

**MIKROSTRUKTURA NADSTOPU H39WM PO 6-LETNIEJ
EKSPLOATACJI**

W. JASIŃSKI¹, P. ZAWADA²
Instytut Inżynierii Materiałowej, Politechnika Szczecińska
Al. Piastów 17, 70-310 Szczecin

STRESZCZENIE

W pracy przedstawiono wyniki badań strukturalnych odlewanej odśrodkowo rury katalitycznej ze stopu H39WM po 53300 h eksploatacji. W warunkach pracy reformerów amoniaku temperatura ścianki zewnętrznej rur zbliża się do 900 °C, przy ciśnieniu wewnętrznym do 4 MPa. Efektem długotrwałej eksploatacji są zmiany fazowe i strukturalne zależne od lokalnej temperatury materiału rury. Zmiany te wpływają na właściwości mechaniczne materiału rur i przyczyniają się do inicjacji procesu pełzania.

Key words: reforming, Fe-Ni-Cr alloys, σ phase, G phase

1. WSTĘP

W procesie produkcji nawozów sztucznych jednym z podstawowych półproduktów jest amoniak. Proces termiczno-katalitycznego rozkładu metanu z parą wodną prowadzony jest w pionowych rurach wypełnionych niklowym katalizatorem. Stosowane w reformerach rury scalane są spawaniem z segmentów wytwarzanych technologią odlewania odśrodkowego z austenitycznych staliw chromowo-niklowych stabilizowanych dodatkami niobu, tytanu, cyrkonu, wolframu i pierwiastkami ziem rzadkich. Technologia odlewania rur sprzyja wystąpieniu uprzywilejowanej orientacji dendrytów w środku ścianki oraz obszarów ziarn równoosiowych przy powierzchni zewnętrznej i wewnętrznej [8]. Zasadniczą, środkową część ścianki stanowi struktura dendrytyczna posiadająca uprzywilejowany kierunek wzrostu [100] [6]. Warunki

¹ dr inż., walenty.jasinski@ps.pl

² mgr inż., pawel.zawada@ps.pl

nagrzewania rur w reformerze powodują zróżnicowanie rozkładu temperatury na ich długości i średnicy [5]. Długotrwała eksploatacja powoduje zmiany fazowe i strukturalne w materiale rury, będące w ścisłej zależności od lokalnej temperatury pracy rur [1,2]. Wyniki badań właściwości mechanicznych wykazują znaczne zróżnicowanie i zależą od warunków eksploatacji [5]. Celem badań było ustalenie rodzaju i stopnia zaawansowania zmian budowy fazowej i mikrostruktury materiału rury wymontowanej z reformera po 53300 h eksploatacji oraz wyjaśnienie wpływu struktury pierwotnej na te zmiany.

2. METODYKA BADAŃ

Badania prowadzono na rurze ϕ 140 x 12 mm wykonanej technologią odlewania odśrodkowego z austenitycznego staliwa H39WM (25%Cr, 35%Ni i 0,5%Nb oraz dodatek Zr i Ti) wymontowanej z reformera po 53300 h eksploatacji. Odcinki próbne pobrano z obszaru wlotu substratów (oznaczenie 0), z obszaru 1,65 m od wlotu (oznaczenie 1), z obszaru 3,5 m od wlotu (oznaczenie 2), z obszaru 6,0 m od wlotu (oznaczenie 3), z obszaru 8,5 m od wlotu (oznaczenie 4), z obszaru 10,5 m od wlotu (oznaczenie 5), oraz 12,5 m od wlotu (oznaczenie 6). Miejsca pobrania odcinków próbnych podyktowane były wynikami poprzednich badań [1 ÷ 6].

