

УДК 621.181:669.018

Л. Бабій¹, канд. техн. наук; О. Студент¹, докт. техн. наук;
А. Загурський², канд. техн. наук

¹Фізико-механічний інститут ім. Г.В. Карпенка НАН України

²Варшавський технічний університет, Польща

ОЦІНЮВАННЯ ТРИВАЛОЇ МІЦНОСТІ КОРПУСНИХ СТАЛЕЙ РЕАКТОРА ГІДРОКРЕКІНГУ НАФТИ З ВИКОРИСТАННЯМ ПАРАМЕТРА ЛАРСОНА-МІЛЛЕРА

Резюме. Досліджено високотемпературну тривалу міцність та швидкість усталеної повзучості у водні та на повітрі корпусної теплостійкої сталі типу 2,25Cr-1Mo. Сталь досліджували у вихідному стані та після їх високотемпературної деградації в наводнювальному середовищі за технологічних умов експлуатації реактора гідрокрекінгу нафти впродовж $6 \cdot 10^4$ год у вигляді зразків-свідків. Виявлено, що незалежно від стану (вихідний чи після деградації) теплостійкої сталі її швидкість усталеної повзучості у водні вища ніж на повітрі. Встановлено, що вплив підвищення температури випроб зростає зі зниженням рівня напружень. Вплив деградації сталі на швидкість повзучості суттєво переважає вплив водню. Аналіз тривалої міцності сталі 2,25Cr-1Mo у водні з використанням температурно-часового параметра Ларсона-Міллера показав, що у вихідному стані вона має значний запас міцності, а після $6 \cdot 10^4$ год експлуатації в реакторі її тривала міцність суттєво знижується, але ще не виходить з безпечного діапазону.

Ключові слова: тривала міцність, швидкість усталеної повзучості, високотемпературна воднева деградація, наводнювальне середовище.

L. Babiy¹, O. Student¹, A. Zagorski²

ASTIMATION OF LONG-TERM STRENGTH OF OIL HYDROCRACKING REACTOR STEELS USING LARSON-MILLER PARAMETER

The summary. The high temperature long-term strength and steady creep rate in hydrogen and in air of heat-resistant 2,25 Cr-1Mo steel were investigated. The steel was tested in the initial state and after high-temperature degradation in hydrogenated environment under working conditions of hydrocracking reactor service for $6 \cdot 10^4$ hours as the specimen-witnesses. It was revealed for both virgin and degraded heat-resistant steel that the steady creep rate in hydrogen is higher than in air. The effect of temperature increase enhances with the stress level decrease. Steel degradation effect on the creep rate prevails over the hydrogen influence. Analysis of long-term strength of 2,25 Cr-1Mo steel in hydrogen using temperature-time Larson-Miller parameter showed a huge safety margin of steel in the initial state, and after $6 \cdot 10^4$ hours of operation in a reactor its long-term strength reduced substantially, but not yet out of the safe range.

Key words: long-term strength, steady creep rate, high-temperature degradation, hydrogenated environment.

Вступ. Переорієнтація нафтопереробних комплексів на ефективніші технології глибокого перероблення нафти, зокрема гідрокрекінг, є актуальним для України завданням. Разом з тим, світовий досвід експлуатації реакторів гідрокрекінгу нафти за жорстких температурно-силових умов (температура воденьвмісного середовища до 450 °C і тиск до 16 МПа) свідчить про значні екологічні й економічні втрати від їх пошкодження. Чинні регламенти експлуатації реакторів передбачають контроль за деформацією повзучості, тріщиноутворенням, корозійними ураженнями, відшаруваннями протикорозійного шару тощо. Проте ці документи не враховують деградацію корпусних хром-молібденових сталей (15X2MФА або її зарубіжний аналог сталь 2,25Cr-1Mo), яка проявляється втратою їх фізико-механічних властивостей

внаслідок експлуатації у високотемпературному наводнювальному середовищі. На основі узагальнення даних та виявлення закономірностей деградації корпусних сталей реакторів гідрокрекінгу нафти в експлуатаційних умовах можна буде робити прогнозні оцінки щодо залишкового ресурсу цих відповідальних об'єктів та розробляти нові нормативно-технічні документи, які регламентуватимуть умови їх роботи.

Мета досліджень – оцінити роботоздатність сталі типу 2,25Cr-1Mo у вихідному стані та після $6 \cdot 10^4$ год експлуатації в реакторі гідрокрекінгу нафти у вигляді зразків-свідків на основі її випроб на тривалу міцність і повзучість.

