

На правах рукописи

ХИСАЕВА ЗЕМФИРА ФАНИЛОВНА

**ПОВЫШЕНИЕ СТОЙКОСТИ МЕТАЛЛА ПЕЧНЫХ ТРУБ
К КОКСОТЛОЖЕНИЮ СИЛИЦИРОВАНИЕМ ПОВЕРХНОСТИ**

Специальность 05.02.01 – «Материаловедение»
(Машиностроение в нефтегазовой отрасли)

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Уфа - 2003

Работа выполнена на кафедре «Машины и аппараты химических производств»
Уфимского государственного нефтяного технического университета.

Научный руководитель доктор технических наук, профессор
Кузеев Искандер Рустемович.

Официальные оппоненты: доктор технических наук, доцент
Гареев Алексей Габдуллович;
кандидат физико-математических наук
Сергеев Владимир Ильич.

Ведущая организация ОАО «Салаватнефтеоргсинтез».

Защита состоится 5 декабря 2003 года в 14-00 на заседании диссертационного
совета Д.212.289.05 при Уфимском государственном нефтяном техническом
университете по адресу: 450062, Республика Башкортостан, г. Уфа,
ул. Космонавтов, 1.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Уфимского государственного
нефтяного технического университета.

Автореферат разослан 31 октября 2003 года.

Ученый секретарь
диссертационного совета

Ибрагимов И.Г.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Большинство трубчатых печей нефтепереработки и нефтехимии эксплуатируется в жестких условиях, характеризующихся высокими давлениями, температурой, а также агрессивностью технологической среды. Высокая температура и особенности нагреваемого сырья способствуют образованию и осаждению на поверхности печных труб кокса, который через адгезионные и диффузионные явления оказывает отрицательное воздействие и снижает эксплуатационную надежность всей печи.

Отложение кокса сокращает длительность пробега печи и приводит к увеличению расхода энергии, так как загрязнение труб ухудшает теплопередачу. Диффузия углерода из кокса снижает пластичность металла и делает трубы более подверженными разрушению из-за напряжений, появляющихся при циклических изменениях температуры или под действием изгиба. Когда науглероживание охватывает от 30 до 50% толщины стенки, оно становится наиболее частой причиной разрушения труб.

К сожалению, большинство известных методов борьбы с коксоотложением зачастую малоэффективны, а дорогостоящие зарубежные покрытия не всегда доступны. В связи с этим возникает необходимость разработки недорогого и действенного метода предотвращения отложения кокса на поверхности металла.

Одним из возможных решений данной проблемы является применение термодиффузионных покрытий на основе кремния. Обладая наименьшим химическим сродством к углероду, кремний является эффективным барьером на пути диффузии углерода в металл и должен подавлять коксоотложение на поверхности стали. Сложность проблемы заключается в разработке режима насыщения, способствующего образованию равномерных диффузионных слоев на сталях, применяемых для изготовления змеевиков трубчатых печей, и незначительным образом изменяющего механические свойства материала.

Цель работы. Разработка и исследование диффузионного силицидного покрытия для повышения стойкости металла печных труб к коксоотложению.

Задачи исследования

1. Теоретическое обоснование целесообразности применения силицирования для предотвращения коксоотложения и науглероживания поверхности металла.

2. Выбор метода силицирования, состава насыщающей смеси, а также условий насыщения для силицирования сталей, применяемых для изготовления змеевиков трубчатых печей.

3. Исследование адгезионных и механических свойств покрытия.

4. Выбор технологии нанесения покрытия на внутреннюю поверхность труб.

Научная новизна

1. Предложены составы насыщающих смесей и режимы силицирования, позволяющие получать равномерные по толщине диффузионные слои на сталях 10X23H18, 15X5M и 09Г2С.

2. Установлено, что силицирование позволяет примерно вдвое снизить адгезионную прочность сцепления нефтяного углерода с поверхностью металла. При этом уменьшение адгезионной прочности происходит независимо от класса стали и глубины силицированного слоя.

3. Показано, что силицирование снижает сопротивление стали малоцикловой усталости. Степень влияния поверхностной обработки на усталостную прочность стали определяется строением и механическими свойствами диффузионного слоя и убывает в ряду сталь 09Г2С, 15X5М, 10X23Н18.

Практическая ценность

1. Разработано термодиффузионное покрытие на основе кремния для защиты внутренней поверхности труб печных змеевиков от коксоотложения.

2. Разработаны конструкция муфеля и технология проведения процесса силицирования, позволяющая осуществлять насыщение внутренней поверхности труб.

3. Рекомендации по применению силицирования для защиты металла печных труб от коксообразования и науглероживания приняты к внедрению на ОАО «Уфаоргсинтез».

Апробация результатов работы. Основные положения диссертационной работы доложены и обсуждены на V Всероссийской научно-практической конференции «Инновации в машиностроении» (Пенза, 2002), I Всероссийской научной INTERNET-конференции (Уфа, 2003); 54-й Научно-технической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых УГНТУ (Уфа, 2003); Республиканской научно-практической конференции молодых ученых (Уфа, 2003).

Публикации. По результатам выполненных исследований опубликовано семь работ.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, четырех глав, общих выводов и содержит 112 страниц машинописного текста, в том числе 40 рисунков, 15 таблиц, список литературных источников из 109 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы, сформулированы цели и задачи исследований.

В первой главе рассмотрены и проанализированы работы, посвященные причинам образования дефектов в змеевиках трубчатых печей. Показано, что серьезной проблемой, уменьшающей срок службы змеевиков, является коксоотложение на внутренней поверхности труб и последующее науглероживание металла змеевика. Кокс приводит к местным перегревам и, как следствие, к

возникновению дефектов в этих местах, а науглероживание, изменяя структуру металла, вызывает его охрупчивание.

Существуют различные способы подавления образования кокса и предотвращения науглероживания. К числу этих способов относятся дорогостоящая модификация металла труб, а также ввод в сырье водяного пара, что отрицательно влияет на качество конечных продуктов. Наилучшие результаты достигаются применением специальных термодиффузионных покрытий. Несмотря на многие преимущества труб с покрытиями, многокомпонентное диффузионное насыщение не нашло широкого применения в РФ, а из однокомпонентных покрытий используются только алюминиевые. Между тем, перспективным является предварительное насыщение внутренней поверхности труб кремнием. В работах Кузеева И.Р., Ибрагимова И.Г. и Хайрудинова И.Р. показано, что покрытия из кремния и кварца, полученные методом плазменного напыления, позволяют предотвратить коксоотложение, а также значительно уменьшить диффузию углерода в металл. Кроме того, являясь одним из наиболее недорогих методов диффузионного поверхностного насыщения, силицирование повышает жаростойкость и коррозионную стойкость сталей.

В заключении первой главы сделаны выводы об актуальности выбранной темы диссертационной работы.

Во второй главе приведено описание материалов и методов исследования.

На основе данных литературных источников выбран метод насыщения металла печных труб кремнием. Силицирование предложено проводить в порошкообразных смесях на основе карборунда. Преимуществом этого метода является простота выполнения процессов, а также невысокая стоимость оборудования и легкость контроля.