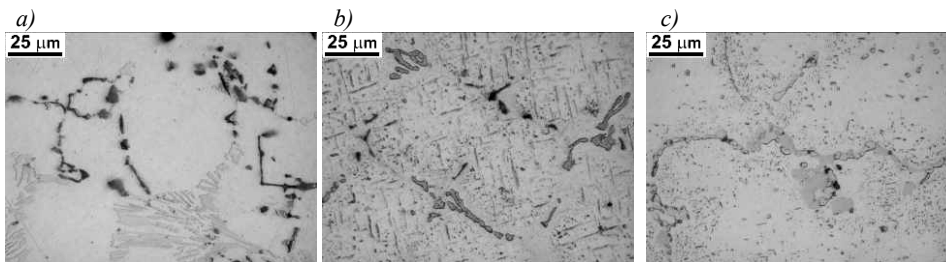
Badania mikroskopowe przeprowadzono na zglądach leżących w płaszczyźnie prostopadłej do osi rury. Obserwacje prowadzono na mikroskopie świetlnym Nikon EPIPHOT 200 oraz na elektronowym mikroskopie skaningowym Jeol typu JSM 6100 wyposażonym w system mikroanalizy rentgenowskiej EDS LINK ISIS-300. Próbki trawiono odczynnikami Murakami barwiącym fazę σ i węgliki chromu na brązowy kolor. Wydzielenia węglików typu MC pod działaniem odczynnika Murakami uzyskują jaśniejszy odcień. Faza G praktycznie nie zmienia barwy. Badania rentgenostrukturalne przeprowadzono na aparacie Philips z wykorzystaniem programu komputerowego X'Pert HighScore.

3. WYNIKI BADAŃ

Badania mikroskopowe przeprowadzone na próbkach pobranych z obszaru 0 (wlot substratów) potwierdziły wyniki poprzednich prac [1 ÷ 6], oprócz austenitu stopowego w obszarach międzydendrytycznych ulokowana jest eutektyka złożona z węglików $M_{23}C_6$ i węglików prostych typu MC – rys. 1a. Mikrostruktura i właściwości materiału na wlocie rury z racji niskiej temperatury w tym miejscu nie wykazują zmian i odpowiadają stanowi wyjściowemu. W obszarze 1 (1,65 m od wlotu substratów) na tle austenitu obserwuje się liczne wydzielenia fazy σ – rys. 1b. Obserwacje próbek z obszaru 4 (8,5 m od wlotu substratów) ujawniły pojawienie się fazy G w eutektyce oraz wyraźną koagulację wydzieleni faz międzymetalicznych na tle austenitu – rys. 1c.

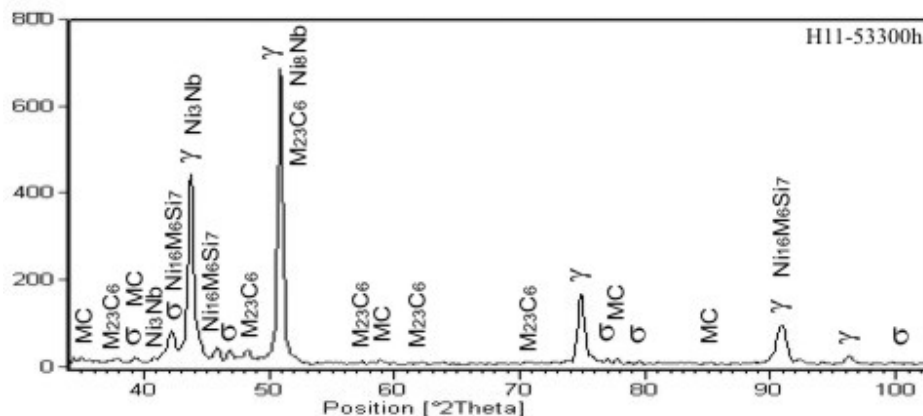
Rentgenostrukturalna analiza fazowa obszaru 1 wykazała obok stopowego austenitu, węglików MC i $M_{23}C_6$ pojawienie się znacznej ilości fazy σ oraz słabych refleksów faz Ni_3Nb , Ni_8Nb oraz G ($Ni_{16}M_6Si_7$), gdzie M oznacza Nb, Ti i Zr – rys. 2.

