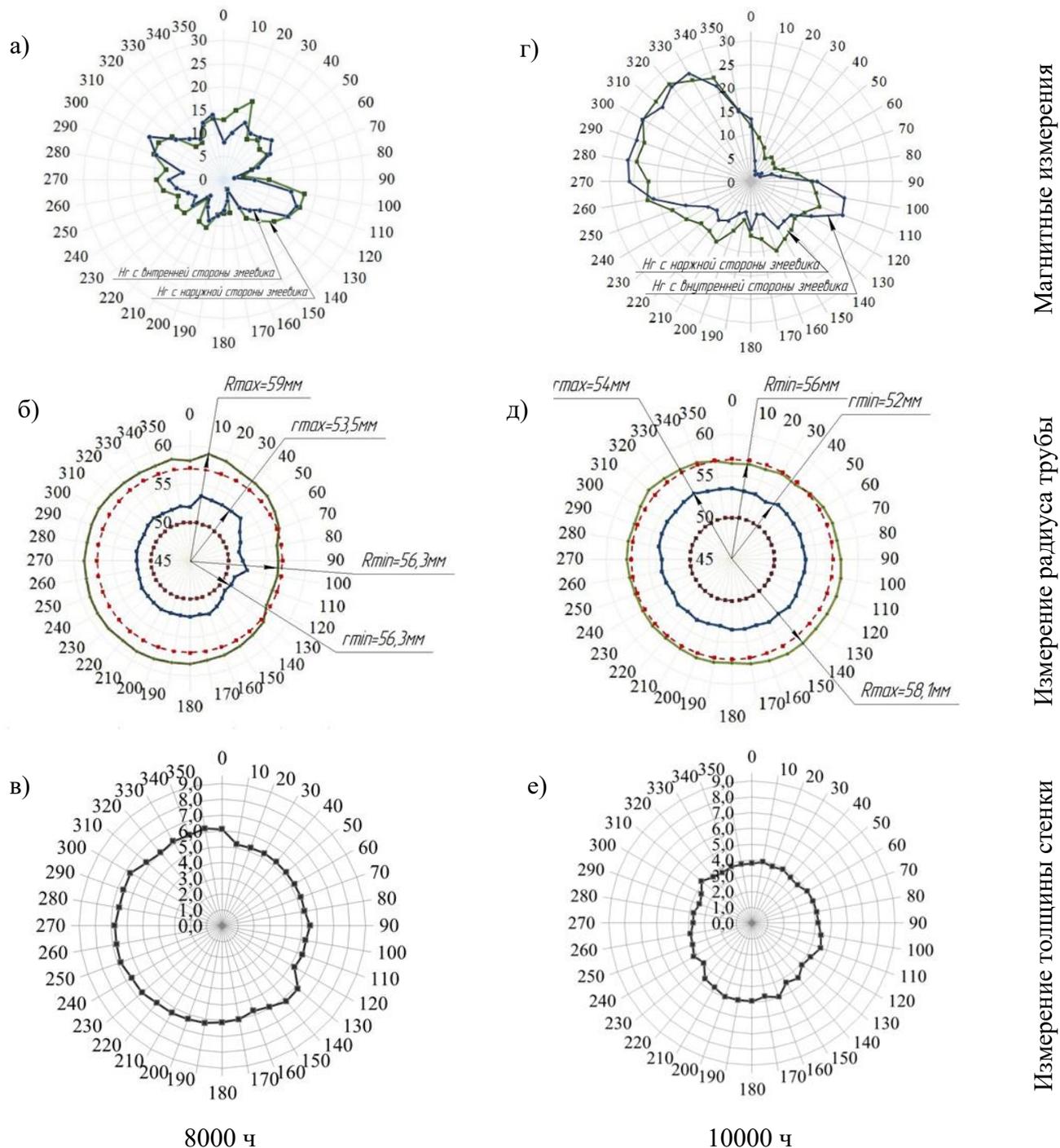


Рисунок 3 – Распределение вектора результирующей напряженности постоянного магнитного поля на внешней и внутренней поверхности (а, г), геометрии (б, д) и толщины (в, е) фрагментов змеевиков трубчатых печей после эксплуатации 8000 и 10000 ч

В целях более детального изучения магнитных свойств поверхностного слоя металла змеевиков были проведены измерения магнитных характеристик при послойном удалении металла с наружной и внутренней сторон змеевика. В качестве иллюстрации на Рисунке 4, *г, ж* приведены зависимости результирующей напряженности постоянного магнитного поля от толщины снятого слоя для фрагмента трубы после эксплуатации 8000 ч.

