

# NOWE STALE PRZEZNACZONE DO BUDOWY WYSOKOCIŚNIENIOWYCH WODOROWYCH REAKTORÓW

Opracowanie

JOANNA HUCIŃSKA

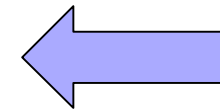


## PLAN PREZENTACJI

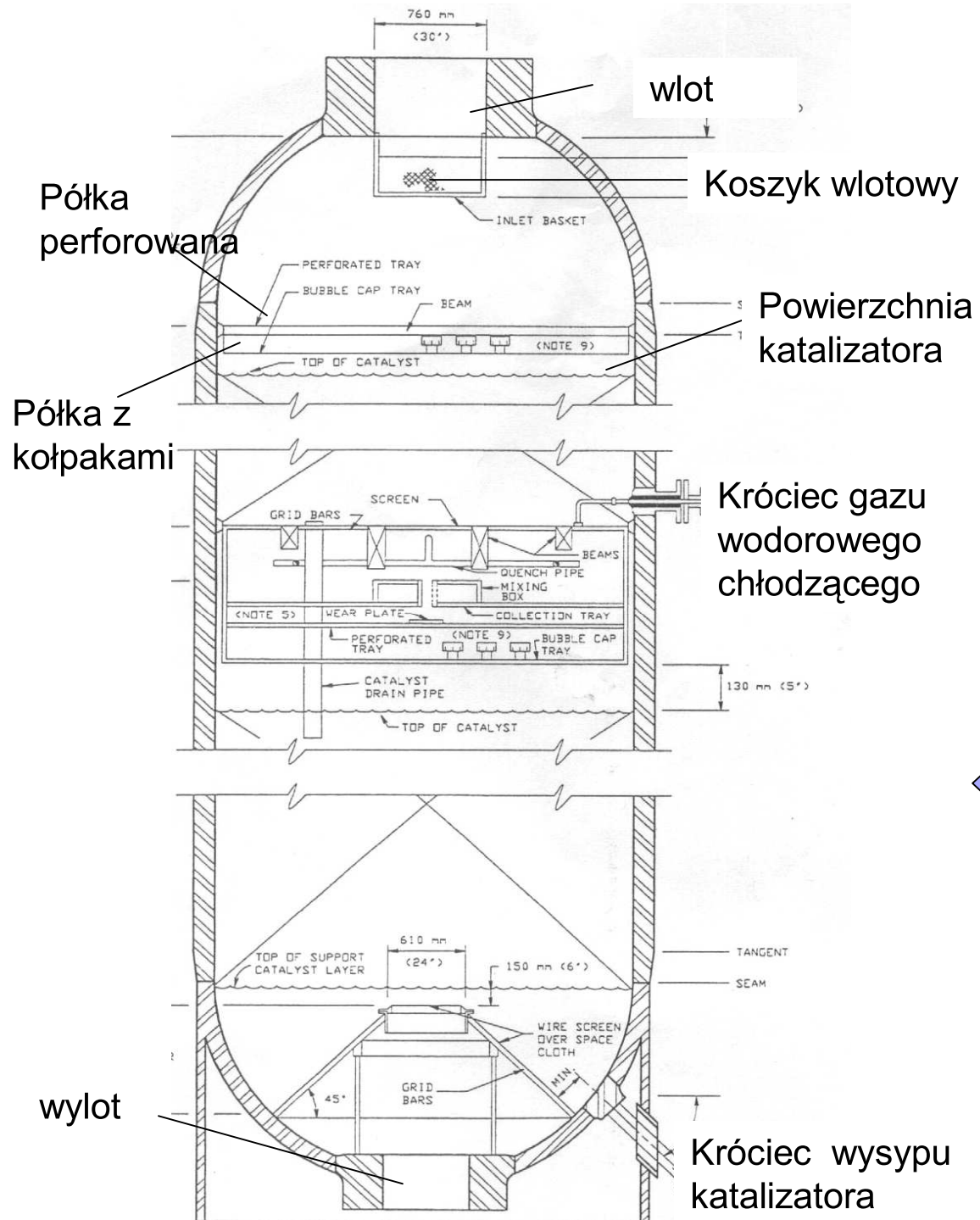
1. Ogólna charakterystyka wysokociśnieniowych wodorowych reaktorów
2. Materiały konstrukcyjne: charakterystyka i granice zastosowania
  - Stale konwencjonalne Cr-Mo
  - Stale nowej generacji Cr-Mo zmodyfikowane wanadem
3. Wpływ mikrostruktury stali na przebieg procesów degradacji środowiskowej
4. Zalety i wady stali nowej generacji
5. Przewidywany kierunek produkcji stali reaktorowych