Rentgenostrukturalna analiza fazowa obszaru 4 wykazała obok austenitu stopowego, węglików MC i $M_{23}C_6$ pojawienie się faz σ , Ni_3Nb , Ni_8Nb oraz G ($Ni_{16}M_6Si_7$) – rys. 3.



Rys. 1. Mikrostruktura odlewanej odśrodkowo rury H39WM po 53300 h eksploatacji, traw. Murakami: a) przy wlocie, b) w odległości 1,65 m od wlotu, c) w odległości 8,5 m od wlotu

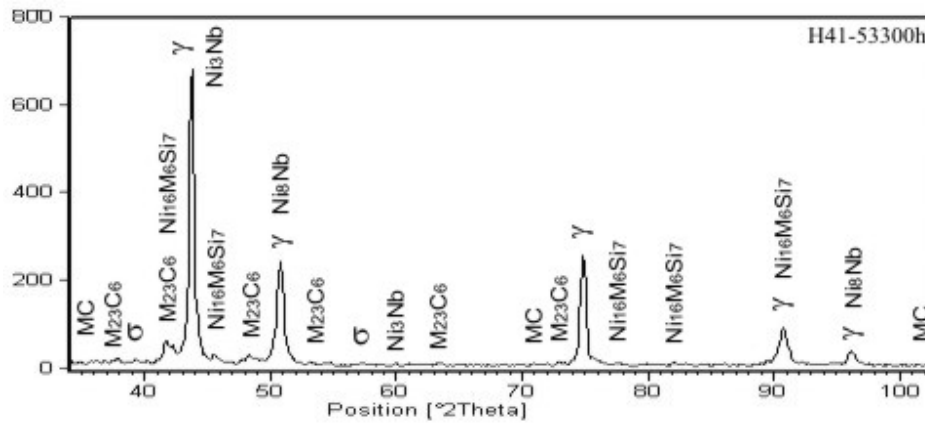
Fig. 1. Microstructure of the centrifugally cast pipe H39WM after 53300 h of operation, Murakami etched: a) at the tube inlet, b) at 1,65 m from the tube inlet, c) at 8,5 m from the tube inlet



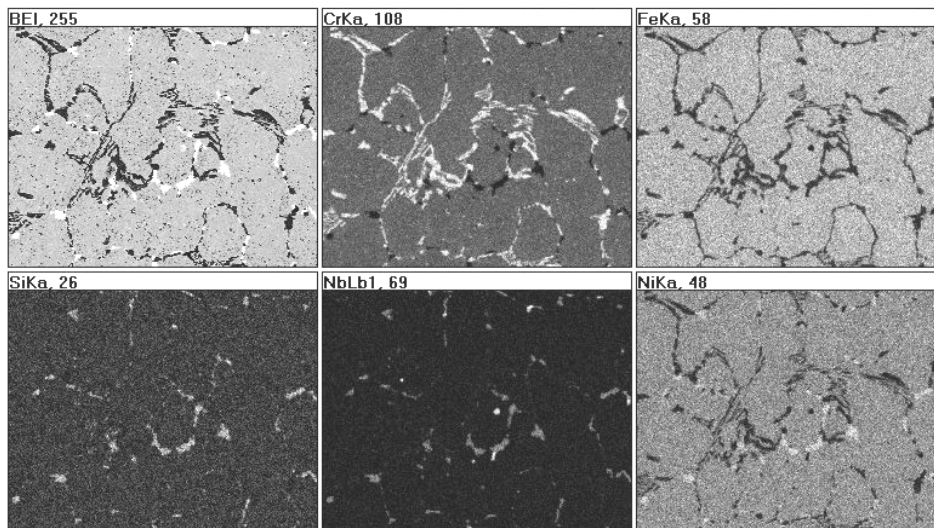
Rys. 2. Dyfraktogram materiału rury H39WM z obszaru 1 po 53300 h eksploatacji

Fig. 2. The diffractogram of the tube material H39WM from area 1 after 53300 h of operation