Методичні аспекти досліджень. Для оцінювання деградації сталі в експлуатаційних умовах дослідили типову сталь SA 387 Gr. 11 Cl. 2 (сталь типу 2,25Cr-1Mo) у вихідному стані та після експлуатації в технологічному процесі гідрокрекінгу нафти впродовж $6 \cdot 10^4$ год у вигляді зразків-свідків. Умови деградації металу зразків-свідків відрізнялися від властивих корпусу реактора відсутністю напружень розтягу в зразках, які, безумовно, виникають у стінці корпусу реактора під час його експлуатації. Отже, вплив напружень на деградацію сталі в наших дослідженнях не враховано.

Випроби зразків на повзучість здійснили на заводській установці АІМА-5-2. Зразок навантажували через систему важелів (зі співвідношенням плечей 1:100) установки до необхідного зусилля 30 кН. Прикладене навантаження автоматично підтримувалось незмінним впродовж бази випроб.

Для випроб на повзучість і тривалу міцність використали методику [1], розроблену раніше для пришвидшення деградації зразків у водні. Двопозиційну установку оснащено вакуумними камерами для випроб зразків у газових середовищах під тиском до 0,5 МПа. Методика дала змогу випробовувати лабораторні зразки за тривалого навантаження розтягом в високотемпературному газоподібному середовищі.

Впродовж бази випроб (6 місяців) постійно контролювали температуру, зусилля та переміщення активного захвату, яке відбивало деформацію зразка в часі випроб, використавши для цього багатоканальний аналого-цифровий перетворювач АЦП І-7018 та спеціально розроблене програмне забезпечення. На його вхід подавали сигнали від термопари, тензометричного динамометра та балки прогину, покази яких попередньо градуювали на відповідні температуру, силу та переміщення.

Випроби на повзучість та тривалу міцність проводили за робочої для реактора температури (450 °С) або за максимальної в технологічному процесі гідрокрекінгу нафти температури (500 °С) на повітрі та у водні під тиском $P = 0,5$ МПа за постійного зусилля розтягу на зразку.

Отримані результати та їх аналіз. За результатами випроб на повзучість сталі 2,25Cr-1Mo у вихідному стані на повітрі при різних початкових рівнях σ_0 кількісно оцінили вплив температури випроб на швидкість усталеної повзучості (ШУП) (рис. 1б). Слід відзначити, що зростання ШУП, спричинене підвищенням температури випроб, сильнішає в міру зниження рівня напружень під час випроб на повзучість. Якщо за рівня напружень $\sigma_0 = 475$ МПа ШУП зростає в ~ 40 разів, то за $\sigma_0 = 360$ МПа – в понад 120 разів. Це принципово важливо враховувати при можливих відхиленнях від оптимальної температури технологічного процесу гідрокрекінгу. Аспект впливу температури випроб є дуже важливим ще й тому, що напруження в реальному корпусі реактора гідрокрекінгу нафти більш ніж вдвічі нижчі, аніж використані в лабораторних дослідженнях. Отже, можна припустити, що негативний вплив підвищення температури на ШУП корпусної сталі за експлуатаційних умов може бути ще відчутнішим.

Таке оцінювання зміни ШУП з підвищенням температури процесу важливе для прогнозування і початкової, і залишкової роботоздатності корпусної сталі на конкретному етапі її експлуатації. Цей аспект, безперечно, слід брати до уваги розробниками таких відповідальних конструкцій, як реактори гідрокрекінгу нафти під

час розрахунку їх ресурсу. При цьому дуже важливо вести облік тривалості експлуатації реактора за підвищеної температури, оскільки неврахування цього чинника може істотно знизити ресурс конструкції.

ШУП сталі й у вихідному стані, і після експлуатації однозначно знижується зі зменшенням початкового рівня напружень σ_0 [2, 3], причому і на повітрі, і у водні (рис. 2).