# WYSOKOCIŚNIENIOWE WODOROWE REAKTORY

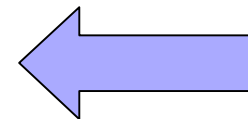
- Zastosowanie reaktorów: przemysł rafineryjny, petrochemiczny, chemiczny
- Rola reaktorów w zakładach rafineryjnych
  - W instalacjach hydrorafinacji: zmniejszenie zawartości siarki i azotu we wsadzie. W obecności katalizatora zanieczyszczenia reagują z wodorem tworząc siarkowodór i amoniak
  - W instalacjach hydrokrakingu: zmniejszenie zawartości siarki i azotu we wsadzie oraz kraking ciężkich węglowodorów
- Temperatura środowiska: 280-480°C
- Ciśnienie cząstkowe wodoru
  - Instalacje hydrorafinacji: 2,5-3,5 MPa
  - Instalacje hydrokrakingu: 10-15 MPa

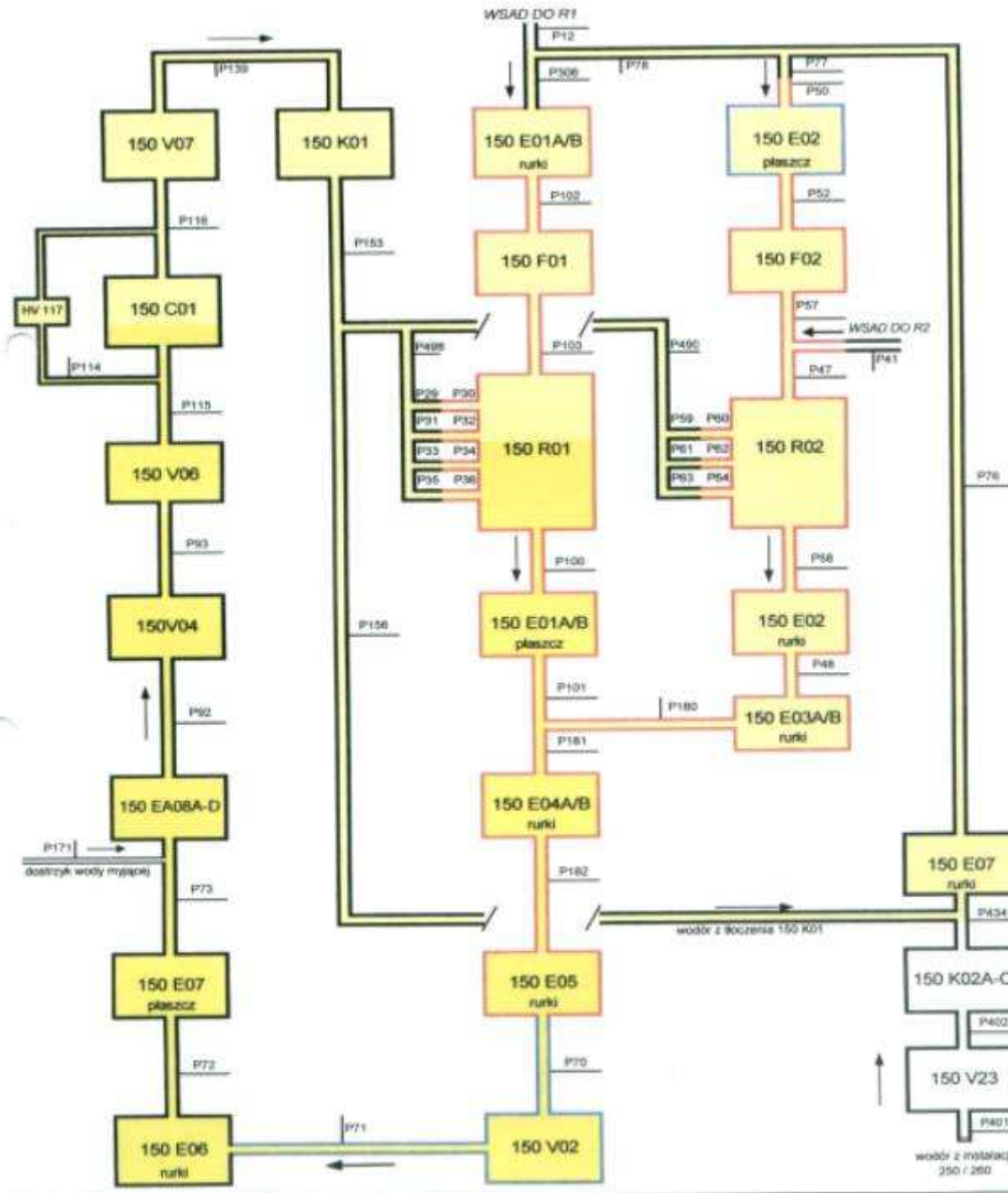


Wysokociśnieniowe  
wodorowe reaktory w  
instalacji hydrokrakingu



Schemat budowy reaktora





←  
 Pętla gazu wodorowego w instalacji hydrokrakingu

Stężenie H<sub>2</sub>S

- wysokie
- niskie

