

**ÖZET**  
**NİKEL-KROM-ALAŞIMI**

5 %0,4 ila 0,6 karbon, % 28 ila 33 krom, %15 ila 25 demir, %2 ila 6 alüminyum, %2'ye kadar silisyum, %2'ye kadar mangan, %1,5'e kadar niyobyum, %1,5'e kadar tantal, %1,0'e kadar volfram, %1,0'e kadar titan, %1,0'e kadar zirkonyum, %0,5'e kadar itriyum, %0,5'e kadar seryum, %0,5'e kadar molibden, %0,1'e kadar nitrojen, kalıntı nikel içeren, yüksek bir oksidasyon ve karbonlaştırma direncine, sürünme kopması direncine ve sürünmeye karşı dirence sahip bir nikel-10 krom-alaşımıdır. Bu alaşım, özellikle, petrokimyasal sistem ve parçalarının ürünlerine yönelik, örneğin kırıcı ve dönüştürücü fırınların, ön ısıtıcıların ve dönüştürücü boruların boru kangallarına yönelik ve aynı zamanda demir cevheri-doğrudan indirgeme sistemlerinin parçalarına yönelik kullanıma yönelik malzeme olarak uygundur.

15

## İSTEMLER

1. Yüksek oksidasyon ve karbonlaştırma direncine, sürünme kopması direncine ve sürünmeye karşı dirence sahip nikel-krom-alaşımıdır, aşağıdakileri içerir  
5  
%0,4 ila 0,6 karbon  
%28 ila 33 krom  
%17 ila 22 demir  
%3 ila 4,5 alüminyum  
10  
%0,01 ila 1 silisyum  
%0,01 ila 0,5 mangan  
%0,01 ila 1,0 niyobyum  
%0,01 ila 0,5 tantal  
%0,01 ila 0,6 volfram  
15  
%0,001 ila 0,5 titan  
%0,001 ila 0,3 zirkonyum  
%0,001 ila 0,3 itriyum  
%0,001 ila 0,3 seryum  
%0,01 ila 0,5 molibden  
20  
%0,001 ila 0,1 nitrojen  
kalıntı halinde, eritilmeden kaynaklı kontaminasyonları içeren nikel.
2. Yüksek oksidasyon ve karbonlaştırma direncine, sürünme kopması direncine ve sürünmeye karşı dirence sahip bir nikel-krom-alaşımından oluşan ürünlerin en azından kısmen koşullandırılmasına yönelik yöntemdir, aşağıdakileri içerir  
25  
%0,4 ila 0,6 karbon  
%28 ila 33 krom  
%15 ila 25 demir  
30  
%2 ila 6 alüminyum  
%2'ye kadar silisyum

- 5 %2'ye kadar mangan  
%1,5'e kadar niyobyum  
%1,5'e kadar tantal  
%1,0'e kadar volfram  
%1,0'e kadar titan  
%1,0'e kadar zirkonyum  
%0,5'e kadar itriyum  
%0,5'e kadar seryum  
%0,5'e kadar molibden
- 10 %0,1'e kadar nitrojen  
kalıntı halinde, eritilmeden kaynaklı kontaminasyonları içeren nikel bir yüzey bölgesinde, 10 ila 40 MPa presleme basıncı ile mekanik olarak uzaklaştırma vasıtasıyla ve akabinde 10° ila 100°C/saat ısıtma hızı ile bir kondensat oluşumundan kaçınma altında, zayıf oksitlenen koşullar altında,
- 15 yüzeyde 400° ila 740°C sıcaklığa ısıtma.
3. İstem 2'ye göre yöntemdir, presleme basıncının 15 ila 30 MPa olması **ile karakterize edilir.**
- 20 4. İstem 2 veya 3'e göre yöntemdir, ısıtmanın, koruyucu gaz altında meydana gelmesi **ile karakterize edilir.**
- 25 5. İstem 2 ila 4'e göre yöntemdir, uzaklaştırma esnasında, 0,1 ila 0,5 mm derinlikte bir yüzey bölgesinin soğuk deformasyona uğraması **ile karakterize edilir.**
- 30 6. İstemler 2 ila 5'ten herhangi birine göre yöntemdir, 400° ila 750°C'de elli saate kadar bir tutmayı içeren bir nihai tavlama ve aynı zamanda, işleme sıcaklığında, 10° ila 100°C/saat hıza sahip şekilde bir nihai ısıtma **ile karakterize edilir.**