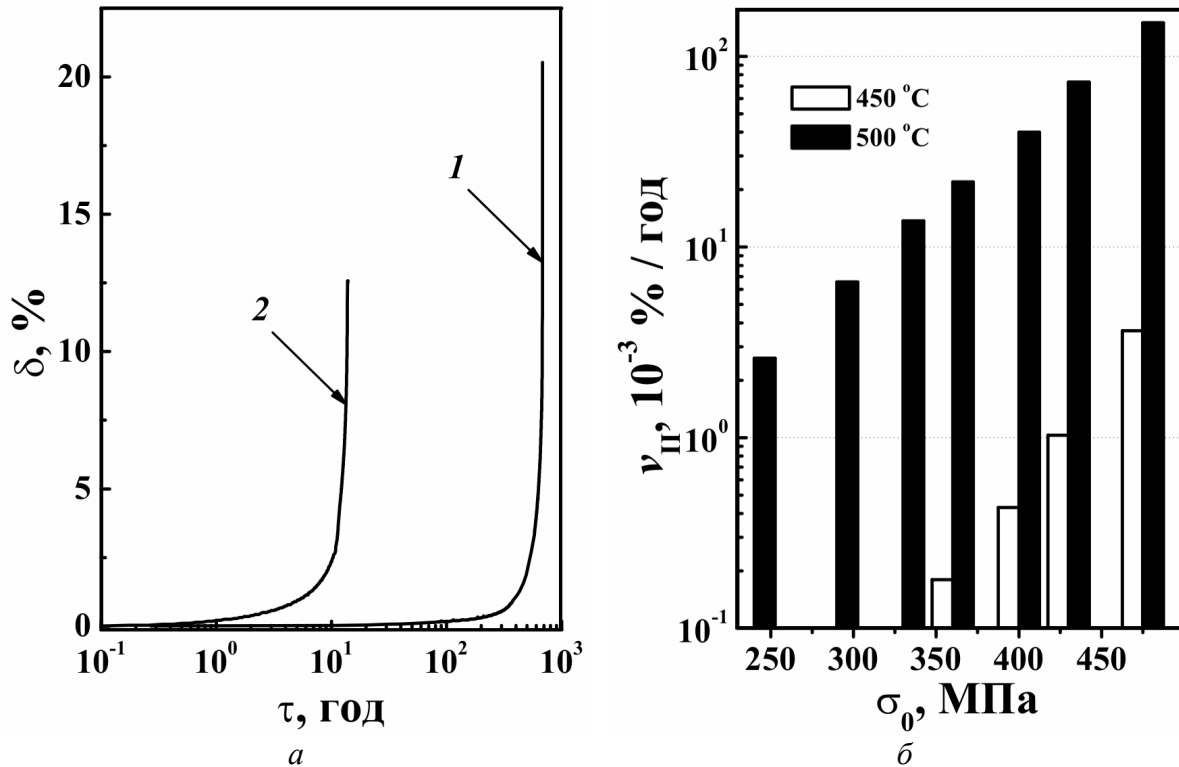


Рисунок 1. Типові криві повзучості $\delta - \tau$ за однакового початкового рівня напружень $\sigma_0 = 475$ МПа і температури 450 (1) і 500 (2) °С (а), та гістограми зміни ШУП ν_{II} за температури 450 (білі) і 500 (чорні стовпчики) °С залежно від початкового рівня напружень σ_0 (б) для сталі 2,25Cr-1Mo у вихідному стані на повітрі

Разом з тим, зі зменшенням σ_0 від 330 до 280 МПа ШУП експлуатованої сталі на повітрі зменшується майже у 15 разів, а у водні за такої самої зміни σ_0 – лише в 10,5 раза. Порівняння експлуатованої й неексплуатованої в реакторі сталі за ШУП при рівні $\sigma_0 = 330$ МПа свідчать, що у водні ШУП експлуатованого металу більш ніж в 110 разів перевищує її для сталі у вихідному стані. І це при тому, що за таких самих умов навантаження, але на повітрі, метал у вихідному стані навіть за бази випроб 4300 год взагалі не виявив схильності до повзучості, а експлуатований метал – показав найвищу із зафіксованих швидкість $\nu_{II} = 21 \cdot 10^{-3}$ % / год. Отже, очевидно, що вплив деградації є суттєвим і проявляється він за випроб і на повітрі, і у водні.