Для осуществления процесса насыщения выбран состав насыщающей смеси, который состоит из карборунда SiC , инертной добавки, предотвращающей спекание смеси и налипание порошков на обрабатываемые изделия, - оксида алюминия Al_2O_3 или оксида марганца Mn_2O_3 и активатора, ускоряющего процесс силицирования, - фтористого аммония NH_4F . Приведены основные ха-

рактеристики используемых компонентов и рассмотрена технология проведения процесса силицирования в лабораторных условиях.

В качестве материала для исследований выбраны стали 15X5M и 10X23H18, которые широко используются для изготовления змеевиков трубчатых печей. Исследовалась также сталь 09Г2С, изучение которой проводилось для сравнения, поскольку большинство экспериментов по силицированию, описанных в литературе, выполнялось на углеродистых низколегированных сталях.

Поскольку силицирование поверхности и аустенизация сталей 09Г2С и 15X5М, а также закалка стали 10X23H18 протекают в одном температурном интервале, делается удобным совмещение этих процессов химико-термической обработки. В соответствии с рекомендуемой термической обработкой стали 09Г2С и 10X23H18 после силицирования охлаждали на воздухе, а сталь 15X5М после охлаждения подвергали отпуску при температуре 720 °С в течение 4-х часов.

Структуру силицированных слоев выявляли методами химического или электрохимического травления специально подобранными реактивами и исследовали на оптическом микроскопе МИМ-8М. Определение микротвердости проводили согласно ГОСТ 9450-76 на твердомере ПМТ-3 алмазной пирамидой с углом при вершине 136° и нагрузкой 15 г. Данная нагрузка является наиболее приемлемой для измерения микротвердости диффузионных слоев небольшой толщины.

Распределение легирующих элементов и кремния по толщине образца исследовали с помощью приставки электронно-зондового микроанализатора фирмы NORAN к растровому электронному микроскопу JEOL JSM 6400 при диаметре зонда не более 2 мкм. Анализировали образцы с известной микроструктурой после металлографического травления. Площадь сканирования для определения химического состава сталей составляла (50×50) мкм.

Увеличение сопротивления науглероживанию металла с повышенным содержанием в нем кремния широко известно. По поводу сопротивления силицированных слоев коксоотложению мнения разных авторов расходятся. В связи с

этим проводили исследования по изучению закономерностей адгезии нефтяного углерода к поверхности стали при наличии на нем силицидного диффузионного слоя.

Образование нефтяного углерода из жидкой фазы практически всегда происходит через структуру жидкого пека, поэтому все закономерности, выявленные при кристаллизации нефтяного пека, распространяются на кристаллизацию кокса. В связи этим адгезионные свойства силицидного покрытия исследовали на примере кристаллизации нефтяного пека.

Для изучения адгезии была изготовлена экспериментальная установка, приведенная на рис. 1. Значение силы адгезии определяли усилием, необходимым для вытягивания металлического стержня из реактора с закристаллизовавшимся пеком. Для избежания большого разброса экспериментальных данных контейнер с пеком после нагрева охлаждали на воздухе, а высота слоя пека была постоянной во всех экспериментах. Кроме того, в одном и том же опыте испытывали как силицированные, так и необработанные образцы из того же материала.

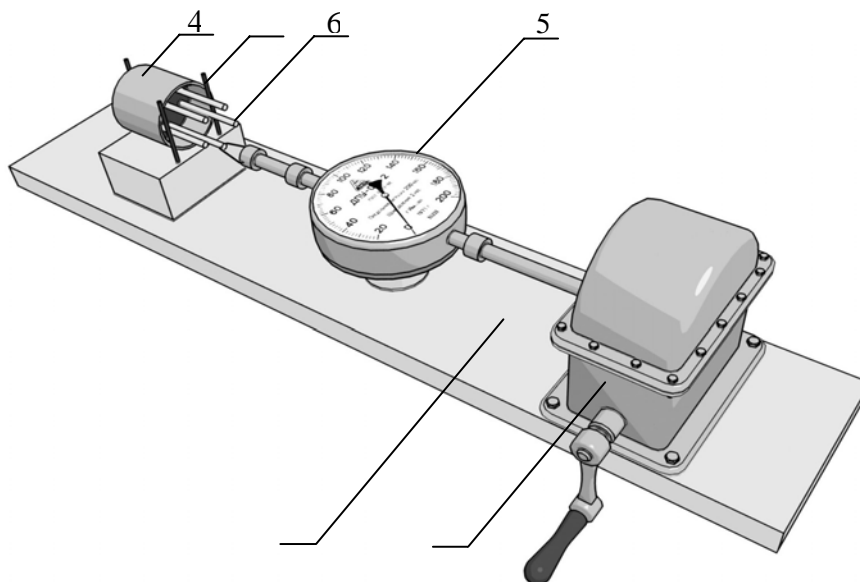


Рис. 1. Схема установки для изучения адгезии:

1 – корпус; 2 – червячная передача; 3 – стойки для крепления рабочего цилиндра; 4 – рабочий цилиндр; 5 – динамометр; 6 – исследуемые стержни

Особенностью эксплуатации трубчатых печей является периодичность проведения процесса паровыжига, в течение которого возможно возникновение напряжений, существенно превышающих допустимые. Известно, что при этом металл труб работает в режиме малоциклового усталости. Для изучения влияния силицирования на усталостную прочность стали, силицированные и, для сравнения, термообработанные образцы подвергались нагружению в малоциклового области по схеме симметричного изгиба.

Степень влияния диффузионного слоя на механические свойства стали зависит от отношения его толщины к размеру образца. Толщина распространенных жаростойких покрытий составляет от 20 до 125 мкм, поэтому для более выраженного эффекта поверхностного слоя усталостные испытания проводили на образцах диаметром 2 мм. Поскольку максимально допустимая температура эксплуатации для каждой стали различна, усталостные испытания проводили при комнатной температуре согласно ГОСТ 25.502-79. Частота нагружения образцов составляла 0,166 Гц, что исключало возможность их саморазогрева. Зависимости амплитуды напряжения от количества циклов до разрушения строили по средним значениям для пяти испытанных образцов на четырех уровнях нагрузки.

Обработку результатов экспериментов и оценку их погрешностей выполняли согласно ГОСТ 8.207-76.

С целью изучения особенностей разрушения силицированных образцов проводили фрактографические исследования усталостных изломов. Съёмку фрактограмм выполняли на растровом электронном микроскопе JEOL JSM 6400.

В третьей главе рассмотрен выбор режимов силицирования сталей, а также приведены результаты исследования адгезионных и механических свойств покрытия.

Необходимым условием при выборе режима силицирования ставили получение равномерного непористого диффузионного слоя, хорошо связанного с основой и не изменяющего микрогеометрию поверхности. В соответствии с этим были выбраны режимы силицирования для каждой стали (табл. 1).

