

УДК: 621.039:620]:699.14.8

**ИССЛЕДОВАНИЕ ПРИЧИНЫ РАЗРУШЕНИЯ ТРУБ ИЗ  
КОРРОЗИОННО-СТОЙКОЙ СТАЛИ В КИПЯТИЛЬНИКЕ  
ПРОИЗВОДСТВА АММИАКА НА ПАО «ДНЕПРАЗОТ»**

**Т. А. Дергач, к. т. н., в. н. с.**

*ГВУЗ «Приднепровская государственная академия  
строительства и архитектуры»*

**Введение**

На предприятиях химической промышленности трубы из коррозионно-стойких сталей эксплуатируются в агрессивных средах, при высоких температурах и давлении, поэтому часто подвергаются коррозии. В связи с этим к указанным трубам предъявляются жесткие требования по соответствию их качественных характеристик требованиям соответствующих стандартов и технических условий, а также по соответствию условий эксплуатации труб – регламенту производственного процесса.

Данное исследование выполнено на основании обращения ПАО «ДНЕПРАЗОТ», г. Днепропетровск, в связи с преждевременным выходом из строя (через 10 месяцев эксплуатации) ряда труб  $\varnothing 19 \times 1,5$  мм из стали марки 03X18H11, эксплуатировавшихся в трубном пучке кипятильника в аппарате производства аммиака.

Состав водной среды в кипятильнике:  $K_2CO_3$  – 14–20 %;  $KHCO_3$  – 6–10 %; примеси хлоридов 80–100 мг/л; ингибиторы коррозии – 0,003–0,008 %.

В процессе эксплуатации средняя температура среды в межтрубном пространстве кипятильника составляла около 120 °С, а в его верхней части, в месте поступления в трубы подогретого газа – около 180 °С.

Трубы, подвергшиеся повреждению в процессе эксплуатации, находились в верхней части кипятильника, при температуре ~ 180 °С. Большая часть труб этого ряда не подверглась повреждению.

**Цель работы:** установление причин преждевременного разрушения труб в аппарате производства аммиака.

**Материал и методы исследования**

Для исследований Заказчиком были представлены 4 образца-патрубка  $\varnothing 19 \times 1,5$  мм, длиной ~ 1 000 мм (№№ 1, 2, 3 и 4), отобранные от труб, находившихся в процессе эксплуатации в разных участках кипятильника. Образцы № 1, 2 и 3 – от труб, находившихся в верхней части кипятильника при температуре ~ 180 °С. Из них образцы № 1 и 2 – от труб, подвергшихся повреждению, а № 3 – от неповрежденной трубы. Образец № 4 отобран от неповрежденной трубы из средней зоны аппарата, эксплуатировавшейся при температуре ~ 120 °С.

Исследования включали.

- визуальный осмотр невооруженным глазом и при увеличении до 20<sup>x</sup> наружной и внутренней поверхностей патрубков;
- измерение толщины стенки образцов;

- анализ химического состава труб на спектрометре «SPECTROMAX X LMM 04», фирмы «SPECTRO», Германия;
- металлографические исследования на микроскопе «Neophot-21» с целью оценки микроструктуры, а также характера и глубины коррозионных повреждений труб;
- испытания на стойкость к межкристаллитной коррозии (МКК) по методам АМ (в кипящем растворе серной кислоты и сернокислой меди) и «ТЩК» (электролитическим травлением металлографических шлифов в 10%-ном растворе щавелевой кислоты при плотности тока  $1\text{A}/\text{cm}^2$  и последующим анализом структуры), ГОСТ 6032.

#### Результаты исследований и испытаний и их обсуждение

Исследование внешнего вида патрубков показало наличие на наружной поверхности образцов №1 и 2 значительных коррозионных повреждений различного характера. Часть поверхности труб, находившаяся при эксплуатации в нижнем положении, в условиях жидкого состояния среды, подверглась равномерной коррозии, приведшей к утонению стенки труб в среднем на 0,9 мм. В верхней части труб, находившейся в парообразной среде, коррозия носила неравномерный характер: на поверхности имелись окисленные участки, растравы и неглубокие питтинги и язвы. Такой характер повреждения характерен для коррозии в хлорид содержащей среде при повышенных температурах при переменном смачивании поверхности. Кроме того, трубы подверглись деформации изгибом, рис. 1, что привело к их механическому растрескиванию и разгерметизации теплообменника.