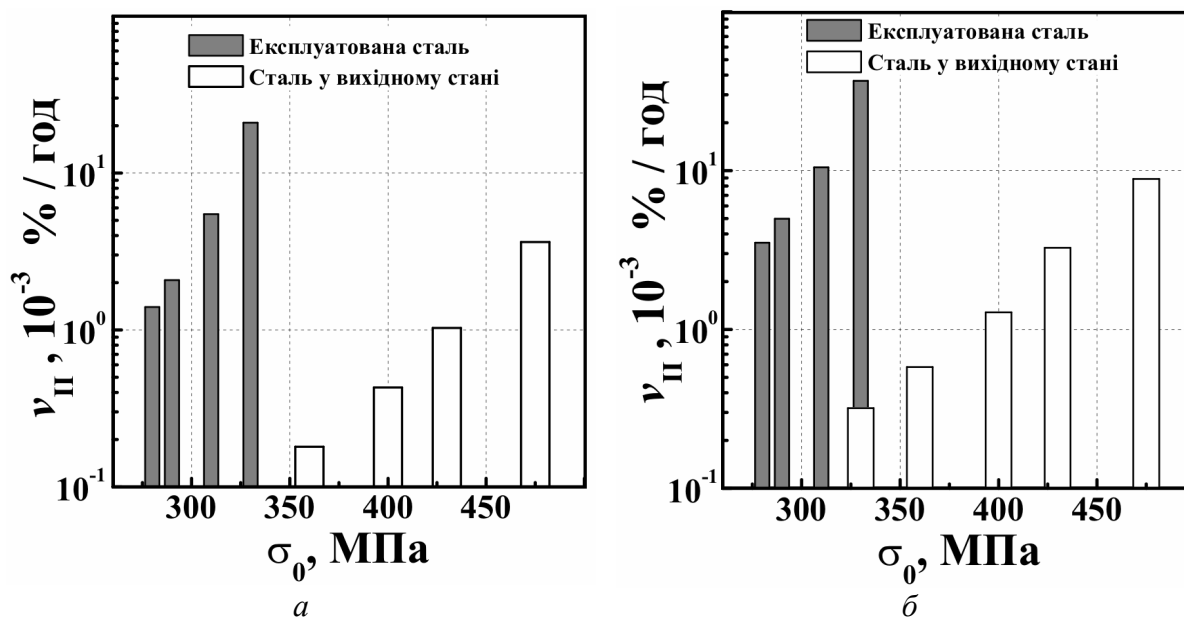


Рисунок 2. Гістограми ШУП v_{II} сталі 2,25 Cr-Mo у вихідному стані (білі) та після її деградації у вигляді зразків-свідків у технологічному процесі гідрокрекінгу нафти (сірі стовпчики), отримані за результатами випроб на повітрі (а) та у водні (б) за температури випроб 450 °С

Крім того, ШУП експлуатованої сталі за рівня $\sigma_0 = 330$ МПа і на повітрі, і у водні по крайній мірі в 5,5 і 4,1 рази вища, ніж швидкість v_{II} для неексплуатованої сталі у відповідному середовищі, але за істотно вищого рівня $\sigma_0 = 475$ МПа. А спостережена практично однакова швидкість повзучості у експлуатованій і неексплуатованій сталі у водні, але за різуче різних значень σ_0 (280 і 430 відповідно в експлуатованій і неексплуатованій сталі) прямо вказує на те, що ШУП є показником, чутливим до деградації металу в експлуатаційних умовах (рис. 2б). Адже для експлуатованої сталі отримали практично таке ж саме значення ШУП, як і для неексплуатованої, але за істотно (на 150 МПа) нижчих напружень. Цей важливий аспект прояву деградації металу в експлуатаційних умовах на його опірність повзучості особливо важливо враховувати, оцінюючи поточний стан металу.

Порівняння ШУП залежно від рівня напружень σ_0 для сталі 2,25 Cr-1Mo у вихідному стані і після $6 \cdot 10^4$ год експлуатації в реакторі гідрокрекінгу нафти в якості зразка свідка (рис. 3) дозволяє стверджувати, що за відповідних рівнів σ_0 і на повітрі, і у водні швидкість v_{II} істотно вища в експлуатованій сталі порівняно зі сталлю у вихідному стані. Це особливо яскраво видно за робочої для реактора температури 450 °С.

Слід відзначити, що ефект водню на ШУП сталі у вихідному стані за обох температур випроб слабо залежить від рівня напружень σ_0 . Зокрема, величина ШУП сталі у водні при $\sigma_0 = 360$ МПа зростає приблизно в 2,5 рази за випроб при 500 °С і в 3,2 рази – при 450 °С.