Выбранные режимы силицирования

Марка стали	Состав смеси, %				Температура насыщения, °С
	Al ₂ O ₃	Mn ₂ O ₃	NH ₄ F	SiC	
09Г2С	30	-	3	67	1050
15Х5М	30	-	3	67	1050
10Х23Н18	-	15	10	75	1000

Установлено, что важным фактором, влияющим на качество силицированного слоя и его толщину, является отношение площадей насыщаемых поверхностей к объему смеси и расположение опытного образца относительно стенок контейнера, в котором проводится силицирование. Степень герметичности контейнера, напротив, не оказывает заметного влияния на структуру силицированных слоев.

Диффузия кремния вглубь металла приводит к образованию силицированного слоя, который, в зависимости от условий процесса и состава насыщающего материала, может состоять из одной или двух фаз. На рис. 2 показаны типичные микроструктуры, получаемые при силицировании исследуемых сталей предложенными методами при двухчасовом насыщении.

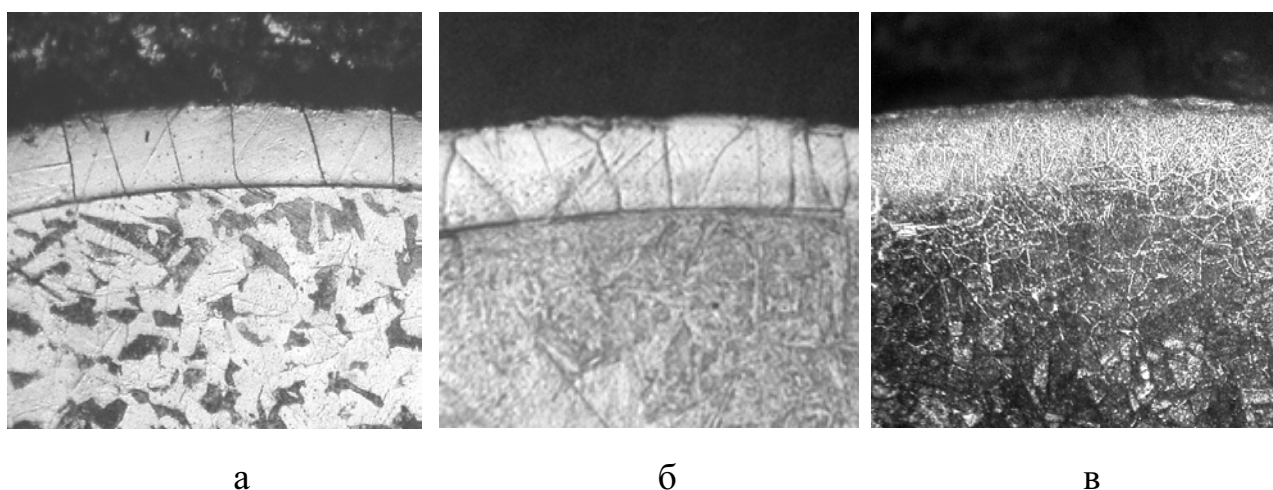


Рис. 2. Микроструктуры диффузионных слоев на сталях 09Г2С (а), 15Х5М (б) и 10Х23Н18 (в), 200[×]

Диффузионный слой на стали 09Г2С состоит из зерен кремнистого феррита (что подтверждается результатами микрорентгеноструктурного анализа) и имеет столбчатое строение: границы ферритного зерна, как правило, перпендикулярны поверхности металла и поверхности раздела феррит-аустенит. Большинство ферритных зерен диффузионного слоя отличается значительными размерами (до 75 мкм). Углерод, оттесняемый перемещающимся фронтом кремнистого феррита в подслой, образует углеродную прослойку, хорошо заметную при травлении структуры в растворе пикриновой кислоты. Силицированный слой на стали 15Х5М также состоит из столбчатых зерен кремнистого феррита; прослойка углерода в ее случае выражена более четко.

Совершенно иначе протекает диффузия кремния в сталь 10Х23Н18. Более низкая температура процесса силицирования и высокое содержание легирующих элементов в стали, по-видимому, приводят к образованию поверхностного слоя состоящего из двух фаз: тонкого слоя кремнистого феррита и обогащенного кремнием аустенита, четко обнаруживаемого при металлографическом травлении в реактиве Марбле. Известно, что подобные покрытия обладают более прочной связью с подложкой и оказывают меньшее влияние на механические свойства сталей по сравнению со слоями, имеющими выраженную концентрационную границу с сердцевиной.

Результаты микрорентгеноспектрального анализа на содержание кремния представлены на рис. 3. Наблюдается корреляция между расположением прослойки углерода на сталях 09Г2С и 15Х5М и снижением содержания кремния в этом месте. Кроме того, анализ распределения хрома по глубине силицированного слоя на стали 15Х5М (пунктирная линия на рис. 3) показал наличие максимума его содержания в области существования углеродной прослойки, что свидетельствует о повышенном содержании карбидов хрома в этом месте.

В табл. 2 приведены результаты исследования распределения легирующих элементов по толщине силицированных образцов. Из таблицы видно, что перераспределения легирующих элементов в покрытии на стали 10Х23Н18 и молибдена в покрытии на стали 15Х5М не наблюдается.

Содержание легирующих элементов по толщине силицированного образца

Марка стали	Легирующий элемент	Исходная концентрация легирующего элемента, атомн. %	Концентрация легирующего элемента на расстоянии от поверхности (мкм), атомн. %							
			1	10	20	30	40	50	60	70
09Г2С	Mn	1,83	1,12	1,06	1,09	1,09	1,41	1,64	1,72	1,85
15Х5М	Mo	0,47	0,39	0,42	0,38	0,43	0,45	0,46	0,36	0,43
10Х23Н 18	Cr	23,61	23,45	24,21	23,32	24,85	23,89	21,75	25,85	23,30
	Ni	16,35	16,28	16,29	16,48	16,58	16,45	16,89	15,58	16,35