В результате проведенных исследований было установлено, что в поверхностных слоях имеют место экстремумы напряженности магнитного поля, как это показано на Рисунке 4, *г, ж*. Это объясняется тем, что сплавы на основе Fe-Ni-Cr подвержены воздействию углерод- и кислородсодержащих сред в температурном диапазоне 850–1150 °С, что приводит в поверхностном слое к деградации микроструктуры и образованию фаз с ферромагнитными свойствами (Рисунок 4, *з, и*).

Увеличение объемной доли ферромагнитных фаз при достижении 1300 ч эксплуатации приводит к скачкообразному увеличению результирующей напряженности постоянного магнитного поля как с наружной, так и с внутренней поверхности змеевика (Рисунок 4, *а, в*).

Несмотря на то, что с наружной стороны змеевика воздействуют дымовые газы, факельное пламя и осаждается сажа, а с внутренней стороны воздействуют углеводороды, водяной пар и осаждается кокс, длительность эксплуатации приводит к изменению ряда характеристик по одному закону, который описывается полиномиальной зависимостью третьей степени (Рисунок 5).

Анализ величины максимальной напряженности магнитного поля на поверхности трубы (H_{max}) позволяет определить потенциально опасные зоны в змеевике. Напряженность магнитного поля в зоне регистрации экстремума ($H_{экстр}$) и глубина проявления ферромагнитных свойств ($\delta_{сл}$) дает возможность оценить текущее и предельное состояние материала реакционных труб (Рисунок 5). Приведенные характеристики предлагается использовать при определении остаточного ресурса змеевиков. Расчетные значения коэффициентов полиномиальной зависимости приведены в Таблице 1.

