



دانشگاه آزاد اسلامی
واحد تهران جنوب
دانشکده تحصیلات تکمیلی

سمینار برای دریافت درجه کارشناسی ارشد “*M.Sc*”
مهندسی مواد-شناسایی و انتخاب مواد مهندسی

عنوان :

فولادهای ریختگی پرآلیاژ مقاوم به حرارت و بررسی
تغییرات ریز ساختاری در آنها

استاد راهنما :

نگارش:

فهرست مطالب

صفحه

1	مقدمه.....
2	فصل 1- کلیات.....
2	1-1 فولادهای ریختگی مقاوم به حرارت پرآلیاژ.....
2	2-1 نامگذاری نوع های استاندارد و ترکیب شیمیایی آنها.....
4	3-1 آلیاژهای آهن- کروم.....
4	4- 1 آلیاژهای آهن- کروم- نیکل.....
5	5- 1 آلیاژهای آهن- نیکل- کروم.....
5	6- 1 آلیاژهای نیکل- آهن- کروم.....
5	7- 1 ترکیبات گریدهای غیر استاندارد.....
8	8-1 آلیاژهای کروم- نیکل
	فصل 2
10	کاربرد فولادهای ریختگی مقاوم به حرارت پرآلیاژ در صنایع پتروشیمی.....
11	1-2 کوره های ریفورمر بخار متان.....
11	2-2 مقایسه لوله کوره های تولید شده از آلیاژهای HK -40 و HP-Mod. به روش ریخته گری سانتریفوژ برای استفاده در cracker بخار و ریفورمر.....
14	3-2 روش بکارگیری خواص آلیاژهای HP بهینه سازی شده در صنایع پتروشیمی
	فصل 3
16	خواص مکانیکی و خوردگی دمای بالا در فولادهای ریختگی مقاوم به حرارت پرآلیاژ.....
17	1-3 خواص کششی در دمای اتاق.....
17	2-3 خواص کششی در دمای بالا.....
20	3-3 خصوصیات خزشی و تنش گسیختگی
26	4-3 خستگی حرارتی.....
26	5-3 مقاومت در برابر شوک های حرارتی
27	6-3 خوردگی در دمای بالا.....
28	7-3 اکسیداسیون.....
30	8-3 سولفیده شدن.....
30	9-3 کربوراسیون.....
32	10-3 تأثیر عناصر آلیاژی بر کربوراسیون.....
36	11-3 تأثیر صافی سطح بر مقاومت در برابر کربوراسیون.....
38	12-3 تأثیر تزریق گوگرد در کربوراسیون.....

38 13-3 خوردگی رسوب/ نمک.....
43	فصل 4 انتخاب آلیاژ.....
44 1-4 انتخاب آلیاژ (Alloy Selection).....
47 2-4 انتخاب آلیاژهای ریختگی مقاوم به حرارت straight chromium.....
48 3-4 انتخاب آلیاژهای ریختگی مقاوم به حرارت آهن- کروم- نیکل.....
57 4-4 انتخاب آلیاژهای ریخته گری شده آهن- نیکل- کروم مقاوم به حرارت.....
	فصل 5
62 جوشکاری و جوش پذیری فولادهای ریختگی مقاوم به حرارت پرآلیاژ.....
63 1-5 جوشکاری و جوش پذیری فولادهای زنگ نزن ریختگی مقاوم به حرارت.....
67 2-5 جوشکاری فولاد HP-Nb.....
	فصل 6
71 بررسی تغییرات ریز ساختاری فولاد های مقاوم به حرارت حین سرویس.....
72 1-6 ریز ساختار فولادهای HP بهینه شده با Nb و Nb-Ti.....
86 2-6 نتیجه گیری در مورد تغییرات فازی فولادهای HP بهینه سازی شده با Nb و Nb-Ti.....
87 منابع.....
89 چکیده انگلیسی.....