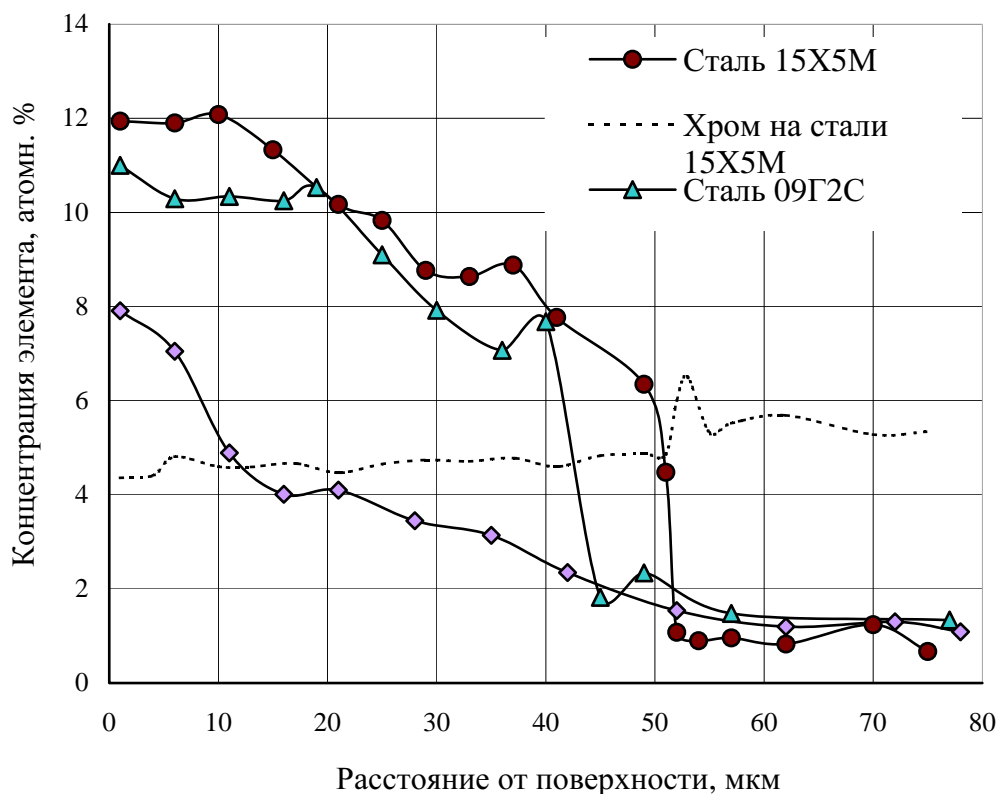


Рис. 3. Распределение кремния по толщине силицированного образца

Изменение концентрации марганца с глубиной слоя на стали 09Г2С, по-видимому, вызвано возникновением α -твердого раствора, который растворяет меньше марганца, чем аустенит.

На рис. 4 приведены результаты замера микротвердости по толщине силицированных образцов. Диффузия кремния вглубь металла приводит к увеличению микротвердости поверхности. При этом, несмотря на близкое содержание кремния в покрытии, средняя микротвердость силицированного слоя на стали 15Х5М значительно ниже, чем микротвердость диффузионного слоя на стали 09Г2С. Это, вероятно, является следствием особой термической обработки – отпуска, которому подвергалась сталь 15Х5М после силицирования.

Для выбранных режимов были получены зависимости толщины диффузионного слоя от продолжительности силицирования (рис. 5). Для всех исследованных сталей толщина диффузионного слоя увеличивается с продолжительностью процесса по параболическому закону. Несмотря на то, что состав смеси и режим силицирования стали 15Х5М подобны стали 09Г2С, глубина диффузионного слоя хромомолибденовой стали увеличивается гораздо быстрее. Это, видимо, связано со значительным влиянием хрома и молибдена на кинетику процесса насыщения.

Таким образом, проведенные эксперименты показали, что предложенные методы силицирования позволяют получить однородный по толщине диффузионный слой на исследуемых сталях с достаточно высоким содержанием кремния на поверхности.

Во второй части главы приводятся результаты исследования адгезионных и усталостных свойств образцов с покрытием.

Влияние силицирования на адгезионное взаимодействие нефтяного углерода с поверхностью металла показано на рис. 6. Из рисунка видно, что снижение адгезионной прочности наблюдается для всех исследованных сталей, причем отношение адгезии углерода к необработанному и к силицированному образцу составляет около двух и одинаково для всех сталей. При этом в исследованном интервале продолжительности силицирования адгезионная прочность не зависит от времени насыщения, а, следовательно, и от глубины диффузионного слоя.