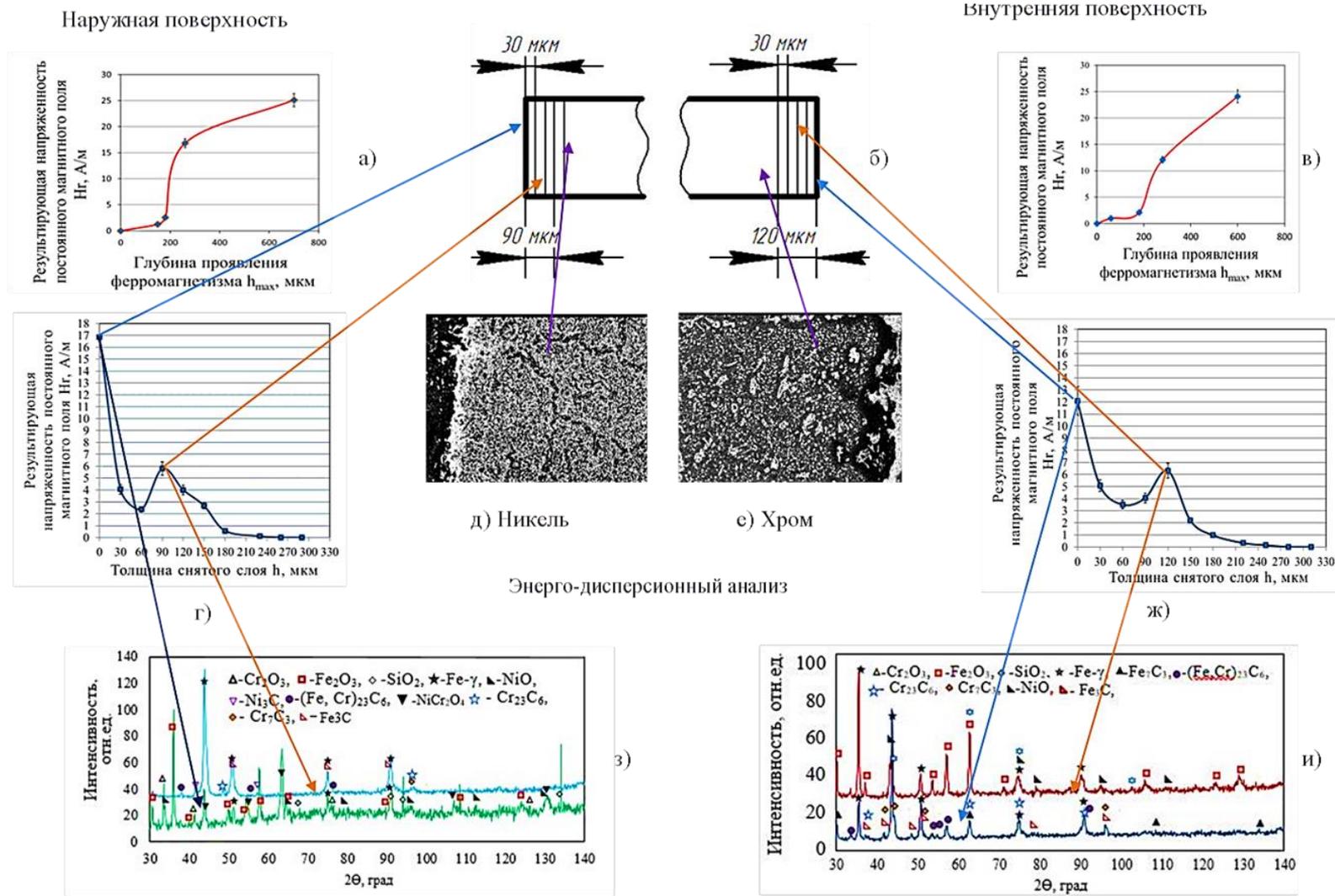


Рисунок 4 – Зависимости результирующей напряженности постоянного магнитного поля (H_r) при различной длительности эксплуатации змеевика от глубины проявления ферромагнетизма (а, в), зависимости H_r от толщины снятого слоя металла (г, ж), EDS-анализ в сечении трубы (д, е) и рентгенофазовый анализ (з, и) при 8000 ч эксплуатации

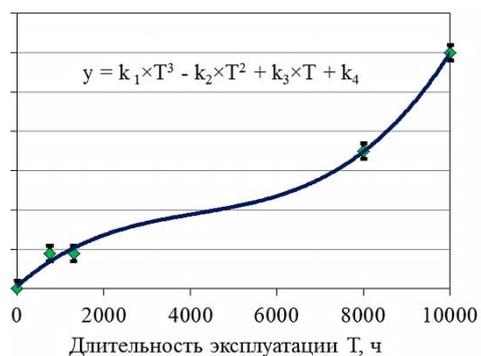


Рисунок 5 – Полиномиальная зависимость величины напряженности магнитного поля на поверхности трубы (H_{\max}), в зоне регистрации экстремума ($H_{\text{экстр}}$) и глубины проявления ферромагнетизма ($\delta_{\text{сл}}$) от длительности эксплуатации змеевика

Таблица 1 – Коэффициенты полиномиальной зависимости

Измеряемые параметры	Коэффициенты полиномиальной зависимости				Сторона змеевика
	k_1	k_2	k_3	k_4	
$H_{\text{экстр}}$	$4 \cdot 10^{-9}$	$5 \cdot 10^{-5}$	0,2009	6,6792	наружная
	$1 \cdot 10^{-9}$	$2 \cdot 10^{-5}$	0,0957	7,3306	внутренняя
H_{\max}	$4 \cdot 10^{-11}$	$5 \cdot 10^{-7}$	0,0035	0,062	наружная
	$5 \cdot 10^{-11}$	$4 \cdot 10^{-7}$	0,0015	0,068	внутренняя
$\delta_{\text{сл}}$	$1 \cdot 10^{-10}$	$2 \cdot 10^{-6}$	0,0047	0,0178	наружная
	$1 \cdot 10^{-10}$	$1 \cdot 10^{-6}$	0,004	0,0725	внутренняя

Микроструктура поперечного сечения стенки змеевика реакционной печи после различных сроков эксплуатации имеет аустенитную матрицу с выделением дисперсных частиц карбидной ($M_{23}C_6$) фазы. Несмотря на то, что отложения углерода и адсорбированный на поверхности кислород с наружной и внутренней сторон трубы имеют различное происхождение, реализуются сходные процессы науглероживания и образования окислов. Происходит обеднение аустенитной матрицы легирующими элементами, что приводит к реализации коррозионных процессов.

В состоянии поставки избыточной фазой в литой стали является карбид типа Me_7C_3 , считающийся упрочняющей фазой, и, в основном, определяющий высокотемпературную работоспособность исследуемого материала змеевика. После различных сроков эксплуатации и диффузии углерода эти фазы претерпевают фазовые превращения, в результате которых их объемная доля и средний размер изменяются (Рисунок 6, а, б).



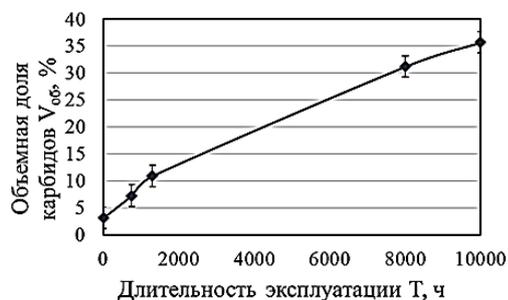
0 ч

750 ч

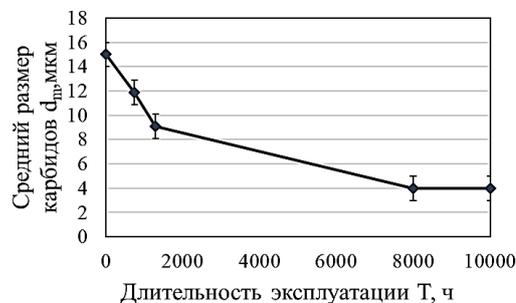
1300 ч

8000 ч

10000 ч



а)