7. İstem 6'ya göre yöntemdir, tutma ısısının 550° ila 650°C olması **ile karakterize edilir.**
- 5 8. İstemler 6 ila 7'den herhangi birine göre yöntemdir, tavlama atmosferinin, zayıf oksitlenen şekilde, su buharı, hidrojen, hidrokarbonlar ve oksijenin kısmi basıncının, 600°C'de  $10^{-20}$  bar altında olduğu soy gazların bir karışımından meydana gelmesi **ile karakterize edilir.**
- 10 9. İstem 8'e göre yöntemdir, oksijenin kısmi basıncının  $10^{-30}$  barın altında olması **ile karakterize edilir.**
- 15 10. İstemler 2 ila 9'dan herhangi birine göre yöntemdir, tavlama atmosferinin, %0,1 ila 10 mol su buharından, %7 ila 99,9 mol hidrojenden ve hidrokarbonların ayrı veya yan yana olarak ve aynı zamanda %0 ila 88 mol soy gazların ayrı veya yan yana içerilmesinden oluşması **ile karakterize edilir.**
- 20 11. İstem 1'e göre bir alaşımın, döküm parçalarının üretilmesine yönelik malzeme olarak kullanılmasıdır.
12. İstem 1'e göre bir alaşımın petrokimyasal sistemlere yönelik malzeme olarak kullanılmasıdır.
- 25 13. İstem 1'e göre bir alaşımın, kırıcı ve dönüştürücü fırınların, ön ısıtıcıların, dönüştürücü boruların ve aynı zamanda demir-doğrudan indirgeme sistemlerinin boru kangallarına yönelik malzeme olarak kullanılmasıdır.
- 30 14. İstem 1'e göre bir alaşımın, fırın parçalarının, fırınların ısıtılmasına yönelik ısıtım borularının, tavlama fırınlarının makaralarının, çubuk ve şerit döküm sistemlerinin parçalarının, tavlama fırınlarına yönelik başlıkların ve kovanların, büyük dizel motorların parçalarının ve katalizör

**01848-P-0001**

dolgularına yönelik şekillendirme elemanlarının üretilmesine yönelik malzeme olarak kullanılmasıdır.

5

**TARİFNAME**  
**NİKEL-KROM-ALAŞIMI**

Yüksek ısı işlemlere yönelik petrokimyasallar, ısıya ve aynı zamanda korozyona  
5 karşı dayanıklı olan ve özellikle, bir yandan sıcak ürüne ve diğer yandan aynı  
şekilde örneğin buhar kırıncıları tarafından üretilen sıcak yanma gazlarına ihtiyaç  
duyan malzemeleri gerektirir. Bunların boru kangalları, dıştan, 1.100°C'ye ve  
daha fazlasına kadar sıcaklığa sahip, oksitlenen şekilde nitrürleyen yanma  
gazlarına ve de yaklaşık 900°C'ye kadar sıcaklıklar ve gerekli durumlarda aynı  
10 zamanda, yüksek basınç içinde, karbonlaştırıcı ve oksitlenen bir atmosfere maruz  
bırakılır.

Bu nedenle, sıcak yanma gazları ile temas halinde, dış boru yüzeyinden  
başlayarak, boru malzemesinin nitrürlenmesi ve bir tufal tabakasının oluşması  
15 meydana gelir.