# KONWENCJONALNE MATERIAŁY KONSTRUKCYJNE

## STALE

- 2,25Cr-1Mo
- 2,25Cr-1Mo  
o podwyższonej  
wytrzymałości
- 3Cr-1Mo

## OGRANICZENIA

- Wzrost wydajności reaktorów wodorowych: zwiększenie wymiarów i masy reaktorów powyżej 1500 ton, trudności w budowie, transporcie i montażu zbiorników
- Wzrost temperatury procesu do około 450°C: zagrożenie atakiem wodoru stali 2,25Cr-1Mo

# NOWA GENERACJA STALI ZMODYFIKOWANYCH WANADEM

- **Stal 2,25Cr-1Mo-0,25V** (mikrododatki Nb, Ca, Ti, B)
  - Producent pierwszego reaktora: Nuovo Pinione (Włochy) 1995 r.
- **Stal 3Cr-1Mo-0,25V-Ti-B**
  - Producent dwóch pierwszych reaktorów: Japan Steel Works (Japonia) 1990 r.
- **Stal 3Cr-1Mo-0,25V-Nb-Ca**
  - Producent pierwszego reaktora: Kobe Steel Tagasako Works (Japonia) 1994 r.



# SKŁAD CHEMICZNY STALI

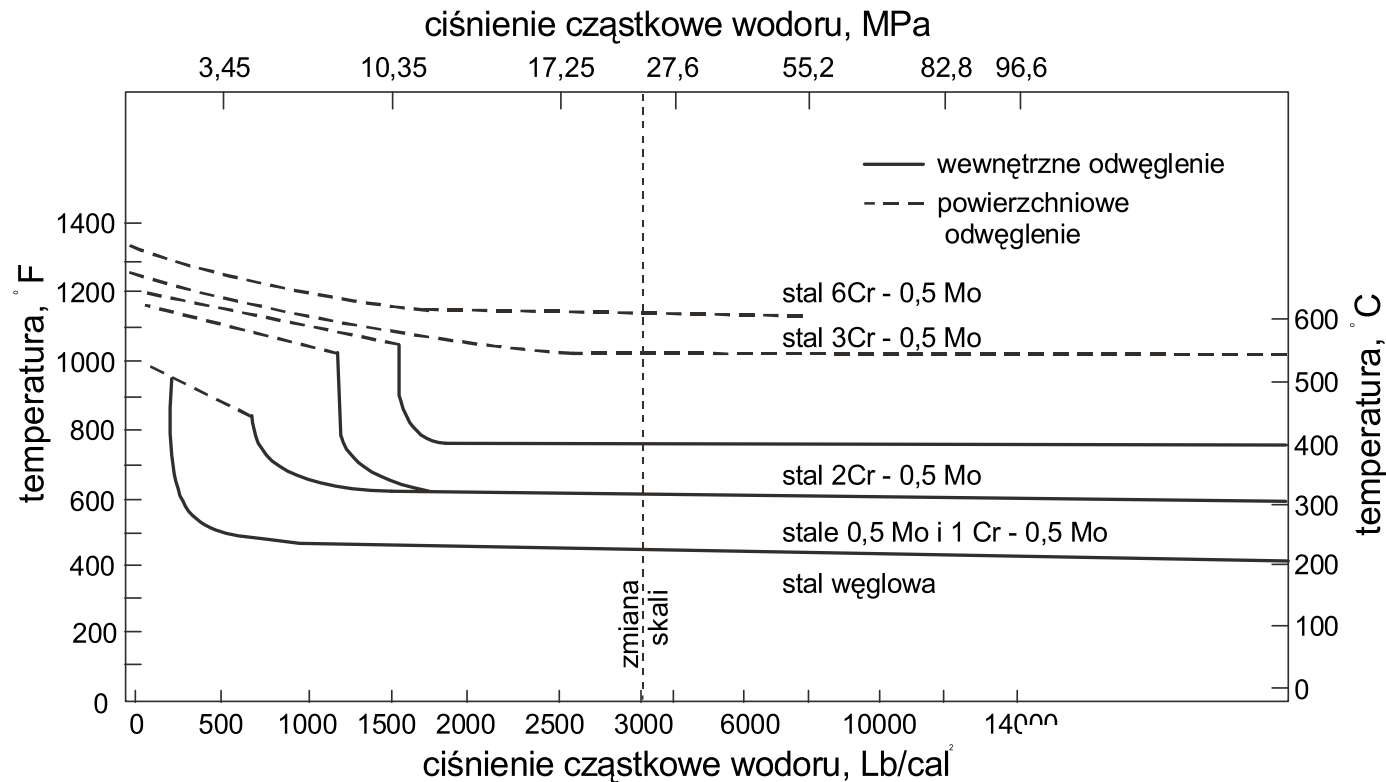
ASME\* Boiler and Pressure Vessels Code, Section VIII Division 2