Wyniki rentgenostrukturalnej analizy fazowej potwierdzają wyniki mikroanalizy powierzchniowej i punktowej. Powierzchniowy rozkład pierwiastków w obszarach 1 ÷ 6 ujawnia występowanie w eutektyce oprócz wydzielen bogatych w chrom również wydzielenia, w których koncentruje się niob, krzem i nikiel. Na przykładowym rozkładzie powierzchniowym z obszaru 4 ciemne miejsca na obrazie elektronów wstecznie rozproszonych BEI odpowiadają fazie bogatej w chrom, natomiast jasne miejsca odpowiadają podwyższonej koncentracji niobu, krzemu i niklu – rys. 4.



Rys. 3. Dyfraktogram materiału rury H39WM z obszaru 4 po 53300 h eksploatacji
 Fig. 3. The diffractogram of the tube material H39WM from area 4 after 53300 h of operation



Rys. 4. Rozkład powierzchniowy pierwiastków – obszar 4 po 53300 h eksploatacji - x500
 Fig. 4. Mapping from area 4 after 53300 h of operation – x500

Mikroanaliza punktowa przeprowadzona na próbce z obszaru 4 potwierdza pojawienie się w eutektyce nowej fazy $G - Ni_{16}M_6Si_7$ – rys. 5. Dyspersja faz σ , Ni_3Nb , Ni_8Nb uniemożliwia przeprowadzenie mikroanalizy. Wyniki mikroanalizy rentgenowskiej zamieszczono w tabeli 1.

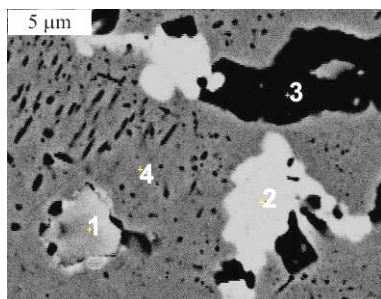


Tabela 1

pkt	Zawartość % wag.						
	Cr	Ni	Nb	Ti	Zr	Si	Mn
1	5,19	1,10	50,99	27,10	14,46	-	1,12
2	2,76	48,71	27,87	2,13	4,18	10,12	-
3	86,80	4,96	-	-	-	0,13	0,36
4	23,01	35,80	-	-	-	1,52	1,38

Fe - reszta

Rys. 5. Mikroanaliza punktowa wydzielen z obszaru 4 po 53300 h eksploatacji – x5000

Fig. 5. Point microanalysis of precipitations from area 4 after 53300 h of operation – x5000

4. Dyskusja wyników

Długotrwała eksploatacja rur katalitycznych w temperaturach ponad 700 °C doprowadza do zmian w rodzaju, ilości i morfologii faz międzymetalicznych powstających na bazie dendrytycznej mikrostruktury żaroodpornego staliwa H39WM. Mikrostruktura obszaru 0 (0,15 m od wlotu substratów) zawiera stopowy austenit i eutektykę składającą się z węglików $M_{23}C_6$ i MC.

Badania rentgenostrukturalne i metalograficzne ujawniły znaczny udział fazy σ w obszarze 1 i praktycznie jej brak w obszarze 4. Prawdopodobną przyczyną jest wyższa temperatura w tych obszarach rury od temperatury wydzielenia fazy σ (ok. 820 °C) z roztworu stałego Fe – Cr. Rentgenowska analiza fazowa pozwala wnioskować, że powyżej 820 °C występuje przemiana węglika NbC w koherentną z austenitem fazę γ'' (Ni_3Nb), a następnie w niekoherentną fazę TCP typu G ($Ni_{16}M_6Si_7$) [7]. Efektem przemian jest zmniejszenie utwardzenia wydzieleniowego austenitu. Brak umocnienia austenitu w obszarach 4 i 5 wydzieleniami fazy σ i γ'' jest przyczyną inicjacji procesu pełzania w tych obszarach. Ponadto w obszarze 4, 5 i 6 obserwuje się koalescencję składników eutektyki.