Borunun iç kısmındaki karbonlaştırıcı hidrokarbon atmosferi, karbonun, buradan  
boru malzemesi içine difüze olması, malzeme içinde karbürlerin artması ve burada  
mevcut karbür  $M_{23}C_9$ 'den, artan karbonlaştırma ile karbondan zengin karbür  
20  $M_7C_6$ 'nin oluşması tehlikesi ile bağlıdır. Bunun sonucu, karbür oluşumu veya  
dönüşümü ile bağlantılı olarak karbürlerin hacimsel artışına ve de boru  
malzemesinin direncinin ve tokluğunun azalmasına dayalı olan iç gerilimlerdir.  
Buna ek olarak, iç yüzey üzerinde, sıkıca yapışan, birkaç milimetre kalınlığa  
kadar bir kok tabakasının ortaya çıkması durumu meydana gelir. Sistemin  
25 kapatılmasının sonucunda ortaya çıktığı gibi, döngüsel ısı yüklenmeleri, ayrıca,  
boruların, metal borunun ve kok tabakasının farklı sıcaklık genişmeleri  
katsayılarından kaynaklı olarak, kok tabakası üzerinde büzülmesine yol açar.  
Bu, boru içinde yüksek gerilimlere yol açar, bunlar da boru yüzeyinin iç kısmında  
yırtıkların ortaya çıkmasına neden olur. Bu durumda, bu tür yırtıklar üzerinden,  
30 boru malzemesi içine artan şekilde hidrokarbon girebilir.

US patent dokümanı 5 306 358'den, WIG yöntemine göre kaynaklanabilen, %0,5'e kadar karbon, %8 ila 22'ye kadar krom, %36'ya kadar demir, %8'e kadar mangan, silisyum ve niyobyum, %6'ya kadar alüminyum, %1'e kadar titan, %0,3'e kadar zirkonyum, %40'a kadar kobalt, %20'ye kadar molibden ve volfram ve yanı sıra %0,1'e kadar itriyum, kalıntı nikel içeren bir nikel-krom-demir alaşımı bilinir.

Buna ek olarak, Alman patent dokümanı 103 02 989, kırıcı ve dönüştürücü fırınların boru kangallarına yönelik malzeme olarak, uygun olan, %0,8'e kadar karbona, %15 ila 40'a kadar kroma, %0,5 ila 13'e kadar demire, %1,5 ila 7'ye kadar alüminyuma, %0,2'ye kadar silisyuma, %0,2'ye kadar mangana, %0,1 ila 2,5 niyobyuma, %11'e kadar volframa ve molibdene, %1,5'a kadar titana, %0,1 ila 0,4 zirkonyuma ve %0,01 ila 0,1 itriyuma, kalıntı nikelde sahip nikel-krom döküm alaşımını açıklar. Bu alaşım, özellikle, uzatılmış ömre sahip boru malzemelerine pratikte ayrıca ihtiyaç duyulduğu durumda, boru malzemesi olarak kullanımını iyi şekilde kanıtlamıştır.

Son olarak, Japon ilan dokümanı 2004 052 036, yüksek ısılı fırınlara yönelik uygun malzeme olarak, %0,1 ila 0,6 karbon, %20 ila 40 krom, %1,5 ila 4 alüminyum, %3'e kadar silisyum, %3'e kadar mangan, %0,5 ila 2 niyobyum, %0,5 ila 5 volfram, %0,01 ila 0,5 titan, %0,01 ila 0,5 zirkonyum, %0,5 ila 5 molibden ve %20 ila 65 nikel; kalıntı demir içeren krom-nikel-demir alaşımını açıklar.

Bu nedenle buluş, örneğin hidrokarbonların kırılması ve dönüştürülmesi esnasında verildiği gibi, belli koşullar altında daha geliştirilmiş bir dayanıklılığa sahip bir nikel-krom-alaşımına yöneliktir.

Bu amaç, istem 1'e göre bir nikel-krom-alaşımı, istem 2'ye göre bir yöntem veya istemler 11 ila 14'e uygun olarak istem 1'e göre nikel-krom-alaşımının kullanılması sayesinde yerine getirilir.

Buluşa göre alaşım, özellikle, nispeten yüksek krom ve nikel içeriği ve aynı zamanda nispeten dar bir aralığın içinde zorlayıcı bir karbon içeriği tarafından karakterize edilir.