Skład % masy	2,25Cr-1Mo-0,25V Code Case 2098-1	3Cr-1Mo-0,25V-Ti-B Code Case 1961	3Cr-1Mo-0,25V-Nb-Ca Code Case 2151
C	0,10 – 0,15	0,10 – 0,15	0,10 – 0,15
Mn	0,30 – 0,60	0,30 – 0,60	0,30 – 0,60
P	max. 0,015	max. 0,015	max. 0,015
S	max. 0,010	max. 0,010	max. 0,010
Si	max. 0,1	max. 0,1	max. 0,1
Cr	2,00 – 2,50	2,75 – 3,25	2,75 – 3,25
Mo	0,90 – 1,10	0,90 – 1,10	0,90 – 1,10
Cu	max. 0,25	max. 0,25	max. 0,25
Ni	max. 0,25	max. 0,25	max. 0,25
V	0,25 – 0,35	0,20 – 0,30	0,20 – 0,30
Nb	max. 0,07	-	0,015 – 0,070
Ca	max. 0,015	-	0,0005 – 0,0150
Ti	max. 0,030	0,015 – 0,035	-
B	max. 0,0020	0,001 – 0,003	-

\*ASME – the American Society for Mechanical Engineers

# ROLA PIERWIASTKÓW STOPOWYCH

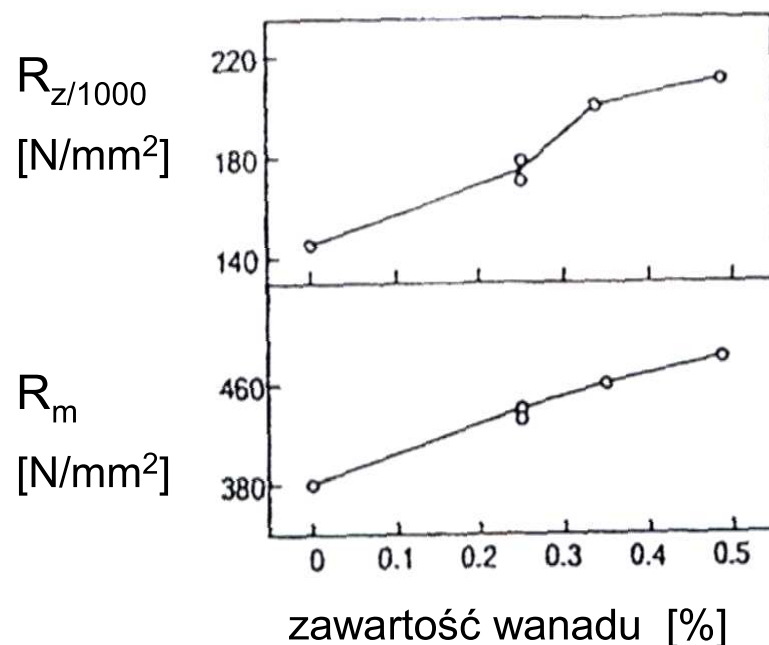
- CHROM i MOLIBDEN:** wzrost hartowności, poprawa właściwości wytrzymałościowych i odporności na wysokotemperaturowy atak wodorowy WTAW