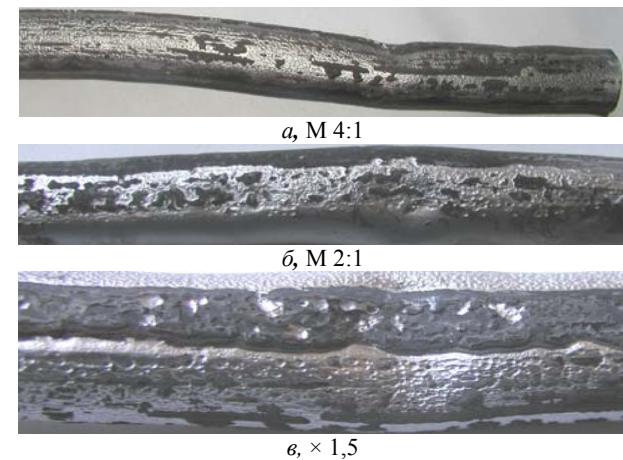


Рис. 1. Вид образцов-патрубков № 1 (а) и № 2 (б, в)

Внешний вид образцов-патрубков №3 и 4 соответствует требованиям ГОСТ 9941 на холоднокатаные трубы из коррозионно-стойких сталей, то есть, является удовлетворительным.

Таким образом, из трех представленных патрубков из верхней части кипятильника 2 патрубка (№1 и 2) и трубы, от которых они были отобраны, подверглись коррозионному повреждению, а 1 патрубок (№ 3) не подвергся повреждению. Образец № 4 от трубы из средней части кипятильника также не был поврежден при эксплуатации.

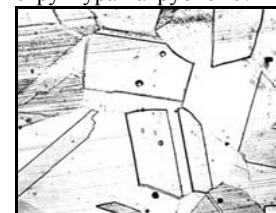
Контрольный химический анализ показал, что патрубки № 1 и 2 не соответствуют заявленной заказчиком марке стали 03X18H11, поскольку имеют пониженное содержание никеля (9,93 и 9,95% вместо 10,5-12,5 %), а образцы № 3 и 4 соответствуют стали 03X18H11 по ГОСТ 5632, табл. 1.

Таблица 1

| № патр. | Содержание химических элементов в металле труб, % |      |      |       |       |       |       |      |
|---------|---|------|------|-------|-------|-------|-------|------|
|         | C   | Si   | Mn   | P     | S     | Cr    | Ni    | Cu   |
| 1       | 0,03  | 0,40 | 1,94 | 0,028 | 0,017 | 18,29 | 9,93  | 0,26 |
| 2       | 0,029   | 0,39 | 1,95 | 0,029 | 0,019 | 18,28 | 9,95  | 0,26 |
| 3       | 0,025   | 0,34 | 1,83 | 0,025 | 0,012 | 18,34 | 10,52 | 0,26 |
| 4       | 0,026   | 0,36 | 1,85 | 0,025 | 0,011 | 18,36 | 10,55 | 0,26 |

Анализ микроструктуры патрубков показал, что содержание неметаллических включений в структуре всех патрубков не превышает 0,5 баллов по ГОСТ 1778, величина зерна соответствует № 7-8 по ГОСТ 5639.

После электролитического травления шлифов в щавелевой кислоте структура патрубков № 1 и 2 отличалась от структуры патрубков № 3 и 4.



Зернограничная структура последних была «ступенчатая», без растратов границ зерен и без выделений на них карбидов хрома и других избыточных фаз, рис. 2.

Рис. 2. Микроструктура не подвергнутого коррозии образца № 3,  $\times 400$ .

В структуре подвергнутых коррозии образцов № 1 и 2 наблюдали деформированную  $\alpha$ -фазу, обусловленную пониженным содержанием в стали аустенитообразующего элемента никеля. Ее наличие способствует электрохимической неоднородности стали и в ряде сред может вызвать структурно-избирательную коррозию.