- 5 Alaşım bileşenlerinden silisyum, oksidasyon ve karbonlaştırma direncini iyileştirir. Mangan, aynı şekilde, oksidasyon dayanıklılığı üzerinde olumlu şekilde ve de ek olarak kaynaklanabilme üzerinde faydalı şekilde etki gösterir, erimiş kütleyi deoksidasyona uğratar ve sülfürü stabil olarak bağlar.
- 10 Niyobyum, sürünme kopması direncini artırır, kararlı karbürler ve karbonitrürler oluşturur; buna ek olarak karışık kristal sertleştirici olarak da işlev görür. Titan ve tantal, sürünme kopması direncini artırır. Çok düşük içeriklerde dahi, çok ince şekilde dağılmış karbürler ve karbonitrürler oluşur. Yüksek içeriklerde, titan ve tantal, karışık kristal sertleştirici olarak etki eder.
- 15 Volfram, sürünme kopması direncini artırır. Özellikle yüksek sıcaklıklarda, volfram, karbürlerin yüksek sıcaklıklarda kısmen çözünmesinden dolayı, bir karışık kristal sertleşmesi yoluyla direnci artırır.
- 20 Kobalt da aynı şekilde, bir karışık kristal sertleşmesi yoluyla, zirkonyum, karbürlerin oluşumu vasıtasıyla, özellikle titan ve tantal ile birlikte etki ederek sürünme kopması direncini artırır.
- 25 İtiryum ve seryum, açıkça, sadece oksidasyon direncini ve özellikle Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> kaplama tabakasının yapışmasını ve büyümesini arttırmakla kalmaz. Buna ek olarak, itiryum ve seryum, muhtemelen daha mevcut olan serbest sülfürü stabil şekilde bağladıklarından dolayı, çok düşük içeriklerde dahi sürünmeye karşı direnci artırır. Borun düşük içerikleri de aynı şekilde, sürünme kopması direncini iyileştirir, sülfürün iç merkez konsantrasyonundaki değişimini engeller ve
- 30 M<sub>23</sub>C<sub>6</sub> karbürlerinin irileşmesi vasıtasıyla yaşlanmayı geciktirir.

Aynı şekilde molibden de sürünme kopması direncini, özellikle yüksek ısılarda, bir karışık kristal sertleşmesi yoluyla iyileştirir. Özellikle, yüksek sıcaklıklar esnasında, karbürlerin kısmen çözünmesi nedeniyle. Hafniyum, düşük içeriklerde dahi kaplama tabakasının daha iyi yapışması yoluyla oksidasyon direncini geliştirirken ve sürünme kopması direnci üzerinde olumlu etki ederken, nitrojen, 5 sürünme kopması direncini, karbonitrür oluşumu yoluyla artırır.

Fosfor, kükürt, çinko, kurşun, arsenik, bizmut, kalay ve telluryum saf olmayan maddelere dahildir, bu nedenle içerikleri mümkün olduğunca düşük olmalıdır.

10

Bu koşullar altında, alaşım, özellikle petrokimyasal sistemlerin bileşenlerine yönelik döküm malzemesi olarak, örneğin kırıcı ve dönüştürücü fırınlara yönelik boru kangallarının üretilmesine yönelik olarak, dönüştürücü boru, ancak aynı zamanda demir cevherinin doğrudan indirgeme tesislerine ve benzeri şekilde talep edilen yapı bileşenlerine yönelik malzeme olarak da uygundur. Buna yönelik olarak, fırın parçaları, fırınları ısıtmaya yönelik ısıtım boruları, tavlama fırınlarına yönelik makaralar, tel ve şerit döküm sistemlerinin parçaları, tav fırınlarına yönelik başlıklar ve kovanlar, büyük dizel motorların parçaları ve katalizör dolgularına yönelik şekillendirme elemanları bulunur.

20

Alaşım, toplam olarak, yüksek bir oksidasyon ve karbonlaştırıcı dayanıklılığı ve aynı zamanda iyi bir sürünme kopması dayanıklılığı ve sürünmeye karşı dirence sahip olması ile karakterize olur. Kırıcı veya dönüştürücü boruların iç yüzeyleri, buna ek olarak, katalitik olarak inert alüminyum içerikli bir oksit tabakası tarafından karakterize edilir ve böylece karbon nanotüpleri olarak adlandırılan katalitik kok ipliklerinin oluşumunu önler. Malzemeyi karakterize eden özellikler, kırılma esnasında boruların iç duvarında kaçınılmaz olarak biriken kokun çoklu şekilde tamamen yanması durumunda dahi muhafaza edilmiş olarak kalır.