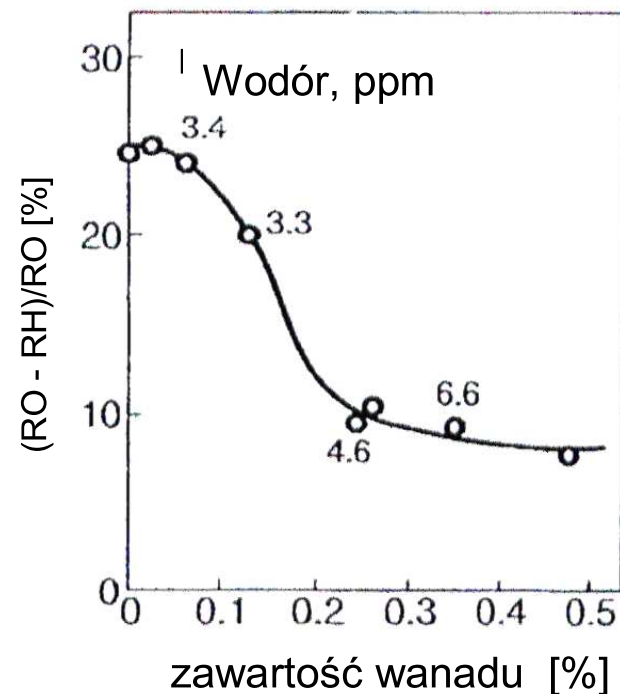
Uproszczony wykres Nelsona ilustrujący odporność stali na atak wodoru

# ROLA PIERWIASTKÓW STOPOWYCH

- WANAD:** wzrost właściwości wytrzymałościowych, odporności na kruchość odpuszczania, kruchość wodorową i WTAW



Wpływ wanadu na właściwości mechaniczne stali 3Cr-1Mo w 550°C



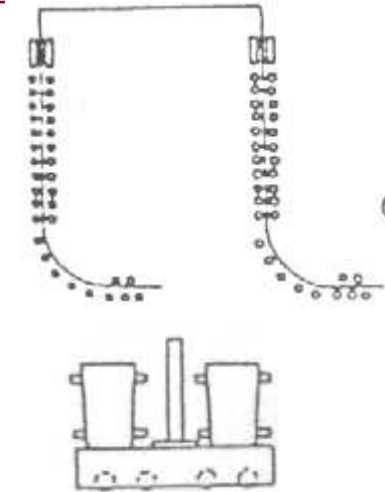
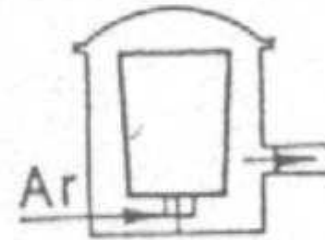
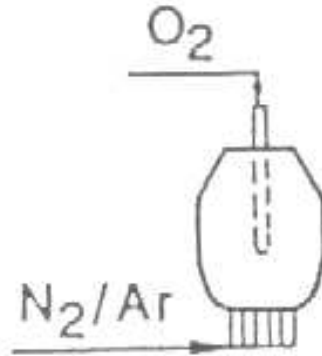
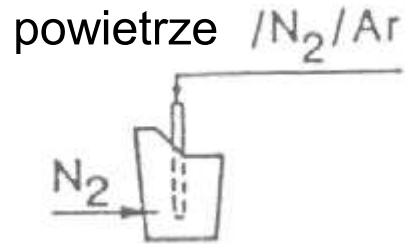
Wpływ wanadu na spadek ciągliwości związany z kruchością wodorową:  
przewężenie stali bez wodoru (RO)  
przewężenie stali nawodorowanej (RH)

# ROLA PIERWIASTKÓW STOPOWYCH

- **NIOB**: wzrost właściwości wytrzymałościowych
- **WAPŃ**: utworzenie stabilnych siarczków wapnia w miejsce siarczków manganu, co zapobiega pękaniu złączy spawanych podczas wyżarzania odprężającego i eksploatacji w wyniku obecności siarki przy granicach ziaren
- **BOR**: poprawa hartowności i zapewnienie jednorodności mikrostruktury i właściwości mechanicznych grubościennych elementów
- **TYTAN**: wzmocnienie wpływu boru