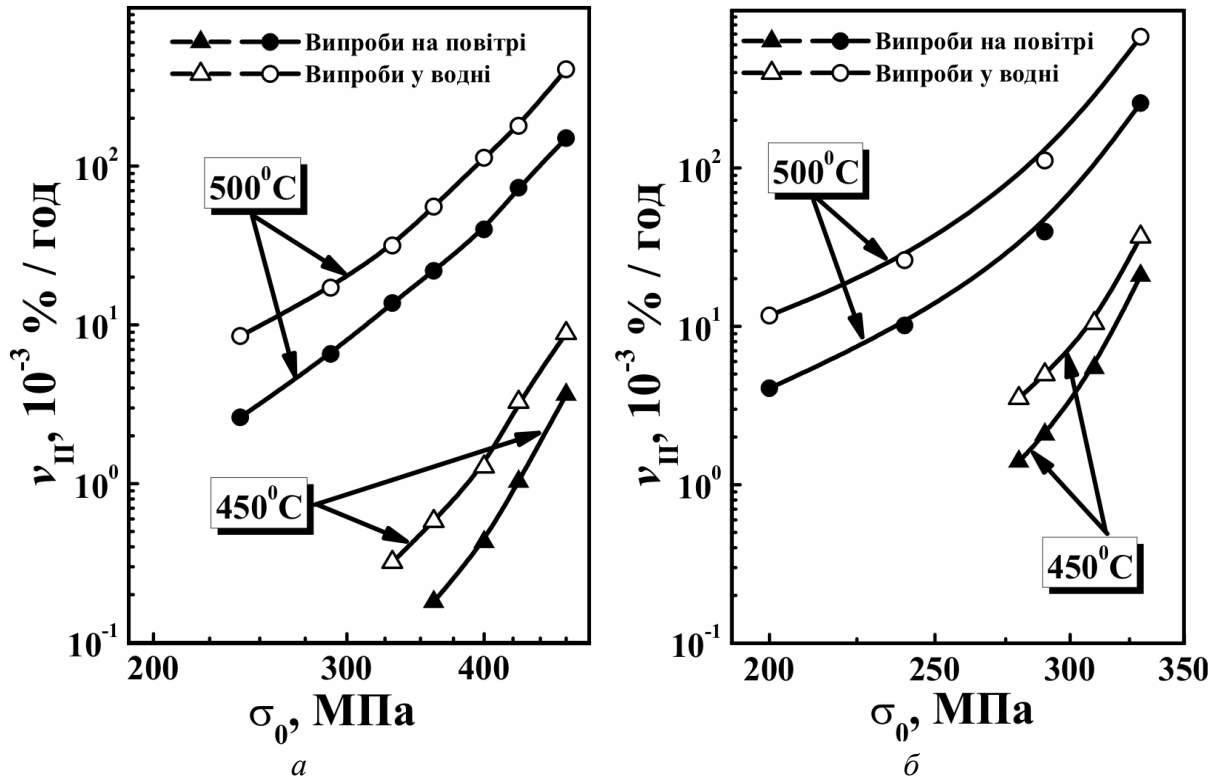


Рисунок 3. Залежності ШУП v_{II} сталі 2,25 Cr-Mo у вихідному стані (а) та після деградації в реакторі у вигляді зразків-свідків (б)

В експлуатованій сталі ефект водню на ШУП має дві особливості. По-перше, ефект від впливу водню як випробувального середовища на ШУП експлуатованої сталі дещо знижується. Якщо за температури 500 °C це практично не помітно (ШУП у водні при $\sigma_0 = 330$ МПа зростає приблизно так само, як і у вихідному стані у 2,6 раза), то при 450 °C цей ефект стає особливо різким (ШУП у водні при $\sigma_0 = 330$ МПа зростає лише в 1,75 раза, тоді як для сталі у вихідному стані під впливом водню ШУП при майже такому ж σ_0 зростало в 3,2 раза). Це може бути пов'язано з дефектами в експлуатованому металі, які служать пастками для водню та внаслідок цього може зменшуватися кількість водню, яка впливає на процес деформування зразка.

Друга особливість впливу водню на ШУП експлуатованого металу полягає в тому, що зростання ШУП у водні стає сильніше залежним від рівня напружень σ_0 . Причому ефект впливу водню на ШУП слабо посилюється (від 2,6 до 2,8 раза зі зниженням σ_0 від 330 до 200 МПа) за температури випроб 500 °C, але сильніше зростає при 450 °C (від 1,75 до 2,5 зі зниженням σ_0 від 330 до 280 МПа). Останнє є дуже небезпечним проявом впливу водню на деградований метал, оскільки реальні напруження в стінці реактора є ще нижчими (150 МПа). Отже, якщо виявлена тенденція зберігатиметься, то водень може істотно підвищувати ШУП деградованої впродовж експлуатації корпусної сталі і тим самим знижувати ресурс реактора гідрокрекінгу нафти.