После провоцирующего нагрева при 650 °С, 1 час и травления шлифов в 10%-ной щавелевой кислоте ( $i_a = 1 \text{ A/cm}^2$ ), в структуре образцов № 1 и 2 наблюдали так называемые «питтинги II рода» (глубокие питтинги с темным дном), рис. 3 а, свидетельствующие о структурно-избирательной коррозии стали и являющиеся браковочным признаком при испытании на стойкость к МКК по методу «ТЩК». Кроме того, у внутренней и наружной поверхностей этих труб обнаружены грубые выделения карбидов хрома в виде отдельных цепочек и непрерывной сетки по границам зерен, рис. 3 б. Такая структура характеризуется как «канавочная», является браковочной при испытании на стойкость к МКК и может быть обусловлена поверхностным

науглероживанием труб при их термической обработке в процессе изготовления.

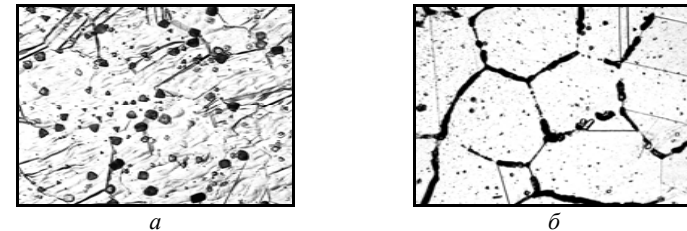


Рис. 3. Микроструктура образца-патрубка № 1 после отпуска при 650 °С и ТЦК; «питтинги II рода» (а) и «канавочная» структура у внутренней поверхности (б), × 400.

Результаты коррозионных испытаний подтвердили, что патрубки № 1 и 2 склонны к МКК (табл. 2). На поверхностях Z-образных изгибов образцов после испытаний имелись грубые межкристаллитные трещины, видимые при увеличении 8<sup>×</sup> (рис. 4 а) глубина МКК составила более 100 мкм (рис. 4 б). Образцы патрубков № 3 и 4 были не склонны к МКК (табл. 2).

Таблица 2

| № патр. | № образцов | Состояние поверхности Z-гиба |                          | Примечание             |
|---------|------------|------------------------------|--------------------------|------------------------|
|         |            | с наружной поверхности       | с внутренней поверхности |                        |
| 1       | 1-1; 1-2   | <b>трещины</b>               | <b>трещины</b>           | <b>неудовлетворит.</b> |
| 2       | 2-1; 2-2   | <b>трещины</b>               | <b>трещины</b>           | <b>неудовлетворит.</b> |
| 3       | 3-1; 3-2   | нет трещин                   | нет трещин               | удовлетворительно      |
| 4       | 4-1; 4-2   | нет трещин                   | нет трещин               | удовлетворительно      |

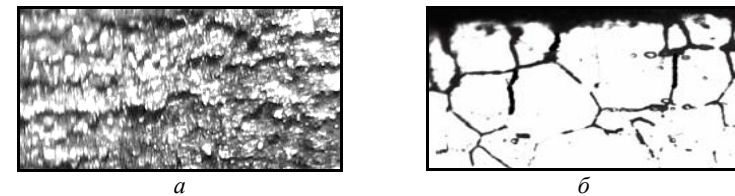


Рис. 5. Поверхность Z-образного изгиба (а, × 16) и структура (б, × 200) образца трубы № 1 после испытания на стойкость к МКК

Анализ полученных результатов позволяет заключить, что при изготовлении кипятивника были использованы трубы разного качества, по крайней мере, двух партий. Первая из них характеризовалась отклонением химического состава стали по содержанию никеля, неудовлетворительной структурой и склонностью труб к МКК (трубы № 1 и 2). Вторая партия характеризовалась удовлетворительными химическим составом и структурой стали, а также отсутствием склонности труб к МКК.

Анализ условий эксплуатации кипятильника показал, что по составу и температуре коррозионной среды, а также другим параметрам они соответствовали действующему на заводе технологическому регламенту производства синтетического аммиака, поэтому не должны были привести к преждевременным коррозионным повреждениям труб из стали 03X18H1.