# PROCES METALURGICZNY

Schemat



Etap produkcji

Rafinacja surówki

Świeżenie w konwertorze tlenowym

Odgazowanie próżniowe i przedmuchiwanie w kadzi argonem

Odlewanie (ciągłe lub wlewki)

Zadanie

Obniżenie zawartości siarki

Obniżenie zawartości fosforu (<100 ppm) i węgla

Zmniejszenie zawartości siarki (<10 ppm), tlenu wodoru i azotu sferoidyzacja siarczków

Minimalizacja segregacji, utrzymanie poziomu czystości metalurgicznej

# PRZETWÓRSTWO HUTNICZE

<p>Schemat</p>	 <p>Piece</p>	 <p>Walcarki</p>	 <p>Pakiety</p>	 <p>Piece</p>
<p>Etap produkcji</p>	<p>Wyżarzanie ujednorodniające</p>	<p>Walcowanie regulowane</p>	<p>Chłodzenie w pakietach</p>	<p>Hartowanie (normalizacja) + odpuszczanie wysokie</p>
<p>Zadanie</p>	<p>Zmniejszenie segregacji dendrytycznej</p>	<p>Kształtowanie blach i mikrostruktury stali</p>	<p>Desorpcja wodoru</p>	<p>Poprawa mikrostruktury i właściwości mechanicznych</p>

# PORÓWNANIE WŁAŚCIWOŚCI STALI REAKTOROWYCH

Stal	2,25Cr-1Mo	2,25Cr-1Mo-0,25V	3Cr-1Mo	3Cr-1Mo-0,25V-Ti-B	3Cr-1Mo-0,25V-Ti-B
Max. temp. ASME VIII-8	482°C	482°C	454°C	454°C	454°C
Max. temp. API* 941	454°C	510°C	510°C	510°C	510°C
R <sub>m</sub> [MPa]	517-690	586-760	517-690	586 -760	586 -760
R <sub>0,2</sub> min. [MPa]	310	414	310	414	414
Napręż. proj. ASME VIII-8 [MPa]	w 454°C				
	150	169	131	164	164
	w 482°C				
	117	163	-	-	-

\*API – the American Petroleum Institute

## PORÓWNANIE WYMIARÓW, MASY I KOSZTÓW BUDOWY REAKTORÓW

Stal	2,25Cr-1Mo	2,25Cr-1Mo-0,25V	3Cr-1Mo	3Cr-1Mo-0,25V-Ti-B	3Cr-1Mo-0,25V-Ti-B
Grubość ściany [mm]	454°C				
	338	298	392	307	307
	482°C				
	442	310	-	-	-
Masa [t]	454°C				
	1083	916	1203	944	944
	482°C				
	1359	953	-	-	-
Przeciętny koszt [£]	454°C				
	$5,65 \times 10^6$	$5,50 \times 10^6$	$6,25 \times 10^6$	$5,61 \times 10^6$	$5,61 \times 10^6$
	482°C				
	$7,39 \times 10^6$	$5,72 \times 10^6$	-	-	-