30

Alaşımın kullanımı, bunun, 10 ila 40 MPa, örneğin 10 ila 25 MPa presleme basıncına sahip şekilde delinmesi durumunda, santrifüjlü olarak dökülen boruların

5 üretilmesine yönelik olarak özellikle avantajlıdır. Bu tarz bir delme esnasında, presleme basıncı nedeniyle, boru malzemesinin, bir yüzeye yakın bölgesinde, örneğin 0,1 ila 0,5 mm derinliğe sahip olarak, soğuk deformasyonu veya soğuk sertleşmesi meydana gelir. Borunun ısıtılması esnasında, soğuk deformasyonlu bölge yeniden kristalize edilir, burada, bu, çok ince taneli bir doku oluşur. Yeniden kristalleşme dokusu, oksit oluşturan alüminyum ve krom elementlerinin difüzyonunu artırır, bu da esas olarak alüminyum oksitten oluşan bir kapalı tabakanın, yüksek yoğunluğa ve stabiliteye sahip şekilde meydana gelmesini teşvik eder.

10

Bu bağlamda ortaya çıkan, sıkıca yapışan alüminyum içerikli oksit, boru iç duvarının kapalı bir koruma tabakasını oluşturur, bu, mümkün olduğu kadar, katalitik olarak aktif merkezlerden, örneğin nikelden veya demirden bağımsız ve hatta daha uzun bir döngüsel ısı yüklenmesi akabinde dahi henüz stabildir. Alüminyum içerikli oksit tabakası, diğer boru malzemelerine karşıt şekilde, bu tür bir kaplama tabakası olmadan, oksijenin, ana malzeme içine nüfuz etmesini ve böylece boru malzemesinin bir iç oksidasyonunu engeller. Buna ek olarak, kaplama tabakası, sadece boru malzemesinin karbonlaştırılmasını değil, bilakis, aynı zamanda, proses gazındaki kontaminasyonlar vasıtasıyla bir korozyonu da baskılar. Kaplama tabakası, esas olarak,  $Al_2O_3$ 'ten ve karışık oksit  $(Al, Cr)_2O_3$ 'ten meydana gelir ve mümkün olduğunca, katalitik etkili kok oluşumuna karşı inerttir. Demir ve nikel gibi kok oluşumunu katalize eden elementler açısından fakirdir.

25 Dayanıklı bir oksidik koruma tabakasının oluşturulmasına yönelik olarak, çok ekonomik bir şekilde, aynı zamanda, olduğu yerde gerçekleşebilen ısıl muamele, özellikle avantajlıdır; bu, örneğin buhar kırıcı borularının iç yüzeylerinin, bunların kurulumu akabinde, ilgili fırının, kendi işleyiş sıcaklığına yeniden ısıtılması durumunda, koşullandırılmasına hizmet eder.

30 Bu dinlendirme, buluşa göre ısıtma esnasında ayarlanan, örneğin oksijen kısmi basıncının maksimum  $10^{-20}$ , tercihen maksimum  $10^{-30}$  bar olduğu çok zayıf

oksitlenen bir su buharı içerikli atmosferde, ara bağlayıcı izotermik ısıtma muamelelere sahip ısıtma şeklinde, bir fırın atmosferi içinde gerçekleşmeye izin verir.

- 5 Özellikle, %0,1 ila 10 mol su buharının, %7 ila 99,9 mol hidrojenin ve hidrokarbonun ayrı veya yan yana olmasından ve aynı zamanda %0 ila 88 mol soy gazlardan oluşan bir koruyucu gaz atmosferi uygundur.

10 Dinlendirme esnasındaki atmosfer, tercihen, son derece zayıf oksitlenen şekilde, orantısız miktarda, su buharından, hidrojenden, hidrokarbonlardan ve soy gazlardan oluşan bir karışımdan, karışımın oksijen kısmi basıncının, 600°C sıcaklıkta  $10^{-20}$  bar'dan daha düşük, tercihen  $10^{-30}$  bar'dan daha düşük olduğu şekilde meydana gelir.