4	جدول 1-1 ترکیب شیمیایی آلیاژهای ریختگی مقاوم به حرارت استاندارد
6	جدول 2-1 الزامات ترکیب شیمیایی برای آلیاژهای Cr-Ni، توضیح داده شده در ASTM A 560
7	جدول 3-1 الزامات ترکیب شیمیایی برای آلیاژهای Cr-Ni، توضیح داده شده در ASTM A 560
13	جدول 1-2 تولید کنندگان و آنالیز شیمیایی انواع فولاد HP-MOD
14	جدول 2-2 مقایسه خواص چند آلیاژ مقاوم به حرارت
18	جدول 1-3 خواص متداول آلیاژهای ریختگی مقاوم به حرارت در دمای اتاق
19	جدول 2-3 خواص کششی کوتاه مدت آلیاژهای ریختگی مقاوم به حرارت استاندارد در دماهای بالا
20	جدول 3-3 خواص کششی کوتاه مدت آلیاژهای ریختگی مقاوم به حرارت غیر استاندارد در دماهای بالا
21	جدول 4-3 خواص خزشی آلیاژهای ریختگی مقاوم به حرارت استاندارد
24	جدول 5-3 ترکیبات اسمی و داده های مقایسه ای تنش گسیختگی برای آلیاژهای ریختگی غیر استاندارد مقاوم به حرارت
27	جدول 6-3 هدایت حرارتی و ضریب متوسط انبساط حرارتی خطی فولادهای مقاوم به حرارت در دماهای مختلف
28	جدول 7-3 مقاومت به خوردگی فولادهای ریختگی مقاوم به حرارت در 980°C (1800°F) برای آزمایش در 100 ساعت در محیط های مختلف
31	جدول 8-3 رفتار کربوراسیون آلیاژهای ریختگی مقاوم به حرارت پس از 100 ساعت در 1090°C (2000°F) در مخلوطی از $\text{H}_2\text{-CH}_4\text{-H}_2\text{O}$
39	جدول 9-3 نقاط ذوب ترکیبات مختلف در خاکستر نفت
52	جدول 1-4 نتایج آزمون های میدانی برای سوپرهیترها در دمای 815°C (1500°F) در یک بویلر آتشی با استفاده از سوختی با وانادیم بالا ($150\text{-}450\text{ ppm}$) سوخت درجه C
53	جدول 2-4 کاهش نسبی در هزینه اسمبل در اثر کاهش وزن با استفاده از آلیاژهایی با عناصر آلیاژی

73	جدول 1-6 پارامترهای جوشکاری استفاده شده برای اتصال تیوب های HP-Nb و HP-NbTi با استفاده از روش GTAW
73	جدول 2-6 ترکیب شیمیایی آلیاژهای HP-Nb و HP-NbTi و فلز جوش (wt.%)

2	شکل 1-1 مقادیر نیکل و کروم در انواع فولادهای استاندارد ACL مقاومت به حرارت و خوردگی
8	شکل 2-1 تأثیر Nb و Nb-Ti بر تنش گسیختگی آلیاژی بر پایه HK-40 در دمای 980°C (1800°F)
13	شکل 2-2 حداقل تنش گسیختگی در 100000 ساعت
15	شکل 2-2 تأثیر نیکل بر روی مقاومت به کربوراسیون آلیاژهای Cr-Ni
19	شکل 1-3 تأثیر قرار گرفتن در دمای بالا برای زمانی کوتاه بر خواص کششی فولاد ریختگی (a HH (b HT (c HF (d HK-40 (e HN (f HP و HT
22	شکل 2-3 استحکام خزشی آلیاژ ریختگی مقاوم به حرارت
23	شکل 3-3 پارامتر یک نمودار لارسون-میلر بر حسب تنش برای 19 IN-S (b HK-Nb اصلاح شده در جدول 2-1) دما (T) بر حسب کلون و زمان نیز بر حسب ساعت می باشد.
25	شکل 4-3 خواص تنش گسیختگی آلیاژهای ریختگی مقاوم به حرارت مختلف ریختگی (a) تنش گسیختگی در 10000 ساعت (b) تنش گسیختگی در 100000 ساعت
29	شکل 5-3 تأثیر کروم بر مقاومت در برابر اکسیداسیون فولادهای ریختگی، نمونه ها (مکعب هایی با طول ضلع 13 mm یا 0,5 in) برای 48 ساعت در دمای 1000°C در معرض محیطی برای کربوراسیون قرار گرفتند.
29	شکل 6-3 رفتار خوردگی آلیاژهای مقاوم به حرارت ریختگی در هوا (a) و جریانی از گازهای اکسیدکننده شامل 5 دانه از گوگرد در هر $2,8\text{ m}^3$ (100ft^3) از گاز (b) حروف نشان دهنده میزان نیکل می باشند که در آن A نشان دهنده پایین ترین میزان نیکل و X بیشترین میزان آن می باشد.
31	شکل 7-3 رفتار خوردگی آلیاژهای نوع H در 100 ساعت آزمایشها در 980°C (1800°F) در گازهای احیاکننده حاوی سولفور (a) گاز شامل 5 دانه از گوگرد در $2,8\text{ m}^3$ (100ft^3) از گاز. (b) گاز شامل 300 دانه از گوگرد در $2,8\text{ m}^3$ (100ft^3) از گاز. (c) گاز شامل 100 دانه از گوگرد در 100ft^3 (100ft^3) از گاز؛ آزمایشها در دمای ثابت انجام گرفت. (d) همان میزان گوگرد در گاز موردن، ولی هر 12 ساعت تا دمای 150°C سرد شده است.
32	شکل 8-3 مقاومت به کربوراسیون HK(25Cr-20Ni) و آلیاژهای مختلف HP به عنوان تابعی از دما. کربوراسیون در دماهای مختلف برای 260 ساعت در کربن دانه ای انجام شده است.
33	شکل 9-3 پروفیل غلظت کربن در HK(25Cr-20Ni) و آلیاژهای مختلف HP (Cr-Ni) کربن دهی شده در 1100°C برای 520 ساعت در کربن دانه ای ¹
34	شکل 10-3 پروفیل غلظت کربن برای آلیاژهای HK و HP قرار گرفته در محیط $3\text{CH}_4-20\text{CO}$ و $40\text{H}_2-37\text{N}_2$ در دمای 1050°C برای 1200 ساعت
35	شکل 11-3 پروفیل غلظت کربن برای آلیاژهای مختلف ریخته گری شده به روش سانتریفوژ (a) سطح در حالت ریختگی و (b) سطح در شرایط ماشین کاری شده پس از یک سال قرار گرفتن در کوره