# DEGRADACJA STALI W ŚRODOWISKU REAKTORÓW

## WPLÝW MIKROSTRUKTURY

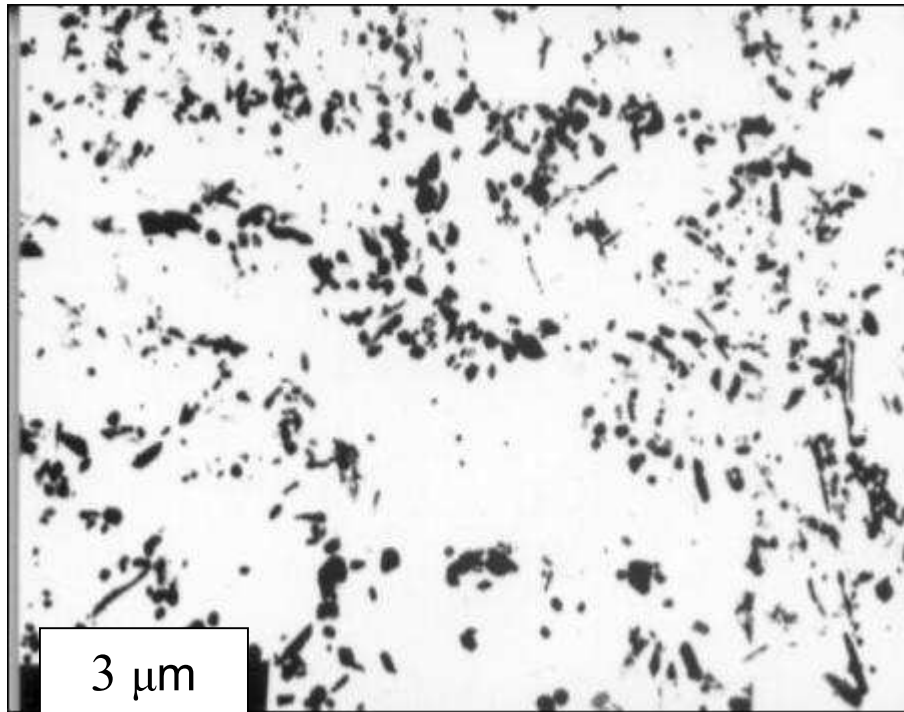
### PROCESY DEGRADACJI

- Kruchość odpuszczania
- Kruchość wodorowa
- WTAW
- Utrata spójności materiału podstawowego zbiornika z wewnętrzną austenityczną wykładziną

### CECHY MIKROSTRUKTURY WPŁYWAJĄCE NA PRZEBIEG PROCESÓW

- Stabilność węglików
- Wielkość cząstek węglikowych
- Równomierność rozmieszczenia węglików w osnowie metalicznej

# MIKROSTRUKTURA STALI



Węgliki  $\text{Fe}_3\text{C}$  i  $\text{M}_2\text{C}$  w stali 2,25Cr-Mo  
(M=Fe, Cr, Mo). TEM



Węgliki  $\text{M}_7\text{C}_3$ ,  $\text{M}_{23}\text{C}_6$ ,  $\text{M}_6\text{C}$  i  $\text{M}_2\text{C}$  w stali  
2,25Cr-Mo-0,25V (M=Fe, Cr, Mo, V).  
TEM

# KRUCHOŚĆ ODPUSZCZANIA

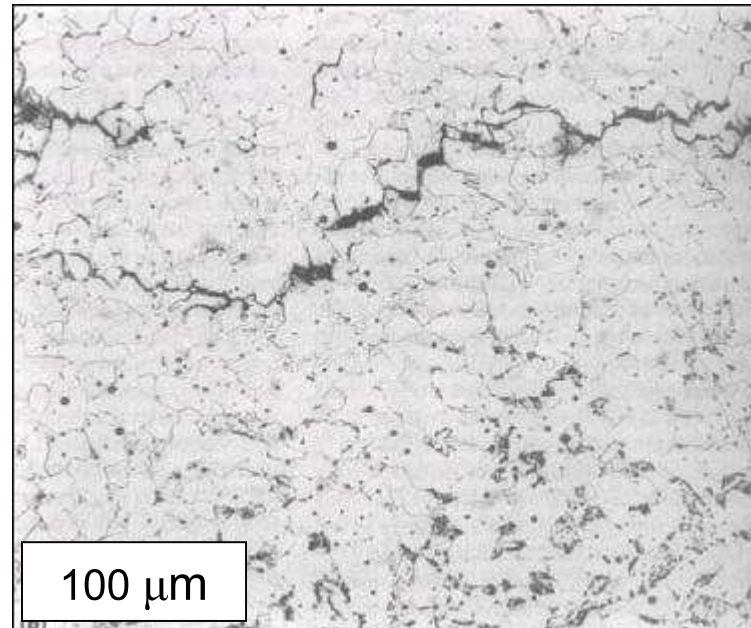
- Kruchość odpuszczania: wzrost progu kruchości stali stopowych o strukturze ferrytycznej, spowodowany długotrwałym wpływem temperatury 370-560°C)
- Zapobieganie: zwiększenie czystości metalurgicznej stali
- Aktualne wymagania dla stali reaktorowych:  
 $J = 10^4 (P + Sn) (Mn + Si) < 100$  (zawartość pierwiastków – ppm)  
Cu = 0,25 max. Ni = 0,25 max.
- Wpływ mikrostruktury: opóźnienie procesów segregacji w ziarnach ferrytu przez stabilne, drobne i równomiernie rozmieszczone węgliki w stalach z wanadem