15 Bir yüzey tabakasının önceden mekanik olarak uzaklaştırılması akabinde boru içlerinin başlangıçtaki ısıtılması, diğer bir deyişle, bu bağlamda ortaya çıkan soğuk deformasyonlu yüzey bölgesinin ayrı ısıtılması, tercihen çok zayıf oksitlenen koruyucu gaz altında, birçok faz halinde, her durumda,  $10^{\circ}$  ila  $100^{\circ}\text{C/h}$  hıza sahip şekilde, birinci olarak  $400^{\circ}$  ila  $750^{\circ}\text{C}$ 'de, tercihen yaklaşık olarak 20  $550^{\circ}\text{C}$ 'de borunun iç yüzeyinde gerçekleşir. Bu ısıtma fazı, belirtilen sıcaklık aralığının içinde elli saate kadar tutmayı içerir. Isıtma, sıcaklık, yoğunlaşma suyunun oluşmasını engelleyen şekilde bir değere ulaştığında, su buharı atmosferinin varlığında gerçekleşir. Bu tutmanın bitiminde, boru, sonrasında örneğin  $800^{\circ}$  ila  $900^{\circ}\text{C}$ 'lik çalışma sıcaklığına kadar getirilir ve böylece çalışmaya hazır olur.

25

Bununla birlikte, boru sıcaklığı, pirolitik kok biriktirilmesinin sonucu olarak, kırma işleyişinde dereceli olarak daha da yükselir ve nihayetinde iç yüzey üzerinde yaklaşık olarak  $1.000^{\circ}\text{C}$ 'ye veya  $1.050^{\circ}\text{C}$ 'ye ulaşır. Bu sıcaklıkta, esasen  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 'ten ve düşük miktarda  $(\text{Al}, \text{Cr})_2\text{O}_3$ 'ten oluşan iç tabaka,  $\gamma$ ,  $\delta$ - veya  $\theta$  -  $\text{Al}_2\text{O}_3$  gibi bir geçiş oksidinden, stabil  $\alpha$ -alüminyumokside dönüşür. 30

Böylece, boru, mekanik olarak uzaklaştırılan iç tabakası ile çok aşamalı, ancak tercihen tek bir yöntemde, kendi çalışma konumuna erişir.

5 Bununla birlikte, yöntem, zorunlu olarak tek aşamalı şekilde yürütülmeye ihtiyaç duymaz, bilakis, ayrı bir ön aşama ile de başlayabilir. Bu ön aşama, iç yüzeyin uzaklaştırılması akabinde 400° ila 750°C'de tutmaya kadar olan başlangıçtaki ısıtmayı içerir.

10 Böylece ön muameleden geçirilen boru, akabinde, örneğin diğer bir fabrikasyon ünitesinde, soğuk konumundan başlayarak yukarıda açıklanan şekilde, olduğu yerde, ileri şekilde işlenebilir, diğer bir deyişle, entegre edilmiş konumunda, çalışma sıcaklığına getirilir.

15 Sözü edilen ayrı ön muamele, sadece borularla sınırlı değildir, bilakis, bu durumda kalitesine ve kullanımına uygun olarak, buluşa göre veya aynı zamanda diğer bir yöntemle göre, sadece belli bir başlangıç konumuna sahip şekilde işlenecek olan diğer iş parçalarının yüzey bölgelerinin kısmen veya tamamen koşullandırılmasına yönelik olarak da uygundur.

20 Aşağıda, örnek olarak, on diğer nikel alaşımları ile kıyaslamalı olarak beş nikel alaşımları açıklanır, bunların bileşimi, tablo 1'den elde edilir ve bunlar özellikle karbon (alaşımlar 5 ve 6), krom (alaşımlar 4, 13 ve 14), alüminyum (alaşımlar 12, 13), kobalt (alaşımlar 1, 2) ve demir (alaşımlar 3, 12, 14, 15) içerikleri açısından birinci beş nikel-krom-demir alaşımından ayrılır.

25

Şekil 1'e göre diyagramdan görülebileceği gibi, alaşımda (9), 1.150°C'de havada kırk beş dakikalık bir tavlama akabinde, 200'den fazla döngü esnasında dahi hiçbir iç oksidasyon meydana gelmez, buna karşılık, her iki kıyaslama alaşımları (12 ve 13), daha az döngülerin akabinde dahi, yıkımsal bir oksidasyonun sonucu olarak artan bir ağırlık kaybına maruz kalır.

30

Ayrıca, alaşım (9), şekil 2'nin diyagramına göre düşük ağırlık artışına dayanarak, geleneksel alaşımlara (12 ve 13) kıyasla, her üç karbonlaştırma muamelesi akabinde en düşük ağırlık artışına sahip olmasından dolayı, kendini, aynı zamanda yüksek bir karbonlaştırma direnci ile karakterize eder.