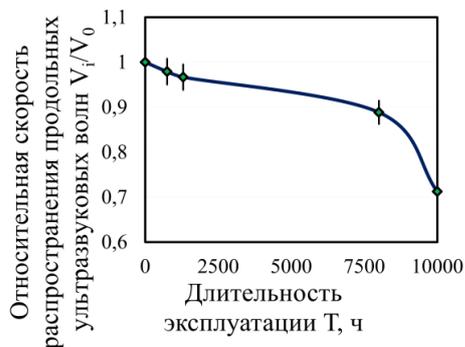
б)

Рисунок 6 – Микроструктура с внутренней поверхности поперечного сечения стенки змеевиков реакционной печи, объемная доля (а) и средний размер карбидов (б) при различной длительности эксплуатации

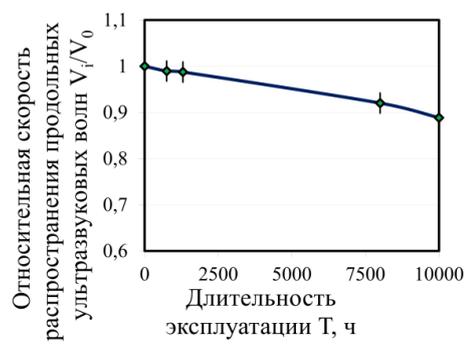
Известно, что структура материала оказывает влияние на скорость распространения ультразвуковых волн. Поскольку в процессе эксплуатации происходит деградация структуры материала змеевика реакционной печи, в целях установления закономерностей изменения скорости ультразвука в стенке трубы проведены дополнительные исследования.

Полученные результаты показывают, что скорость ультразвуковых продольных волн при увеличении длительности эксплуатации снижается. Данные измерения были проведены сначала с учетом наличия поверхностных слоев, проявляющих ферромагнитные свойства, которые показали снижение скорости ультразвука в стенке змеевика с 5740 до 4089 м/с, что составило 28,8 % (при 10000 ч). При удалении поверхностных слоев с внешней и внутренней сторон трубы змеевика скорость ультразвука снизилась лишь на 16,3 % (Рисунок 7, а, б).

Из-за воздействия высоких температур и диффузии углерода происходит увеличение доли образующихся фаз, что приводит к снижению показателей механических свойств металла змеевика (Рисунок 8).

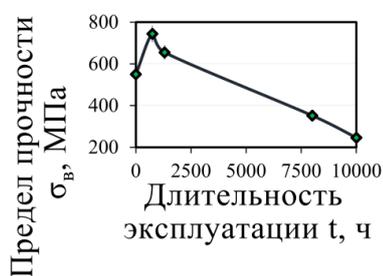


а)

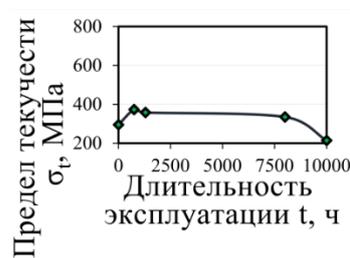


б)

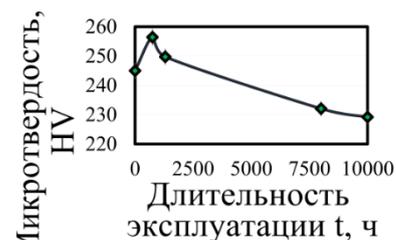
Рисунок 7 – Зависимости скорости ультразвука в змеевиках реакционных печей от периода эксплуатации: при измерении общей толщина стенки трубы (а), после удаления поверхностных слоев, проявляющих ферромагнитные свойства (б)



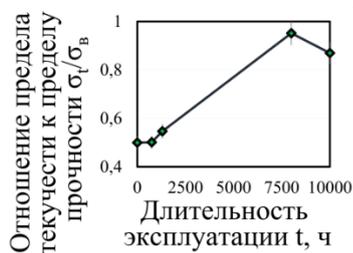
а)



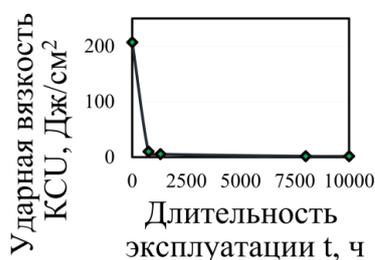
б)



д)



в)



г)

а) предел прочности; б) предел текучести; в) отношение предела текучести к пределу прочности; г) ударная вязкость; д) микротвердость аустенита в поперечном сечении стенки змеевика в зонах максимальных значений результирующей напряженностей магнитного поля

Рисунок 8 – Зависимости механических характеристик змеевика реакционной печи от длительности эксплуатации

В целях определения фаз, вызывающих проявление ферромагнетизма в поверхностных слоях змеевиков реакционных печей после длительной эксплуатации, был проведен рентгенофазовый анализ с помощью рентгеновского дифрактометра ДРОН-3.