Найчастіше ресурс оцінюють, користуючись характеристиками тривалої міцності, отриманими на повітрі, або будують серію кривих у координатах “напруження σ_0 – час τ до досягнення певної деформації”, апріорі задаючи її критичне значення. Щоб вичленити вплив водню, побудували такі залежності і на повітрі, і у водні для сталі у вихідному стані [4]. Інтенсифікуючий вплив водню на повзучість очевидний і він підсилюється зі зниженням напружень σ_0 (рис. 4). Це означає, що коли критичний рівень деформації корпусної сталі не залежить від типу середовища, то у водні він

досягатиметься швидше, ніж на повітрі. Важливо відзначити, що оскільки криві досягнення відповідної деформації на повітрі і у водні розходяться зі зниженням рівня напружень, то за робочих у стінці корпусу реактора напружень це повинно проявитися ще яскравіше. Звідси зрозуміло, що водень може вплинути на реальну довговічність конструкції.

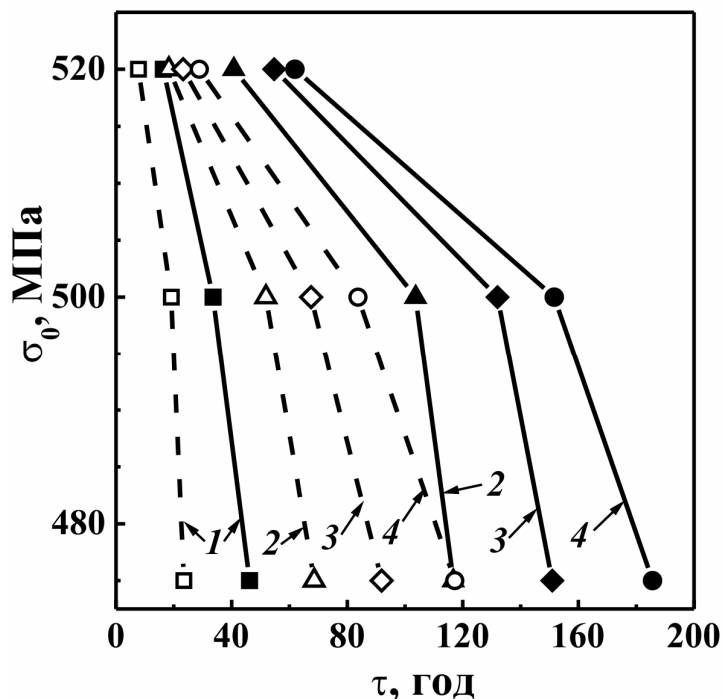


Рисунок 4. Ділянки кривих тривалої міцності для сталі 2,25Cr-1Mo у вихідному стані на повітрі (чорні) і у водні (білі позначення), отримані за досягнення деформації 0,2(1), 0,6(2), 0,8(3), 1,0(4) % внаслідок повзучості при температурі 450°C

Отримані дані важливі для забезпечення надійної експлуатації реакторів гідрокрекінгу нафти, оскільки зазвичай в розрахунок їх конструктивної міцності закладаються дані, отримані на повітрі. Згідно з отриманими результатами вони є надто оптимістичні та істотно переоцінюють роботоздатність сталі, що само собою є небезпечним.

Щоб виокремити вплив водню і деградації властивостей, побудували криві тривалої міцності $\sigma_0 - \tau_f$ на повітрі і у водні для сталі у вихідному стані та після експлуатації (рис. 5а). З їх аналізу випливає, що вплив деградації, спричиненої експлуатацією, набагато сильніший порівняно зі впливом водню.

Представлені на рис. 5а результати наведено з використанням відомого температурно-часового параметра Ларсона-Міллера $LMP = T (20 + \lg \tau_f)$, де T – температура випроб, К, а τ_f – час до руйнування зразків, год (рис. 5б).

Зона, обмежена на рис. 6 пунктирними лініями, відповідає безпечному діапазону експлуатації дослідженої сталі (згідно з нормативним документом ASTM A542). Точками у формі зірочок на цьому ж рисунку наведено літературні дані, отримані за вищої температури випроб на тривалу міцність (500...600 °C) [5].