Это подтверждается также тем, что аналогичные аппараты по производству аммиака с трубами из стали 03X18H11 других производителей в течение более 7 лет эксплуатируются на ПАО «ДНЕПРАЗОТ» без повреждений. Кроме того, как уже отмечалось, часть труб, находившихся в тех же условиях в верхней зоне исследуемого теплообменника, не подверглась коррозионному повреждению.

Совокупность полученных результатов позволяет заключить, что причиной выхода из строя кипятильника в аппарате по производству аммиака на ПАО «ДНЕПРАЗОТ» является использование при его изготовлении части труб неудовлетворительного качества.

#### **ВЫВОДЫ**

1. Причиной преждевременного выхода из строя кипятильника в аппарате по производству аммиака на ПАО «ДНЕПРАЗОТ» является коррозионное повреждение наружной поверхности ряда труб из стали 03X18H11, приведшие к утонению их стенок, созданию механических растягивающих напряжений, и разгерметизации.

2. Коррозия вышедших из строя труб из стали 03X18H11 обусловлена их неудовлетворительным качеством: неоднородной структурой, поверхностным науглероживанием, склонностью к МКК, пониженным по сравнению с требованиями ГОСТ 5632 содержанием никеля в стали.

3. Для обеспечения длительной безаварийной эксплуатации теплообменного оборудования в аппаратах по производству аммиака, необходимо для их изготовления использовать трубы из стали 03X18H11 стандартного химического состава, стойкие к МКК.

#### **Литература**

1. Ульянин Е. А. Коррозионно-стойкие стали и сплавы / Е. А. Ульянин // Справочник. – М., 1980. – 208 с.
2. Туфанов Д. Г. Коррозионная стойкость нержавеющей сталей и чистых металлов / Д. Г. Туфанов // Справочник. – М., 1973. – 519 с.
3. Дергач Т. А., Дейнеко Л. Н. Влияние технологических факторов на структуру и стойкость против МКК труб из низкоуглеродистой аустенитной стали / Т. А. Дергач, Л. Н. Дейнеко // Металлургическая и горнорудная промышленность. – 2003. – № 6. – С. 57–61.

УДК: 621.039:620]:699.14.8

**Исследование причины разрушения труб из коррозионно-стойкой стали в кипятильнике производства аммиака на ПАО «ДНЕПРАЗОТ» / Т. А. Дергач // Металознавство та термічна обробка металів : науков. та інформ. журнал / Д. : ДВНЗ ПДАБА, 2014. – № 1. – С. . – Рис. 4. – Табл. 2. – Бібліогр.: (3 назви).**

Комплексными исследованиями установлено, что причиной преждевременного выхода из строя кипятильника в аппарате производства аммиака на ПАО «ДНЕПРАЗОТ» является коррозионное повреждение наружной поверхности холоднокатаных труб из стали 03X18H11, обусловленные их неудовлетворительным качеством: структурной неоднородностью стали, поверхностным науглероживанием труб, несоответствием их химического состава и стойкости к МКК требованиям ГОСТ 5632 и 9941.

Комплексними дослідженнями встановлено, що причиною передчасного виходу з ладу кип'ятильника у апараті з виробництва аміаку на ПАО «ДНІПРОАЗОТ» є корозійне ушкодження холоднокатаних труб зі сталі 03X18H11, зумовлене їх незадовільною якістю: структурною неоднорідністю сталі, поверхневим насиченням труб вуглецем, невідповідністю їх хімічного складу і тривкості проти МКК вимогам ГОСТ 5632 и 9941.

It is set complex researches, that by reason of premature death immersion heater in the vehicle of production of ammonia on the enterprise of "ДНЕПРАЗОТ" there is a corrosive damage of outward surface of hard-wrought pipes from steel 03X18H11, conditioned by their unsatisfactory quality: structural heterogeneity was become, superficial by a satiation a carbon of pipes, by disparity of their chemical composition and firmness to МКК to the requirements to the standards 5632 and 9941.