В качестве иллюстрации на Рисунке 9 приведены дифрактограммы материала змеевика после 750 и 10000 ч эксплуатации. На дифрактограмме, полученной с поверхности поперечного сечения стенки змеевика наружной, объемной и внутренней частей при 10000 ч, показано образование различных фаз. Также получены дифрактограммы из зон регистрации экстремума напряженности магнитного поля в поверхностных слоях стенки трубы.

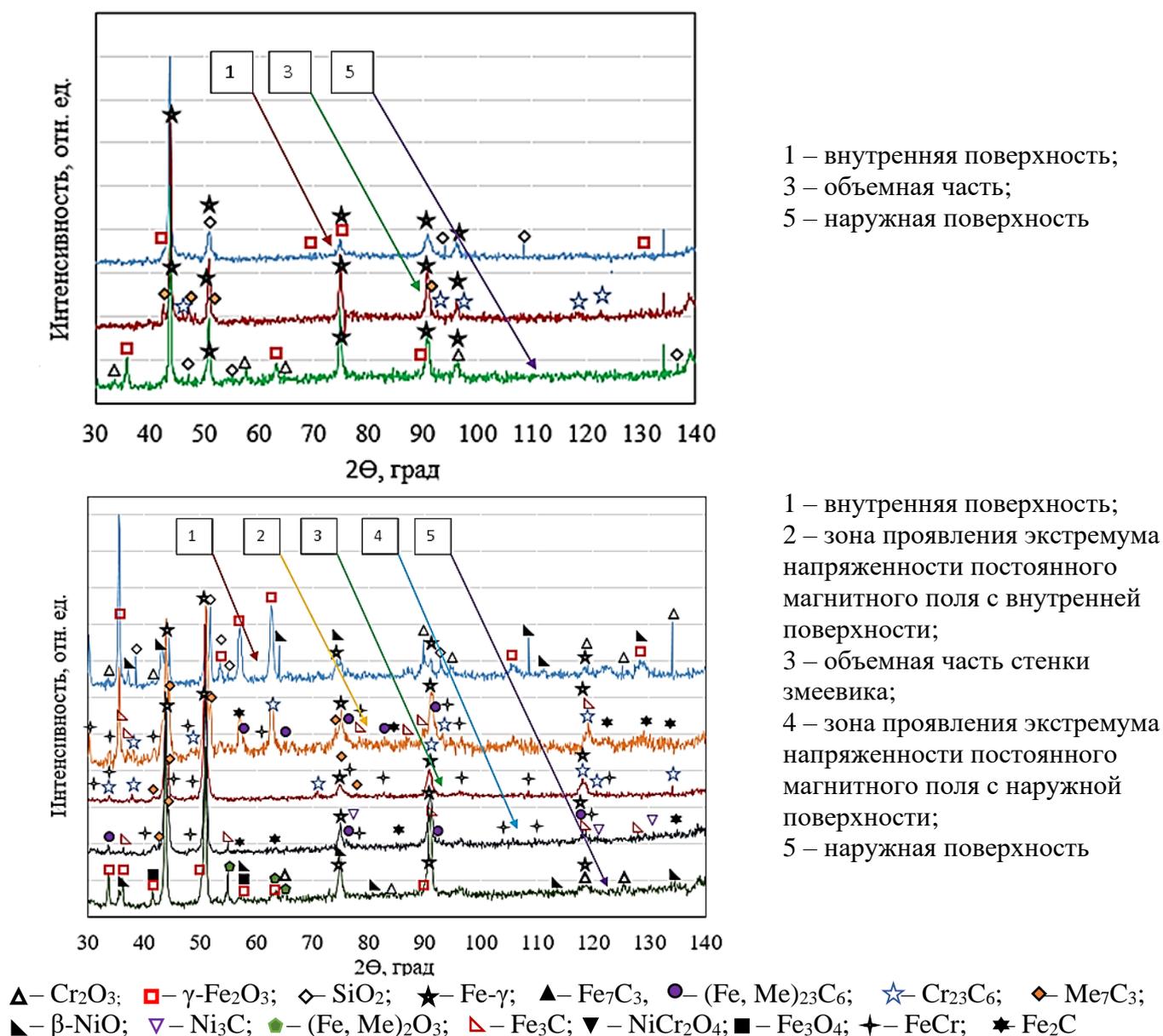


Рисунок 9 – Результаты анализа дифрактограмм стали 20X25H20C2 при эксплуатации 750 ч (верхняя строка) и 10000 ч (нижняя строка)

Анализ дифрактограмм показал, что на внутренней поверхности трубы в сплаве 20X25H20C2 образовались различные типы оксидов, такие как $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, Fe_3O_4 , $\beta\text{-NiO}$,

SiO₂ и Cr₂O₃. В зонах, где были зафиксированы экстремумы напряженности постоянного магнитного поля, обнаружены карбиды типа Fe₃C, Fe₇C₃, (Fe, Me)₂₃C₆, которые являются ферромагнитными фазами. Кроме этого, зарегистрированы карбиды типа M₇C₃ и M₂₃C₆, которые распределены по всей толщине стенки трубы.