Криві тривалої міцності в координатах $\sigma_0 - \tau_f$ (рис. 5а) перебудували в координатах $\sigma_0 - LMP$. Внаслідок цього отримані в роботі дані розташувалися двома смугами (рис. 5б). У верхню смугу потрапили дані для сталі у вихідному стані, випробуваній за температур 450 і 500 °C на повітрі і у водні. Причому розбіжність чотирьох залежностей стає незначною. В нижню смугу потрапляють дані для сталі експлуатованої в реакторі, також випробуваної за температур 450 і 500 °C на повітрі і у

водні. І в цьому випадку розбіжність даних теж незначна. Отже, використання параметра Ларсона-Міллера дає змогу мінімізувати вплив температури випроб і випробувального середовища. Внаслідок цього криві тривалої міцності $\sigma_0 - LMP$, отримані за різної температури випроб і в різних середовищах, зводяться практично до двох: однієї для сталі у вихідному стані й іншої для експлуатованої сталі.

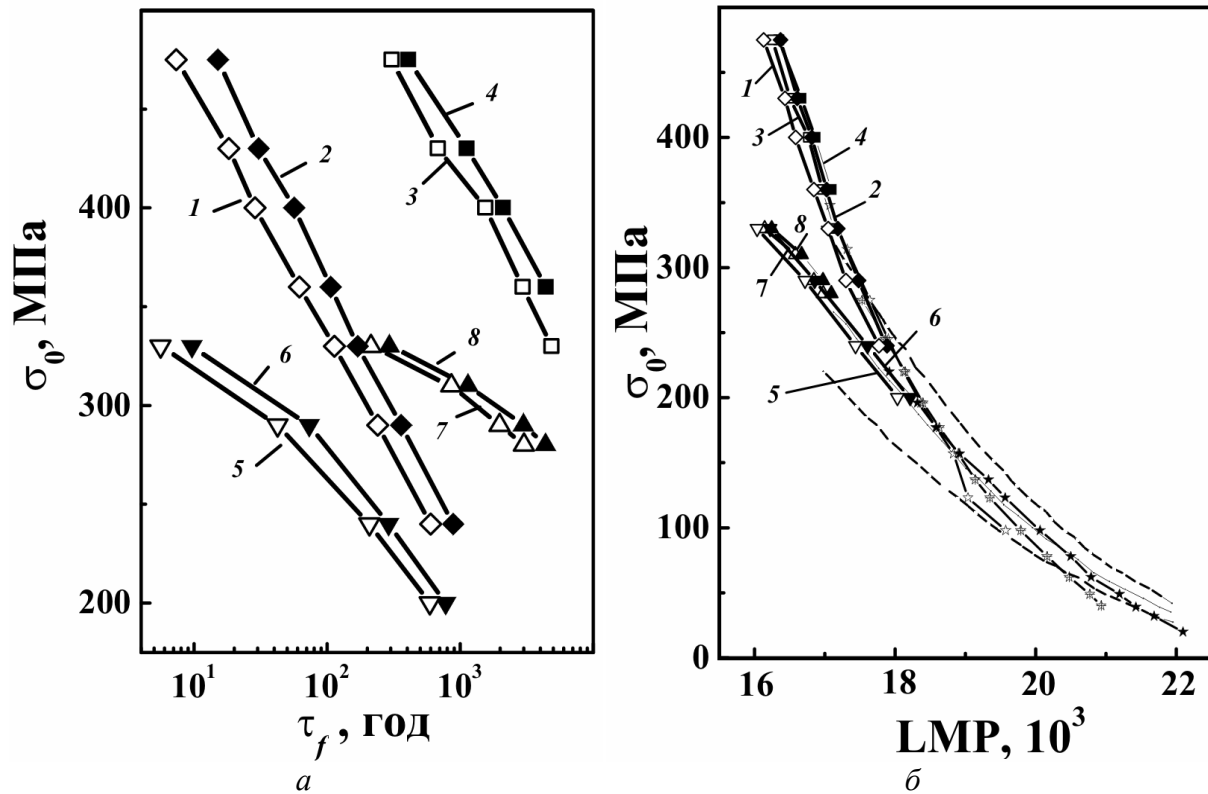


Рисунок 5. Криві тривалої міцності $\sigma_0 - \tau_f$ (а) та вплив деградації на їх розташування з використанням параметра Ларсона-Міллера (б) для сталі 2,25Cr-Mo у вихідному стані (1-4) та після $\sim 6 \cdot 10^4$ год експлуатації в технологічному процесі гідрокрекінгу нафти (5-8), отримані у водні (1, 3, 5, 7) і на повітрі (2, 4, 6, 8) за температури 500 (1, 2, 5, 6) і 450 (3, 4, 7, 8) °C. Зірочками нанесені літературні дані [5], отримані при 500, 550 і 600 °C