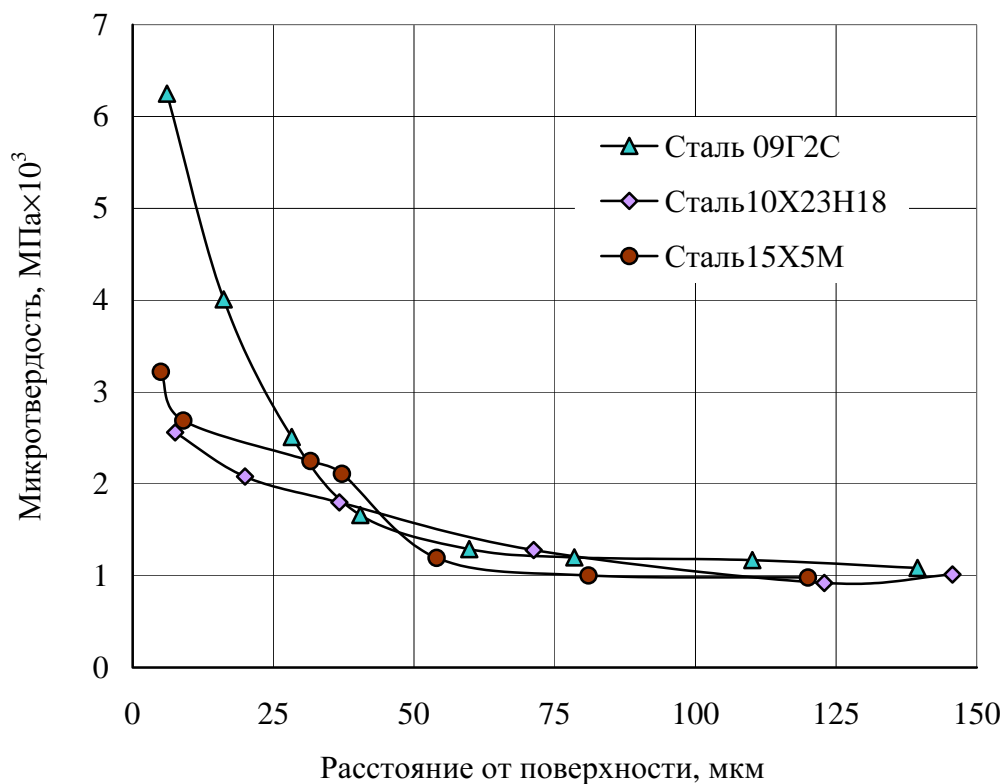


Рис. 4. Распределение микротвердости по толщине силицированного образца

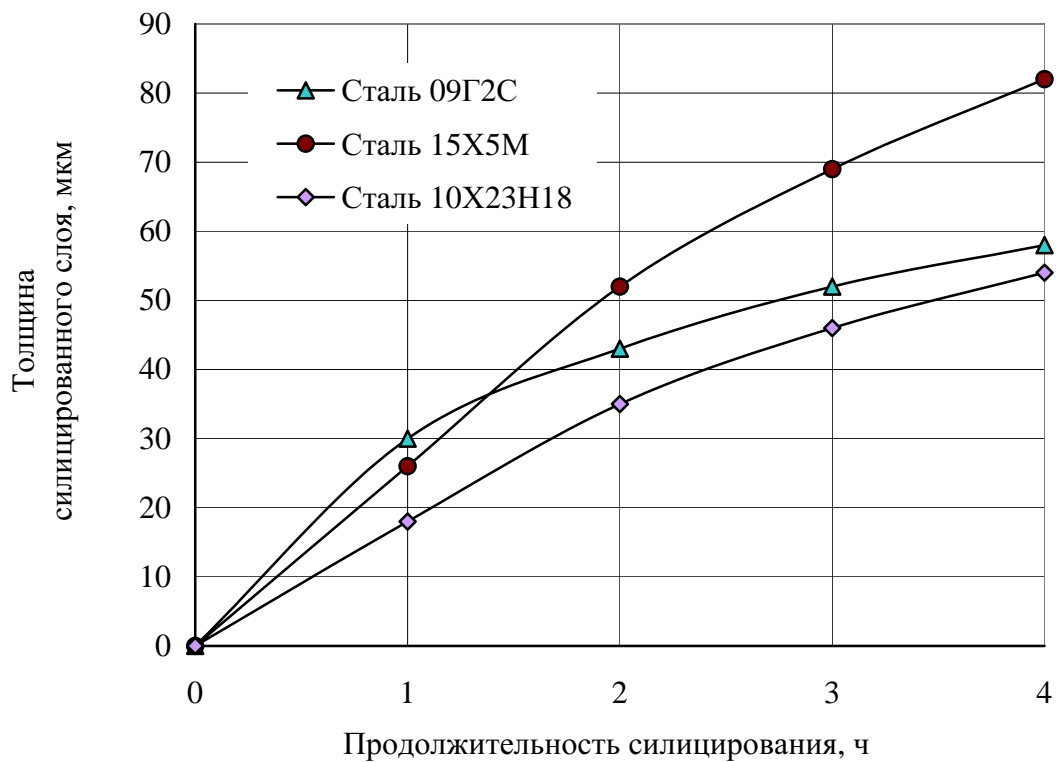


Рис. 5. Зависимость толщины силицированного слоя от продолжительности силицирования

Эффективность применения силицидного покрытия не уступает нанесению кварцевой пленки на поверхность стали. Исследования, проведенные Кузеевым И.Р., Ибрагимовым И.Г. и Хайрудиновым И.Р., показали, что кварцевое покрытие также примерно в два раза уменьшает адгезию кокса к поверхности металла. Однако метод плазменного напыления менее технологичен для обработки внутренней поверхности труб, чем силицирование.

Защитное действие кремния при легировании стали вызвано образованием на поверхности кремниевого оксида, обладающего высоким сопротивлением коррозии. Установленная независимость значения адгезионной прочности от толщины силицированного слоя указывает, что главной причиной снижения адгезии углерода к поверхности стали, по-видимому, является наличие тонкой пленки кремниевого оксида на поверхности.

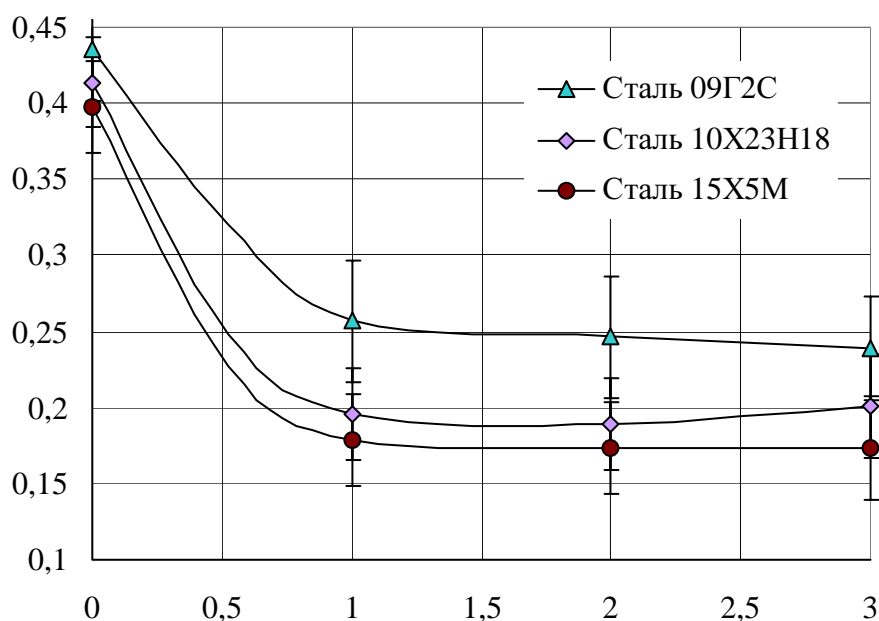


Рис. 6. Зависимость адгезии нефтяного пека от продолжительности силицирования

Слой окислов, содержащий исключительно большое количество кремнекислоты (более 50%), наблюдается в железокремнистых сталях при содержании