В четвертой главе разработан метод оценки остаточного ресурса змеевиков реакционных печей, основанный на результатах измерений средствами магнитного и ультразвукового контроля.

В целях определения остаточного ресурса змеевика необходимо установить индивидуальный ресурс каждой трубы. Самая «слабая» труба в данном случае определяет ресурс всего змеевика. Остаточный ресурс определяется периодом достижения предельного состояния для каждого конкретного материала трубы. За предельное состояние принята толщина отбраковки согласно СТО СА-03-004-2009.

Расчет ресурса змеевиков осуществляется по толщине стенок труб путем расчета скорости ее утонения в процессе эксплуатации. Так как поверхностный слой металла змеевика, обладающий ферромагнитными свойствами, имеет низкую несущую способность, а в объемной части стенки трубы в результате структурных изменений снижаются механические характеристики, то данные факторы необходимо учитывать путем уточнения скорости прохождения ультразвуковых продольных волн. С целью определения данного параметра из рисунка 8 определяется разница между скоростями ультразвука металла в состоянии поставки и после эксплуатации, и эта величина используется в дальнейших расчетах.

При определении толщины слоя, обладающего ферромагнитными свойствами, необходимо воспользоваться зависимостью, представленной на Рисунке 4, а, в. Описанная последовательность входит в основу разработанного метода оценки ресурса змеевиков реакционных печей (Рисунок 10).

Таким образом, расчет ресурса определяется по следующей формуле:

$$T_{\text{ост}} = \frac{(S_{\text{изм}} - \delta S_{\text{УЗВ}} - 2S_{\text{сл}}) - S_{\text{отбр}}}{A_{\phi}}, \quad (1)$$

где $S_{\text{изм}}$ – измеренная толщина стенки трубы змеевика с использованием скорости ультразвука в состоянии поставки (из справочника $U_{\text{уз}} = 5740$ м/с), мм;

$\delta S_{узв}$ – толщина, учитывающая разность между скоростями ультразвука в материале змеевика в состоянии поставки и после эксплуатации (из Рисунка 9), мм;

$S_{сл}$ – толщина слоя, проявляющего ферромагнетизм (из Рисунка 4, а, в), мм;

$S_{отбр}$ – отбраковочная толщина, мм;

$A_{ф}$ – скорость утонения, мм/год, определяемая по формуле:

$$A_{ф} = \frac{S_0 - S_{ист}}{t}, \quad (2)$$

где S_0 – первоначальная (исполнительная) толщина наиболее изнашиваемого элемента, мм;

$S_{ист}$ – истинная толщина стенки трубы, мм;

t – срок эксплуатации, в годах (начиная с момента ввода печи в эксплуатацию).