Jak w każdym procesie termicznego oddziaływania zmiany mikrostruktury są funkcją temperatury i czasu. Podwyższona temperatura w obszarach 4, 5 i 6 spowodowała koagulację wydzieleni faz międzymetalicznych i w konsekwencji obniżenie właściwości mechanicznych po 53300 h eksploatacji. Spadek właściwości mechanicznych materiału rury eksploatowanej w temperaturze powyżej 820 °C potwierdza brak wpływu orientacji krystalograficznej struktury wyjściowej i znaczący wpływ procesów wydzieleniowych na stabilność struktury odlewanych osiowo rur katalitycznych.

Podsumowanie wyników badań wskazuje, że degradacja dendrytycznej mikrostruktury i niszczenie materiału na drodze pełzania w obszarach 4 i 5 jest na etapie bardzo powolnych zmian i wymaga dalszego monitorowania.

5. WNIOSKI

Przeprowadzone badania pozwalają stwierdzić, że utrata własności użytkowych materiału rur katalitycznych w obszarach 4, 5 i 6, tj. powyżej 790 °C wynika z degradacji dendrytycznej mikrostruktury, braku utwardzenia wydzieleniowego materiału rur i nie zależy od orientacji krystalograficznej struktury wyjściowej. Stopień zaawansowania procesu wymaga monitorowania (podczas dalszej eksploatacji) mikrostruktury i właściwości materiału rur katalitycznych.

LITERATURA

- [1] A. Biedunkiewicz, W. Jasiński, M. Ustasiak: Degradacja materiału rur katalitycznych reformingu, *Archiwum Technologii Maszyn i Automatyzacji*, 1993, 12, s.269 - 283
- [2] W. Jasiński, M. Ustasiak; Zmiana właściwości materiału rur katalitycznych reformera, *Inżynieria Materiałowa* – 1999, 6 (113), 620 ÷ 623
- [3] M. Ustasiak, W. Jasiński; Wpływ warunków eksploatacji na strukturę stopów 24/24Nb, *Inżynieria Materiałowa* – 2000, 1(114), 28 ÷32
- [4] W. Wysiecki, M. Ustasiak, W. Jasiński; Regeneration of 24/24 Nb heat resistant steels after long-term service in the range of temperatures of σ phase formation, *Advances in Manufacturing Science and Technology, Polish Academy of Sciences, Committee of Mechanical Engineering*, vol.24, No 4, 2000, s . 43 – 59
- [5] Jasiński W.: The Changes of the Reforming Catalytic Tubes Material Structures, *ISSN 1392-1320 Materials Science (Medziagotyra)*, 2002, 4 (8), s. 399 ÷ 402
- [6] Jasiński W., Zawada P.; Struktura odlewanych odśrodkowo rur katalitycznych po długotrwałej eksploatacji, *Archiwum Odlewnictwa* – 2003, 7 (7/3), 81-86
- [7] B. Mikołowski; Stopy żaroodporne i żarowytrzymałe – Nadstopy, *Wydawnictwo AGH, Kraków* 1997
- [8] Wu X.Q., Jing H.M., Zheng Y.G., YAO Z.M., Ke W., Hu Z.Q.; The eutectic carbides and creep rupture strength of 25Cr20Ni heat-resistant steel tubes centrifugally cast with different solidification conditions, *Materials Science and Engineering A293* (2000) s. 252-260

MICROSTRUCTURE OF H39WM SUPERALLOY AFTER 6-YEARS OF EXPLOITATION

SUMMARY

The author presents results of LMA and XRD investigation of H39WM material from centrifugal casted pipe which worked in catalytic reformer for 53300 hours. During the exploitation the temperature of the pipe ranges from 500 °C in substrates inflow to 840 °C at outlet of products. Structural and phase changes which were observed in the material of the pipe were increasing with distance from the inter surface of tube. These changes depended on the temperature and time of exploitation and had influence on the mechanical properties of the pipe.

Recenzował: Prof. Jerzy Kubicki