¹ - granular

	اتیلنی آزمایشی
35	شکل 3-12 تأثیر نیکل بر روی مقاومت در برابر مقاومت به کربوراسیون آلیاژهای آهن-نیکل- کروم
36	شکل 3-13 تأثیر کروم بر مقاومت به کربوراسیون آلیاژهای Fe-Ni-Cr پس از کربوراسیون گازی در $2,5CH_4-97,5H_2$ در دمای $1050^{\circ}C$ برای 100 ساعت
37	شکل 3-14 تأثیر سیلیکون بر روی مقاومت در برابر کربوراسیون فولاد HK-40 آزمایش شده در $1100^{\circ}C$ برای 520 ساعت در کربن دانه ای
37	شکل 3-15 مقایسه مقاومت در برابر کربوراسیون تیوب های ماشین کاری شده از آلیاژهای 30Cr-30Ni,36X و 36XS (36X + W) (25Cr-35Ni-1.5Nb) پس از سال آزمایش میدانی در یک کوره تجزیه اتیلن
38	شکل 3-16 پروفیل غلظت کربن برای آلیاژ HK-40 پس از آزمایش در دمای $1000^{\circ}C$ برای 100 ساعت در محیط Carburizing با H_2S بدون 100ppm
41	شکل 3-17 نتایج آزمونهای میدانی در دمای $700^{\circ}C$ ($1290^{\circ}F$) برای 6 ماه در هیتر پالایشگاه (برای نفت خام)، مقایسه آلیاژ IN-657 با آلیاژهای HK و HH
41	شکل 3-18 سرعت خوردگی برای از دست رفتن فلز در چهار آلیاژ ریختگی Fe-Ni-Cr در حمام های نمک $20NaCl-25KCl-55BaCl_2$ تحت شرایط دمایی $870^{\circ}C$ ($1600^{\circ}F$) برای 60 ساعت
42	شکل 3-19 سرعت خوردگی مرز دانه ای برای چهار آلیاژ ریختگی Fe-Ni-Cr در محلول نمک های $20NaCl-25KCl-55BaCl_2$ برای 60 ساعت در دمای $870^{\circ}C$
45	شکل 4-1 مقایسه حمامهای نمکی خنثی برای آلیاژهای HT,HW و Fe-Cr، در دمای ($1600^{\circ}F$) $870^{\circ}c$ برای 60 ساعت
46	شکل 4-2 آلیاژهای مقاوم به حرارت مورد استفاده در قسمت های مختلف آسیاب سیمان (در کوره ها و اجزای وابسته)
55	شکل 4-3 خواص کششی بر حسب دما برای آلیاژ مقاوم به حرارت HP-50WZ
56	شکل 4-4 حداقل سرعت خزش بر حسب تنش و دما برای آلیاژ HP-50WZ
58	شکل 4-5 زمان گسیختگی بر حسب تنش و دما برای آلیاژ HP-50WZ
74	شکل 6-1 تصاویر As Cast برای هر دو آلیاژ با استفاده از میکروسکوپ نوری (a) HP-Nb و HP-NbTi (b)
75	شکل 6-2 تصاویر As Cast برای هر دو آلیاژ با استفاده از میکروسکوپ نوری در بزرگنمایی بالاتر
75	شکل 6-3 تصاویر حاصل از میکروسکوپ نوری برای هر دو آلیاژ در حالت پیر شده (a) HP-Nb و HP-NbTi (b)
76	شکل 6-4 تصاویر SEM HP-Nb و HP-NbTi در حالت As Cast
77	شکل 6-5 تصاویر SEM برای فولادهای HP-Nb و HP-NbTi در حالت پیر شده
78	شکل 6-6 تصاویر میکروسکوپ نوری از خط ذوب در شرایط ریختگی
79	شکل 6-7 تصویر میکروسکوپ نوری در دو بزرگنمایی از فلز جوش در شرایط پیر شده
79	شکل 6-8 تصویر زمینه روشن از TEM برای آلیاژ HP-NbTi در شرایط پیر شده.
80	شکل 6-9 تصویر زمینه روشن از TEM برای آلیاژ HP-NbTi. ناحیه فاز G نشان داده شده در شکل 6-8 نمایش داده شده است. در این قسمت می توان ذرات (Ti)TiC را مشاهده کرد.
81	شکل 6-10 تصویر زمینه روشن از TEM از آلیاژ HP-NbTi، نشان دهنده جزئیات رسوب کاربید کروم ثانویه، وابستگی جهت گیری به صورت γ [110] // کاربید [110]
81	شکل 6-11 طیف EDS، ناحیه پراش انتخابی و نیز پارامتر شبکه ای برای فاز G