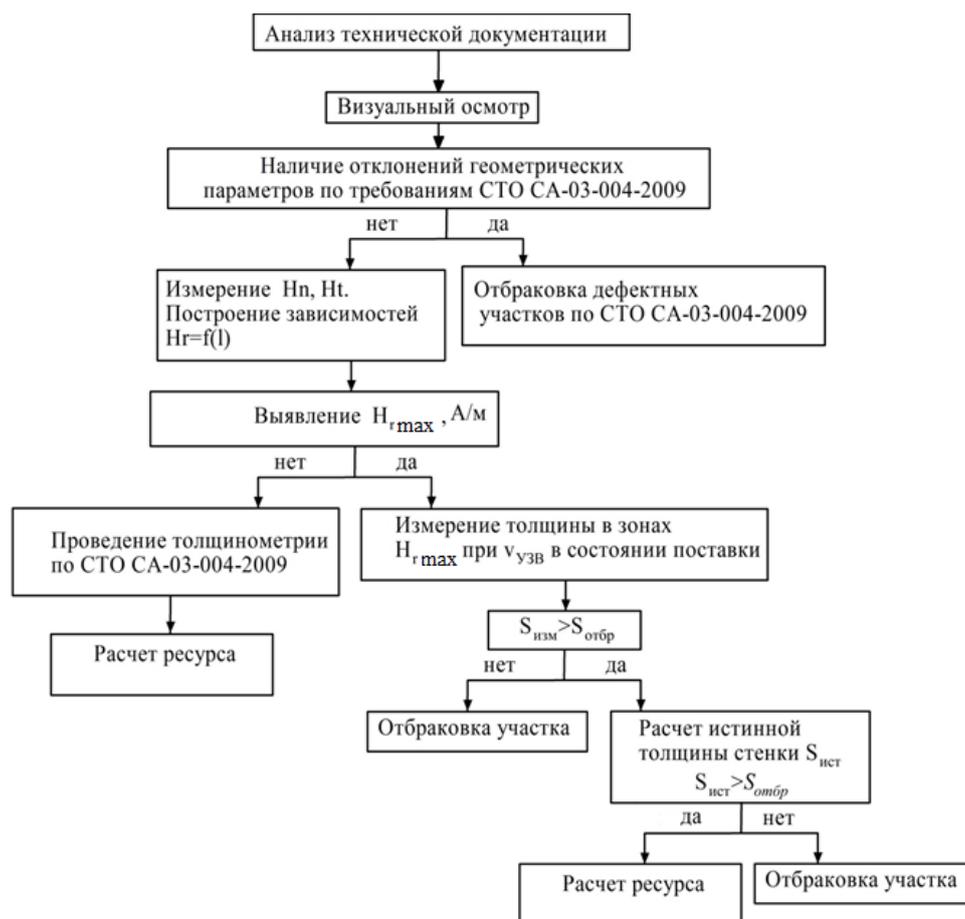


Рисунок 10 – Метод оценки ресурса змеевиков реакционных печей

На начальном этапе проводится анализ технической документации для детального ознакомления с особенностями работы печи, причинами выполненных

ремонт. Проводится визуальный осмотр, в ходе которого определяют состояние наружной поверхности труб, наличие дефектов: коррозии поверхностей, прогаров, отдулин, трещин, свищей, прогибов, дефектов в сварных швах. Если по результатам визуального контроля (согласно СТО СА-03-004-2009) змеевик не подлежит отбраковке, то проводится измерение напряженности постоянного магнитного поля феррозондовым методом контроля по всей длине змеевика. После проведенных замеров выделяются участки, соответствующие экстремумам напряженности постоянного магнитного поля, максимальное значение которых используется для дальнейшего тщательного исследования. В этих зонах проводится толщинометрия, значение которой корректируется с учетом толщины слоя, проявляющего ферромагнитные свойства, и изменения скорости прохождения ультразвуковых продольных волн. Полученное скорректированное значение толщины используется при оценке ресурса.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1 Анализ микроструктурных исследований показывает, что в центробежно-литой трубе из стали марки 20X25H20C2 в состоянии поставки микроструктура металла представляет собой аустенит с выделениями избыточной фазы карбида типа Me_7C_3 . При длительной высокотемпературной эксплуатации структура и фазовый состав стали претерпевают непрерывную трансформацию: растворяются карбиды M_7C_3 и образуются $M_{23}C_6$. Увеличение объемной доли и снижение среднего размера карбидов, а также образование δ -фазы приводят к существенному снижению механических характеристик. При этом в процессе эксплуатации сохраняется аустенитная матрица по всей толщине стенки. Помимо этого, на поверхности идут процессы окисления. Данные процессы сопряжены с проявлением ферромагнитных свойств в поверхностных слоях змеевиков реакционных печей, что было использовано в качестве диагностического признака выявления потенциально опасных зон и послужило основой для разработки метода оценки остаточного ресурса.

2 Проведенные измерения магнитных характеристик змеевиков реакционных печей, изготовленных из стали 20X25H20C2, показали, что в процессе эксплуатации на поверхности труб формируется ферромагнетизм, который имеет неравномерный характер распределения напряженности магнитного поля. При этом

мультифрактальный анализ распределения результирующей напряженности постоянного магнитного поля показал, что при увеличении длительности эксплуатации змеевика значения скрытой упорядоченности, степени однородности и фрактальной размерности изменяются, достигая экстремального значения при достижении 8000 ч эксплуатации, что соответствует предельному состоянию материала.

3 При исследовании геометрии змеевика реакционной печи установлено, что с увеличением длительности эксплуатации происходит изменение диаметра труб, как с наружной, так и с внутренней сторон. В результате неравномерного распределения температурного поля и диффузии углерода в поверхностные слои материала формируются участки, где усиливаются диффузионные процессы. Это вызывает увеличение образования ферромагнитных фаз и ускоряет утонение стенки, что приводит к образованию эллипсности змеевика.

4 При послойном удалении поверхностного слоя материала змеевика реакционной печи установлено, что в период эксплуатации 750–10000 ч величина напряженности магнитного поля на поверхности трубы и в зоне регистрации экстремума, а также глубина проявления ферромагнитных свойств увеличиваются по полиномиальному закону третьей степени. Приведенные характеристики можно использовать при определении остаточного ресурса змеевиков.