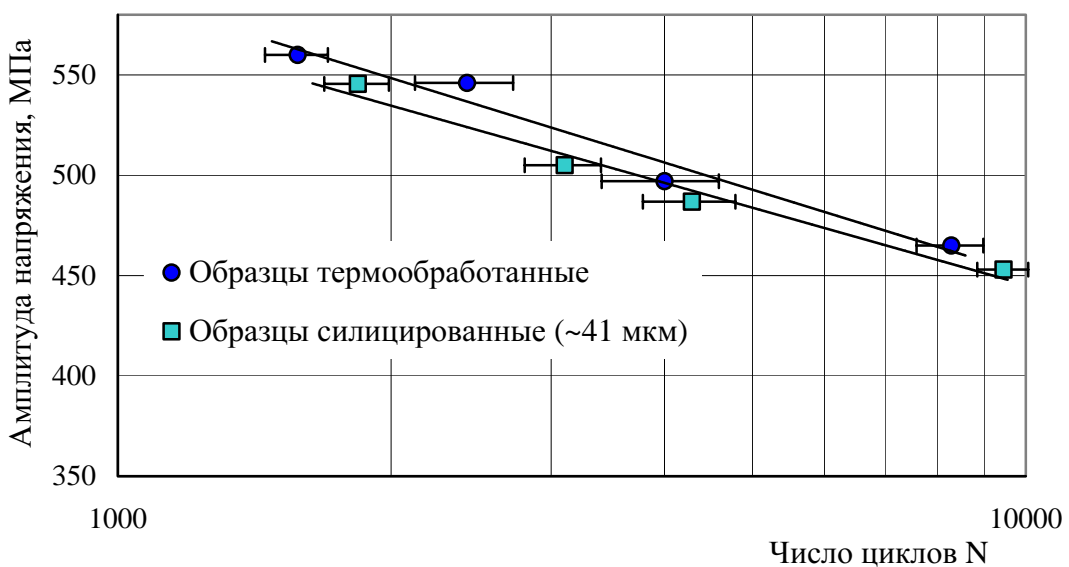
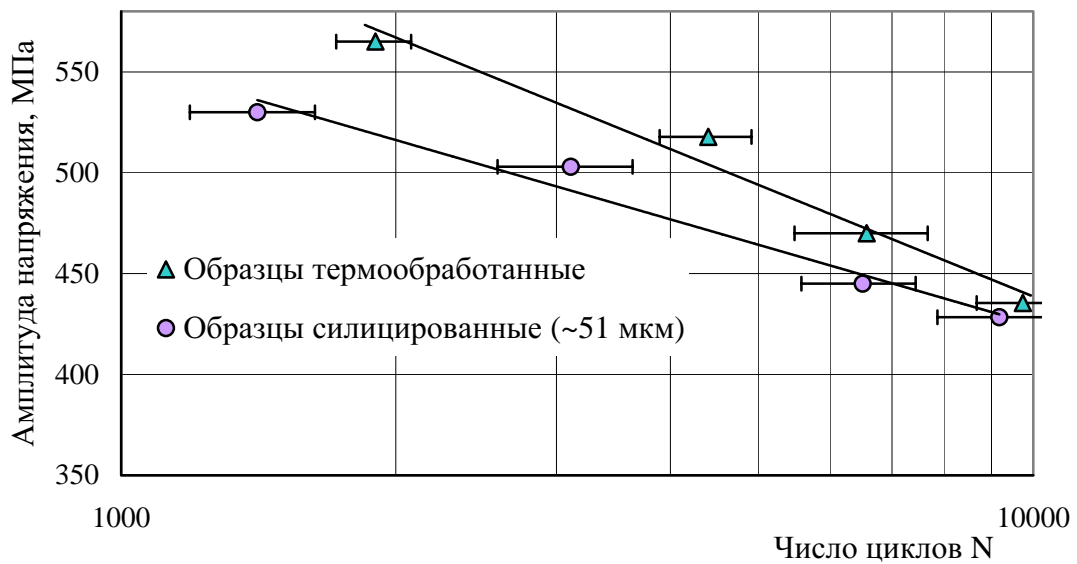
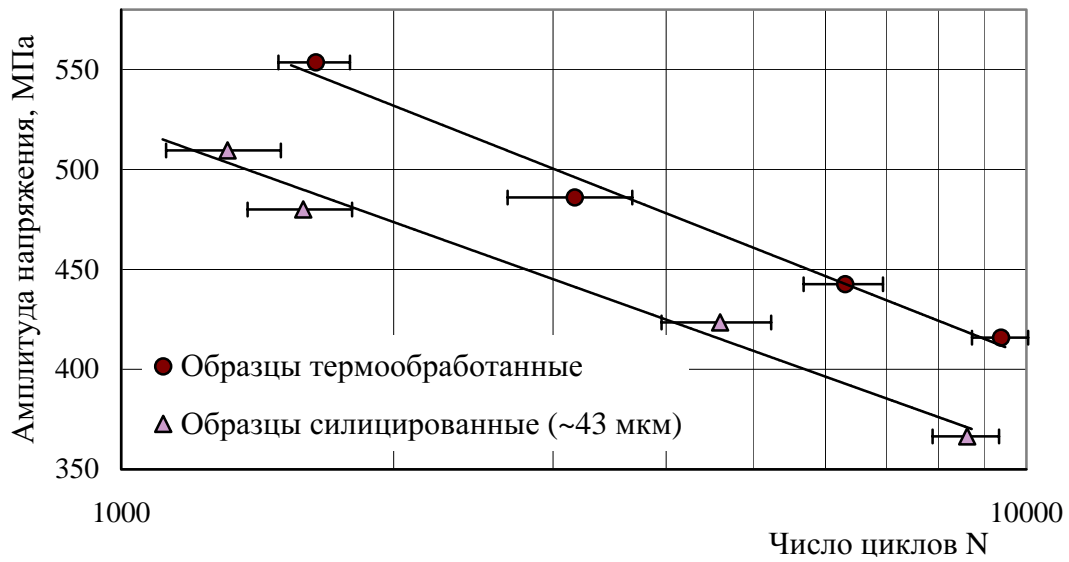
более 4% кремния, тогда как содержание кремния в высоколегированных печных сталях ограничено ~2,5%. Силицирование же позволяет получать на поверхности стали слои с высокой концентрацией кремния, не изменяя при этом пластичность всего материала.

Толщина силицидного диффузионного слоя не оказывает влияния на способность стали противостоять коксообразованию, поэтому толщина покрытия должна выбираться в соответствии с эксплуатационными требованиями к конкретной конструкции, например, в зависимости от влияния покрытия на механические свойства стали.

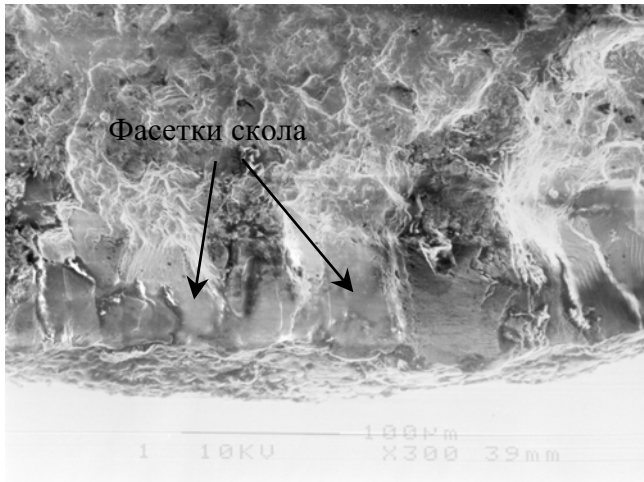
Силицирование по-разному влияет на малоцикловую усталостную прочность различных сталей (рис. 7). Из графиков видно, что в исследованной области напряжений разрушение силицированных образцов из стали 09Г2С происходит быстрее, чем термообработанных. Меньшее влияние силицирование оказывает на сталь 15Х5М, несмотря на большую глубину слоя, и совсем незначительно изменяет усталостную прочность стали 10Х23Н18 (усталостная кривая силицированных образцов из стали 10Х23Н18 попадает в интервал погрешности термообработанных).

Лучшие усталостные свойства стали 15Х5М по сравнению со сталью 09Г2С, очевидно, обусловлены большей пластичностью силицированного слоя, на что могут указывать испытания диффузионных слоев на микротвердость. По сравнению со сталями 09Г2С и 15Х5М аустенитная хромоникелевая сталь 10Х23Н18 обладает наилучшими усталостными характеристиками. Это, видимо, является следствием меньшего содержания в ней кремния, так как кремний, как правило, приводит к охрупчиванию стали.

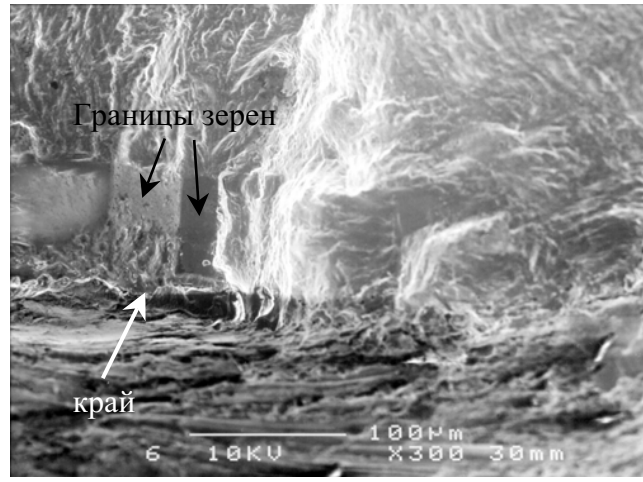
На рис. 8 приведены фрактограммы усталостных изломов. Силицирование приводит к изменению поверхности разрушения. В изломах стали 09Г2С и 10Х23Н18 на месте диффузионного слоя появляется хрупкая составляющая – фасетки скола. В изломе силицированного слоя на стали 15Х5М преобладает межзеренный механизм разрушения, что может быть обусловлено повышенной сегрегацией карбидов вдоль плоских границ раздела зерен.