82	شکل 6-12 طیف EDS، ناحیه پراش انتخابی و نیز پارامتر شبکه ای برای کاربید نیوبیوم
83	شکل 6-13 طیف EDS، ناحیه پراش انتخابی و نیز پارامتر شبکه ای برای کاربید نیوبیوم به علاوه تیتانیم
83	شکل 6-14 طیف EDS، ناحیه پراش انتخابی و نیز پارامتر شبکه ای برای کاربید تیتانیم
84	شکل 6-15 طیف EDS، ناحیه پراش انتخابی و نیز پارامتر شبکه ای برای کاربید کروم
85	شکل 6-16 طیف EDS، ناحیه پراش انتخابی و نیز پارامتر شبکه ای برای زمینه

چکیده

تیوب ها و اتصال های ساخته شده از فولاد مقاوم به حرارت HP-Nb تولید شده به روش ریخته گری گریز از مرکز، به دلیل مقاومت مناسب در برابر حرارت و کربوره شدن، در کوره های رفورمر صنایع پتروشیمی مورد استفاده قرار می گیرند. عمر واقعی این تیوب ها در سرویس، بسته به شرایط بهره برداری و قابلیت های متالورژیکی و مکانیکی آلیاژ به کار رفته در ساخت آنها، متفاوت است. تخریب زود هنگام تیوب ها در کسر کوچکی از عمر طراحی، می تواند حاکی از وجود کاستی ها در قابلیت های متالورژیکی، خواص مکانیکی تیوب ها و یا بروز شرایط غیر عادی در طی سرویس باشد. در این تحقیق به منظور جلوگیری از تخریب های مشابه، بررسی مکانیزم ها و عوامل اصلی شکست به کمک آنالیز شیمیایی، میکروسکوپ نوری، میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مجهز به دستگاه سنجش انرژی پرتو X (EDS)، میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM)، تست XRD و میکروسختی انجام شد.