5 Микроструктурный анализ сечения стенки змеевика из стали 20X25H20C2 показал, что при эксплуатации трубы в интервале 750–10000 ч на наружной и внутренней поверхностях формируются микропустоты и пористость, а в объемной части зарегистрировано снижение среднего размера зерен карбидов и увеличение объемной доли карбидов по сравнению с трубой в состоянии поставки. Это вызывает уменьшение скорости распространения продольных ультразвуковых волн в стенке змеевика на 28,8 %, однако при полном удалении поверхностных слоев с обеих сторон стенки трубы скорость ультразвука снижается лишь на 16,3 %.

6 Установлено, что с увеличением периода эксплуатации змеевика реакционной печи в диапазоне 750–10000 ч предел прочности снижается на 58 %, а предел текучести – на 33 %, при этом ударная вязкость уже на этапе 750 ч эксплуатации снижается на 2 порядка по сравнению с трубой в состоянии поставки. Кроме того, установлено, что значение среднего распределения микротвердости в различных участках поперечного сечения змеевика снижается на 9–26 %.

7 Проведенный рентгенофазовый анализ показал, что на наружной и внутренней поверхностях труб из сплава 20Х25Н20С2 имеется много оксидов, таких как γ -Fe₂O₃, β -NiO, SiO₂ и Cr₂O₃. При этом на глубине, где зарегистрированы экстремумы магнитного поля, имеются карбиды типа: (Fe, Me)₂₃C₆, Fe₃C, Fe₇C₃. При этом основной избыточной фазой после эксплуатации 1300 ч становится M₂₃C₆, а после 8000 ч формируется σ -фаза, которая вносит основной вклад в снижение механических характеристик.

Основные положения диссертации опубликованы в 15 научных изданиях, наиболее значимые из которых:

- в рецензируемых научных изданиях, включенных в международную базу данных SCOPUS:

1 Naumkin, E.A. Distribution of Magnetic Field Parameters in the Surface Layer of the Material of Reaction Furnace Coils after Operation Period / E.A. Naumkin, J.N. Shermatov, A.I. Gaysina // Trans Tech Publications. Switzerland, 2019. – Vol. 945. – P. 653–659.

2 Naumkin, E.A. Regularities of Changes in the Mechanical Characteristics and Electrical Properties of the Reaction Furnaces Coils Material during Operation / E.A. Naumkin, J.N. Shermatov // Materials Science Forum: Trans Tech Publications. – Switzerland, 2020. – P. 706–711.

- в ведущих рецензируемых научных журналах, рекомендованных ВАК Министерства науки и высшего образования РФ:

3 Шерматов, Д.Н. Изменение напряженности магнитного поля и ударной вязкости стали при длительной эксплуатации змеевиков реакционных печей / Д.Н. Шерматов, И.Р. Кузеев, Е.А. Наумкин // Нефтегазовое дело. – 2019. – Т. 17, № 1. – С. 99–106.

4 Шерматов, Д.Н. Изменение геометрии змеевиков реакционных печей и перераспределение магнитного поля по их поверхности в процессе эксплуатации / Д.Н. Шерматов, И.Р. Кузеев, Е.А. Наумкин // Нефтегазовое дело. – 2019. – Т. 17, № 4. – С. 112–122.

5 Шерматов, Д.Н. Изменение скорости распространения ультразвуковых волн в материале змеевика реакционной печи в процессе эксплуатации / Д.Н. Шерматов, И.Р. Кузеев, Е.А. Наумкин, А.В. Рубцов // Нефтегазовое дело. – 2019. – Т. 17, № 5. – С. 81–88.

- патенты:

6 Пат. 2717557 Российская Федерация, МПК G01 N 29/04. Способ оценки остаточного ресурса змеевиков реакционных печей / Е.А. Наумкин, И.Р. Кузеев, Д.Н. Шерматов; патентообладатели: Е.А. Наумкин, И.Р. Кузеев, Д.Н. Шерматов. – 2019119906; заявлено 25.06.2019; опубл. 24.03.2020, Бюл. № 9.

- в прочих изданиях:

7 Гайсина, А.И. Анализ проблемы существующих методов очистки змеевиков печей / А.И. Гайсина, Е.А. Наумкин, Д.Н. Шерматов // World Science: Problems and Innovations: матер. VI Междунар. науч.-практ. конф.: в 2 ч. – Пенза: Изд-во МЦНС «Наука и Просвещение», 2016. – Ч. 1. – С. 38–43.

8 Гайсина, А.И. Изменение магнитного поля в материале змеевиков трубчатых печей после различной длительности эксплуатации / А.И. Гайсина, Д.Н. Шерматов, А.В. Рубцов, Е.А. Наумкин // 68-ая науч.-техн. конф. студентов, аспирантов и молодых ученых УГНТУ: сб. матер. конф.; редкол.: Р.А. Исмаков и др. – Уфа: Изд-во УГНТУ, 2017. – Кн. 1. – С. 189.