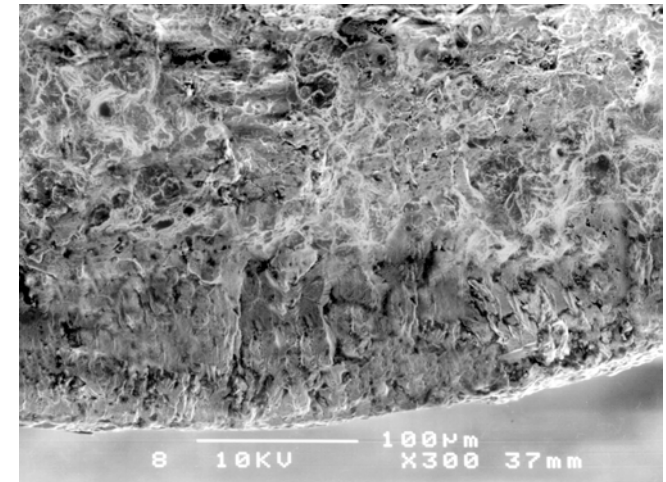
прочность стали 09Г2С (а), 15Х5М (б) и 10Х23Н18 (в)



Сталь 09Г2С, 300[×]



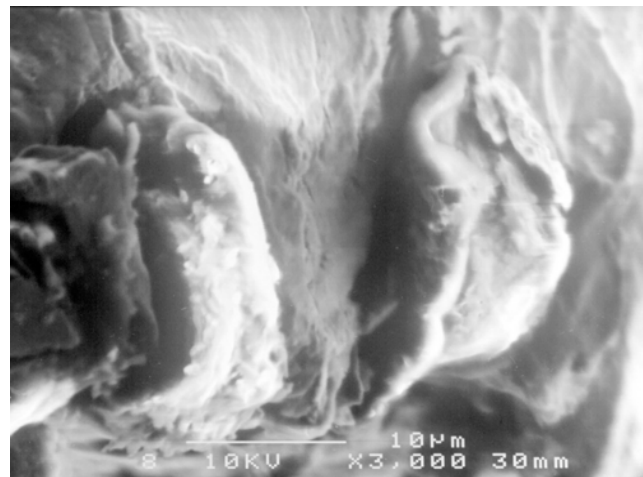
Сталь 15Х5М, 300[×]



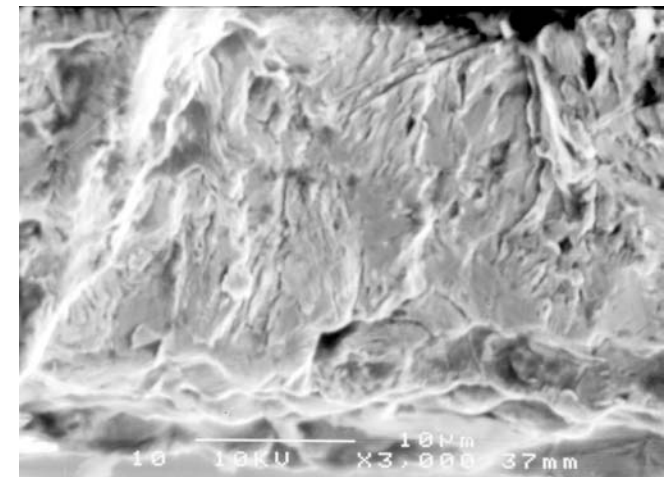
Сталь 10Х23Н18, 300[×]



Сталь 09Г2С, 1500[×]



Сталь 15Х5М, 3000[×]



Сталь 10Х23Н18, 1500[×]

Рис. 8. Фрактограммы изломов силицированных образцов в месте образования трещины

Силицирование не изменило механизм зарождения трещины. Анализ фрактограмм показывает, что очаг возникновения разрушения как на силицированных, так и на термообработанных образцах находится на поверхности.

Таким образом, силицирование, как и большинство жаростойких покрытий, ухудшает усталостные характеристики стали, при этом степень влияния силицирования на каждую сталь различна. Поскольку сталь 09Г2С выполняла роль модельной низколегированной стали, изменение механических характеристик легированных сталей после силицирования не столь значительно, как предполагалось, и их применение в некоторых случаях может быть вполне оправдано. Кроме того, результаты усталостных испытаний получены на образцах достаточно небольшого диаметра (2 мм), поэтому применение силицидных покрытий не должно оказывать существенного влияния на механические свойства металла относительно толстой стенки печных труб.

В четвертой главе даны рекомендации по применению силицирования для защиты внутренних поверхностей печных труб, рассмотрены этапы технологического процесса нанесения покрытия в единичном и массовом производстве, предложена и апробирована конструкция муфеля для проведения процесса насыщения.

В первой части главы на основании проведенных исследований даны рекомендации по толщине силицированных слоев. В связи с тем, что силицирование уменьшает усталостную долговечность стали, рекомендуется либо насыщать только наиболее подверженный коррозии участок змеевика, либо формировать на поверхности относительно тонкие слои глубиной 50-80 мкм.

При появлении дефектов в змеевиках трубчатых печей дефектные места во время ремонтных работ удаляют и вместо них устанавливают катушки из новой трубы. Анализ данных о ремонтах змеевиков трубчатых печей АО «Уфоргсинтез» показал, что средняя длина отбракованных участков составляет один метр. Такая небольшая длина позволяет легко реализовать силицирование вставных участков из новых труб на производстве.

В единичном производстве силицирование внутренней поверхности труб предложено проводить в следующем порядке:

- 1) шлифование внутренней поверхности трубной заготовки для удаления окалины, ржавчины и т.д.;
- 2) обезжиривание внутренней поверхности трубы бензином;
- 3) упаковка трубы в контейнер и засыпка насыщающей смесью;
- 4) упакованные контейнеры с трубами либо сразу поместить в камерную печь, либо сначала в замкнутую камеру для исключения окисления внешней поверхности труб и затем в печь; печь должна быть предварительно нагрета до температуры насыщения 1000-1050 °С;
- 5) выдержка контейнера в печи необходимое количество времени; время выдержки в печи определяется требованием к глубине силицированного слоя, причем началом нагрева нужно считать момент, когда температура в печи достигнет 950 °С;
- 6) выгрузка контейнера из печи и охлаждение на воздухе;
- 7) распаковка контейнера и очистка трубы от насыщающей смеси;
- 8) при необходимости легкая шлифовка внутренней поверхности труб.