در بازرسی چشمی از کوره رفورمر مشخص شد که شکست در کلیه تیوب ها در امتداد طولی آنها بوده و هیچ گونه اثری از تاول زدن، کُک گرفتگی، اکسیداسیون و خوردگی در قسمت های مختلف تیوب رؤیت نشد. نتایج بررسی های ریز ساختاری نشان داد که کاربیدهای اولیه نایوبیوم تا زمانی که تیوب ها در دمای کاری خود یعنی حدود 970°C فعالیت می کنند، غالباً به صورت اسکلتی و متصل قابل رؤیت بوده اما با افزایش دمای رفورمر تا 1100°C به تدریج شروع به متلاشی شدن می نمایند. کاربیدهای ثانویه نایوبیوم نیز در تمام قسمت های تیوب دارای اندازه یکسانی بوده در حالی که کاربیدهای ثانویه کروم در مناطق مختلف، اندازه متفاوتی داشته و با نزدیک شدن به منطقه شکست، این کاربیدها خشن تر و درشت تر می شوند. تغییرات و تنزل ساختاری به وجود آمده در مناطق مختلف تیوب، نشان از گرمایش بیش از حد کوره رفورمر دارد که با انجام عملیات حرارتی بر روی چند نمونه در دماهای مختلف و مقایسه ریز ساختار آنها با ریز ساختار نمونه زیر سطح شکست، این گرمایش حدود 1075°C تخمین زده شد. همچنین مطالعات شکست نگاری، شکست را ترد و ناگهانی معرفی نموده به نحوی که در مناطق دانه های تبریدی و هم محور، شکست به صورت مرز دانه ای و در مناطق دانه های ستونی، شکست به صورت بین دندریتی می باشد.

مقدمه:

فولادهای زنگ نزن ریختگی HK40 و HP به دلیل استحکام و خواص مطلوب در دماهای بالا، کاربرد وسیعی در صنایع سیمان، گچ، فولاد، کوره های عملیات حرارتی، توربین های گازی، کوره های صنایع نفت، پتروشیمی و ... پیدا کرده است. یکی از موارد عمده مصرف این فولادها در ساخت تیوب ها و اتصال های مورد استفاده در کوره های کراکینگ اتیلن¹ و کوره های رفورمر² صنایع پتروشیمی می باشد. در حقیقت به منظور تولید هیدروژن و شکستن پاره ای از هیدروکربن های سنگین و نیاز به انجام واکنش در دمایی بیش از 900 °C در مجاورت کاتالیست، از این نوع کوره ها استفاده می گردد. واکنش ها داخل تیوب هایی از جنس فولاد زنگ نزن مقاوم در برابر حرارت که به صورت عمودی درون این کوره ها قرار گرفته اند، انجام می شود.

در سال های اخیر به علت نیاز به تولید هرچه بیشتر و با کیفیت تر محصولات پتروشیمی و متعاقب آن نیاز به درجه حرارت بالاتر در کوره ها، فولاد جدیدی تحت عنوان HP-Nb با پایداری حرارتی بالاتر به بازار عرضه گردیده است. با وجود اینکه این فولاد از نوع ریختگی با زمینه آستنیتی بوده و نسبت به سایر خانواده فولادهای آلیاژی، از نقطه نظر خواص مکانیکی و مقاومت به اکسیداسیون در دمای بالا، دارای خواص بهتری می باشد، ولی در شرایط سرویس دهی برای زمان های طولانی، مجموعه ای از مکانیزم های تخریب مکانیکی (خزش، خستگی، خستگی حرارتی و...) و شیمیایی (اکسایش، خوردگی داغ و...) به همراه تغییرات و تنزل ساختاری، می توانند موجب شکست های زود هنگام شوند به طوری که عمر مفید تیوب ها عملاً به کمتر از یک سوم عمر طراحی شده کاهش یابد.

با توجه به توسعه صنایع پتروشیمی و متعاقب آن کوره های رفورمر در کشور، برای بهره برداری مفید و مطمئن از آنها نیاز به ارائه تصویر روشنی از تغییرات به وجود آمده هنگام سرویس دهی در آلیاژ مورد استفاده در ساخت تیوب ها و اتصال های آنها می باشد. به همین منظور در این تحقیق مکانیزم های تخریب و رابطه آنها با تغییرات ریز ساختاری در تیوب ای از جنس فولاد HP-Nb که پس از شکست زود هنگام در کوره رفورمر یکی از واحدهای پتروشیمی از کوره خارج گردیده، مورد بررسی قرار می گیرد. نتایج به دست آمده از این تحقیق می تواند در جلوگیری از شکست زود هنگام تیوب ها در واحد های مشابه و بهره برداری از تمام عمر طراحی آنها مورد استفاده قرار گیرد.