# KRUCHOŚĆ WODOROWA

- Kruchość wodorowa: zjawisko pogorszenia właściwości mechanicznych stali pod wpływem rozpuszczonego wodoru
- Stężenie rozpuszczonego wodoru w stali w czasie pracy reaktora: 6-7 ppm max.
- Krytyczne wartości w czasie chłodzenia zbiornika: temperatura  $< 150^{\circ}\text{C}$ , stężenie wodoru  $> 3$  ppm
- Wpływ mikrostruktury: drobne, równomiernie rozmieszczone węgliki w stalach z wanadem - bardziej skuteczne pułapki wodoru, powodujące spadek współczynnika dyfuzji wodoru i wzrost odporności na kruche pękanie przy obniżonym stężeniu wodoru w miejscu inicjacji pęknięć

# WYSOKOTEMPERATUROWY ATAK WODOROWY

- Wysokotemperaturowy atak wodorowy: powierzchniowa lub wewnętrzna degradacja stali pod wpływem wodoru w temperaturze wyższej niż  $\sim 220^{\circ}\text{C}$



- Wpływ mikrostruktury: większa stabilność węglików z wanadem niż bez wanadu. Położenie krzywych Nelsona:  $454^{\circ}\text{C}$  stal 2,25Cr-1Mo,  $510^{\circ}\text{C}$  stal 2,25Cr-1Mo-0,25V

# SPÓJNOŚĆ MATERIAŁU PODSTAWOWEGO Z WEWNĘTRZNĄ WYKŁADZINĄ

- Rola wewnętrznej wykładziny ze stali austenitycznej: ochrona materiału podstawowego przed korozją siarkową
- Utrata spójności materiału podstawowego z wykładziną: gromadzenie się wodoru na granicy obu materiałów podczas wyłączania reaktorów
- Przyczyny lepszej spójności stali Cr-Mo-V z wykładziną:
  - niższy współczynnik dyfuzji wodoru
  - obecność strefy niskowęglowego martenzytu w napoinie przy granicy złącza, w miejsce wysokowęglowego martenzytu w złączu ze stalą konwencjonalną

## ZALETY STALI NOWEJ GENERACJI:

1. Mniejsze wymiary i masa reaktorów przy porównywalnych lub niższych kosztach produkcji oraz mniejsze koszty instalacji
2. Wzrost wydajności procesów w reaktorach
3. Wyższa odporność na wodorowe niszczenie
  - kruchość wodorową
  - wysokotemperaturowy atak wodorowy
  - utratę spójności z wewnętrzną austenityczną wykładziną
3. Wyższa odporność na kruchość odpuszczania

## WADY STALI NOWEJ GENERACJI:

1. Wyższy próg kruchości TT54
  - -29°C (2,25Cr-1Mo-0,25V)
  - -40°C (2,25Cr-1Mo)
2. Mniejsza odporność złączy spawanych na pękanie podczas produkcji
3. Mniejsza dostępność materiałów spawalniczych
4. Mniej pewne procedury naprawy zainstalowanych zbiorników
5. Wyższe kwalifikacje osób zatrudnionych w produkcji



## PRZEWIDYWANY KIERUNEK PRODUKCJI

1. Stal 2,25Cr-1Mo-0,25V jest obecnie częściej stosowana w budowie wysokociśnieniowych wodorowych reaktorów niż stale 3Cr-1Mo-0,25V-Ti-B i 3Cr-1Mo-0,25V-Nb-Ca.
2. Ilości eksploatowanych reaktorów wykonanych ze stali 2,25Cr-1Mo i 2,25Cr-1Mo-0,25V będą wkrótce podobne.
3. Głównym materiałem konstrukcji reaktorów będzie w przyszłości stal 2,25Cr-1Mo-0,25V.

## SPAWANIE STALI Cr-Mo-V

### PRZYKŁAD PROCEDURY

Proces	SAW – pojedynczy drut
Materiały spawalnicze	Skład chemiczny odpowiadający danemu gatunkowi stali. Zawartość zanieczyszczeń (ppm), $X = (10P+5Sb+4Sn+As)/100 < 15$
Natężenie prądu	600-620 A (AC lub DC)
Napięcie łuku	29-32 V
Prędkość spawania	600-620 mm/min
Wprowadzone ciepło	1,8-2,3 kJ/mm
Podgrzanie wstępne	200°C
Temperatura pośrednich warstw	200-230°C
Wygrzewanie - usunięcie wodoru	~ 300°C/4h

### WŁAŚCIWOŚCI ZŁĄCZY

Twardość materiału rodzimego, spoiny i SWC po końcowej obróbce cieplnej zbiornika w 690-710°C: 235 HB max.

Udarność: 54 J min. w temperaturze - 29°C