Для равномерного распределения толщины силицированного слоя на внутренней поверхности трубы предложена схема расположения трубы относительно муфеля, а также одно из возможных его исполнений (рис. 9). Муфель является полым, поскольку основную роль при насыщении играет его внешняя стенка. Кроме того, пустотелый муфель легко изготовить из труб диаметра меньшего, чем диаметр обрабатываемых труб.

Для проверки работоспособности предложенной схемы при силицировании внутренних поверхностей труб был изготовлен небольшой муфель из нержавеющей стали. Силицированию подвергалась труба из стали 10Х23Н18 Ø114×7 и длиной 50 мм. После силицирования по предложенному режиму в течение 5 ч труба продольно разрезалась и ее внутренняя поверхность исследовалась металлографически. Проведенные исследования показали, что глубина

силицированного слоя по длине трубы не изменяется и соответствует требуемому значению 70 мкм.

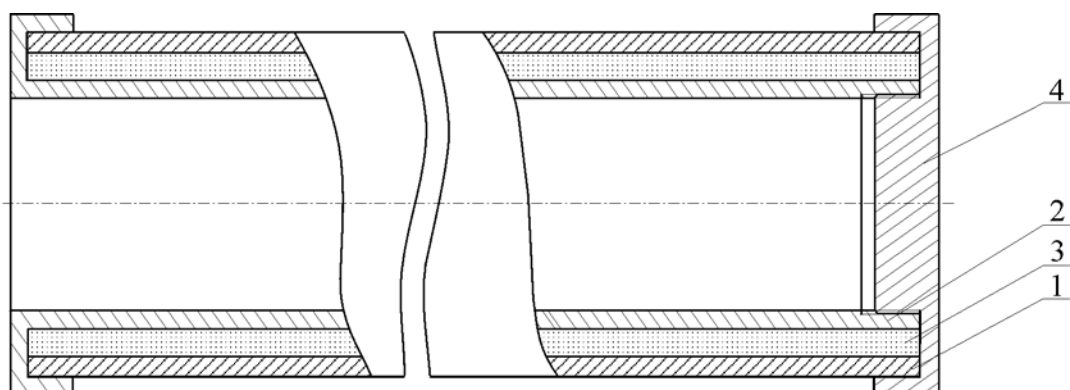


Рис. 9. Схема упаковки трубы в муфель:

1 – труба; 2 – насыщающая смесь; 3 – муфель; 4 - крышка

Во второй части главы даны рекомендации по технологическому оформлению процесса силицирования труб в массовом производстве (рис. 10).

Поскольку силицирование в порошкообразных смесях аналогично процессу алитирования, производство труб с силицидными покрытиями предложено проводить на линиях алитирования труб при замене диффузионных смесей.



Рис. 10. – Схема технологического процесса силицирования труб

ОБЩИЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Перспективным методом предотвращения коксоотложения на внутренней поверхности трубчатых змеевиков является применение диффузионных силицидных покрытий. Разработан процесс диффузионного насыщения, позволяющий получать равномерные по толщине силицидные покрытия на сталях, применяемых для изготовления трубчатых змеевиков. Исследовано влияние

полученного покрытия на адгезионные и механические свойства стали, а также предложен способ его нанесения на внутреннюю поверхность труб.

2. Процесс силицирования предложено проводить в порошкообразных смесях на основе карборунда. Применительно к сталям печных змеевиков 15X5M и 10X23H18, а также низколегированной стали 09Г2С предложен состав смеси и температура процесса. Равномерная структура силицированных слоев на сталях 09Г2С и 15X5M получается при обработке в смеси карборунда (67 %), оксида алюминия (30 %) и фтористого аммония (3 %) при температуре 1050 °С. Для высокотемпературного насыщения кремнием аустенитной стали 10X23H18 перспективно применение смеси на основе карборунда (75 %), оксида марганца (15 %) и фтористого аммония (10 %). Такая обработка при 1000 °С в течение 1-4 ч позволяет сформировать двухфазный диффузионный слой толщиной до 60 мкм. Для выбранных режимов экспериментально получены кривые зависимости глубины силицированного слоя от продолжительности насыщения.

3. Изучена адгезия нефтяного углерода к поверхности силицированных образцов. Силицирование позволяет примерно в два раза снизить адгезионную прочность сцепления нефтяного углерода с поверхностью металла. При этом уменьшение адгезионной прочности происходит независимо от класса стали и глубины диффузионного слоя.

4. Силицидные покрытия, как и большинство жаростойких покрытий, уменьшают усталостную прочность стали. Испытание опытных образцов на симметричный изгиб показало, что диффузионная обработка сталей печных змеевиков по выбранным режимам меньше влияет на усталостную долговечность, чем силицирование модельной низколегированной стали. Наилучшие результаты получены для стали 10X23H18. Замечено также, что изменение усталостных свойств металла коррелирует с величиной микротвердости покрытия.

5. На основании проведенных исследований даны рекомендации применения силицирования для защиты внутренней поверхности трубчатых змеевиков. Предложены технология проведения процесса силицирования в единичном

и массовом производстве, а также конструкция муфеля для проведения процесса силицирования с учетом специфики обработки внутренней поверхности труб.

Основное содержание диссертации опубликовано в следующих работах:

1. Кузеев И.Р., Хисаева З.Ф. Влияние силицирования поверхности на малоцикловую усталостную прочность стали 09Г2С // Промышленная и технологическая безопасность: проблемы и перспективы: Сб. науч. тр.- Уфа: Изд-во УГНТУ, 2002.- С. 133-138.

2. Хисаева З.Ф., Кузеев И.Р. Силицирование как метод предотвращения науглероживания стали змеевиков печей пиролиза // Инновации в машиностроении: Матер. II Всерос. науч.-практ. конф.- Пенза, 2002.- С. 129-130.

3. Хисаева З.Ф., Кузеев И.Р. Особенности силицирования стали 09Г2С в порошкообразной смеси на основе карборунда // Матер. I Всерос. науч. INTERNET-конф.- Уфа: Изд-во «Гилем», 2002.- С. 62-63.

4. Хисаева З.Ф., Кузеев И.Р. Усталостная долговечность силицированной стали // Матер. 54-й науч.-техн. конф. студентов, аспирантов и молодых ученых. Подсекция «Машины и аппараты химических производств».- Уфа: Изд-во УГНТУ, 2003.- С. 29.

5. Лопатин Н.В., Хисаева З.Ф., Щипачев А.М. Влияние параметров структуры стали 10Х23Н18 на ее усталостные характеристики // Матер. Респ. науч.-практ. конф. молодых ученых.- Уфа: Изд-во УТИС, 2003.- С. 172-174.

6. Хисаева З.Ф., Чиркова А.Г. Особенности силицирования металла печных змеевиков // Мировое сообщество: проблемы и пути решения: Сб. науч. ст.- Уфа: Изд-во УГНТУ, 2003, №14.- С. 64-69.

7. Хисаева З.Ф., Кузеев И.Р. Модифицирование поверхности змеевиков трубчатых печей для защиты от науглероживания и коксообразования // Нефтегазовое дело. http://www.ogbus.ru/authors/Khisaeva/Khisaeva_1.pdf, 2003.- 5 с.