Аналіз діаграм, перебудованих з отриманих нами даних у координатах $\sigma_0 - LMP$, показує, що тривала міцність неексплуатованої сталі 2,25Cr-Mo добре узгоджується з літературними даними і задовольняє вимоги регламентуючого документа. Разом з тим після експлуатації в реакторі впродовж $\sim 6 \cdot 10^4$ год тривала міцність сталі хоча істотно знижується, проте все ще не виходить з діапазону безпечної експлуатації цієї сталі, виділеного на рисунку пунктиром.

Разом з тим слід не забувати, що досліджений експлуатований метал витримували в реакторі у вигляді зразків-свідків, які не були під навантаженням. А на корпус реактора, безумовно, діють напруження розтягу. Тому логічно припустити, що хоч отримані нами ефекти деградації доволі оптимістичні щодо подальшої експлуатації металу, проте реально вони можуть стати ще відчутнішими, якщо провести випробування металу, вирізаного з корпусу реактора. Адже відомо, що напруження розтягу інтенсифікують і структурні перетворення, і деградацію сталей [6]. Тому не слід відкидати можливу невідповідність властивостей деградованого металу зразків-свідків і корпусу реактора. Цей аспект обов'язково повинен враховуватися під час прогнозування залишкового ресурсу реакторів.

Висновки. Виявлено зростання швидкості усталеної повзучості за робочої для реакторів гідрокрекінгу нафти температури 450 °С, спричинене деградацією корпусної сталі типу 2,25Cr-1Mo в експлуатаційних умовах. Встановлено, що за робочої температури газоподібний водень інтенсифікує повзучість корпусної сталі і у вихідному, і в деградованому станах. Показано, що зростання швидкості усталеної повзучості, спричинене деградацією сталі 2,25Cr-1Mo внаслідок її експлуатації в зразках-свідках впродовж $6 \cdot 10^4$ год в реакторі гідрокрекінгу нафти, істотно перевищує її зростання, спричинене впливом водню як випробувального середовища. Проаналізовано тривалу міцність сталі 2,25Cr-1Mo у водні з використанням температурно-часового параметра Ларсона-Міллера і показано, що у вихідному стані за тривалою міцністю сталь у вихідному стані розташовується на верхній межі регламентованого діапазону її безпечної експлуатації і має значний запас міцності, а після $6 \cdot 10^4$ год експлуатації в реакторі її тривала міцність суттєво знижується і досягає середнього рівня безпечного діапазону.

Література

1. Student O. Z. An accelerated method of hydrogen degradation of structural steels by thermocycling / O. Z. Student // Фіз.-хім. механіка матеріалів. – 1998. – № 4. – С. 45-52. (Student O. Z. Accelerated method for hydrogen degradation of structural steel / O. Z. Student // Material Science. – 1998. – 34, №4. – P. 497–507.)
2. Babij L. Effect of the 2,25Cr-Mo-V steel degradation in service conditions on its creep in hydrogen / L. Babij, A. Zagórski, O. Student // Фіз.-хім. механіка матеріалів. – 2006. – Спецвипуск № 5, Т. 1. – С. 227–232.
3. Особливості повзучості сталі 2,25Cr-Mo після експлуатації в реакторі гідрокрекінгу нафти [Текст] / Л.О. Бабій, А. Загурський, О.З. Студент [та ін.] // Наукові нотатки. – 2007. – Вип. 20. – С. 4–9.
4. Peculiarities of hydrogen effect on the creep process in the Cr-Ni-Mo steel / A. Zagórski, O. Student, L. Babij [et al.] // Advances in Materials Science. – 2007. – V. 7, N. 1(11). – P. 211–218.
5. Long term creep–rupture behaviour of 813 K exposed 2.25–1Mo steel between 773 and 873 K / A.K. Ray, K. Diwakar, B.N. Prasad [et al] // Materials Science and Engineering. – 2007. – A 454–455. – P. 124–131.
6. Студент, О.З. Оцінка високотемпературної водневої деградації сталей енергетичного та нафтохімічного обладнання: автореф. дис. ... доктора техн. наук: спец. 05.02.01 «Матеріалознавство» [Текст] / О.З. Студент. – Львів, 2003. – 34 с.