5

Buna ek olarak, şekillerin (3a ve 3b) diyagramları, nikel alaşımının (11) sürünme kopması direncinin, önemli bir aralıkta, her iki kıyaslama alaşımlarına (12 ve 13) göre daha iyi olduğunu gösterir. Burada istisna olarak, çok düşük demir içeriği nedeniyle, buluşa göre olmayan, esasen daha kötü oksidasyon, karbonlaştırma ve

10

koklaştırma direncine sahip olan alaşım (15) oluşur.

Son olarak, şekil 4'e göre diyagrama dayanarak, alaşımın (11) sürünmeye karşı direncinin, kıyaslama alaşımından (12) çok daha iyi olduğu elde edilir.

15

Buna ek olarak, bir kırma işleminin simülasyon dizisinde, nikel alaşımından yapılan çok sayıda boru kesitleri, farklı gaz atmosferlerine ve ısıtma koşullarına sahip ısıtma deneylerini gerçekleştirmek üzere, katalitik kok oluşumunun başlangıç fazının veya katalitik kok oluşumuna yönelik eğilimin araştırılmasına yönelik ve değerlendirilmesine yönelik olarak, 900°C sıcaklıkta otuz dakikalık bir

20

kırma fazının eklendiği bir laboratuvar sistemi içine yerleştirilmiştir,

Alaşımın (11) numunelerine sahip bu deneyin tablo I'den verileri ve sonuçları, tablo II'de bir araya getirilmiştir. Bunlar, ilgili gaz atmosferinin, buluşa göre bir sıcaklık kontrolü ile bağlantı halinde, halihazırda katalitik olarak düşük kok

25

oluşumunun önemli oranda bir azaltımı ile bağlantılı olduğunu gösterir.

Alaşımın (8) bileşimine sahip fırın borularının boru içlerinin yüzey kalitesine yönelik örnekler, şekiller 5 ve 6'dan elde edilir. Şekil 6 (tablo II'ye göre deney 7), buluşa göre dinlendirilmeyen bir yüzeye ilişkin olan (tablo II, deney 2) şekil 5'e

30

kıyasla, buluşa göre dinlendirme sonrasında bir yüzeyin üstünlüğünü gösterir.

Şekiller 7 (alaşım 14) ve 8'de, yüzeye yakın alan, enine kesit halinde gösterilir. Numuneler 950°C'ye ısıtılmıştır ve akabinde, su buharından, hidrojen ve hidrokarbonlardan oluşan bir atmosferde, her biri 10 saat olan 10 kırma döngüsüne maruz bırakılmıştır. Numune boruları, her döngü akabinde, kok birikintilerinin uzaklaştırılmasına yönelik olarak bir saat yakılmıştır. Ek olarak, şekil 7'nin doku görüntüsü, geleneksel bir nikel-krom döküm alaşımında, pratik olarak hiçbir iç oksidasyona maruz kalmamış olan alaşımın (9) şekil 8'inin doku görüntüsüne kıyasla, her iki numunenin, aynı şekilde çoklu bir döngüsel muamele halinde bir yandan kırılmasından ve diğer yandan karbon birikintisinin uzaklaştırılmasına maruz bırakılmasına rağmen, bir borunun iç tarafında iç oksidasyonun geniş yüzeyli ve dolayısıyla geniş hacimli sonucu olarak koyu alanların oluşumunu gösterir.

Deneyler, geleneksel alaşımlardan oluşan numunelerde, yüzey bozulmalarından başlayarak, boru iç tarafı üzerinde kuvvetli bir iç oksidasyonun meydana geldiğini gösterir. Buna koşut olarak, iç boru yüzeyleri üzerinde, burada karbon nanotüpleri formunda (şekil 11) önemli ölçüde karbonun olduğu, yüksek miktarda nikelde sahip küçük metalik merkezler ortaya çıkar.

Buna karşın, numune (9), bir koklaştırma atmosferi içinde, aynı onlu döngüsel kırma ve sonrasında dışarıya çıkarma akabinde hiçbir karbon nanotüpü içermez, bu esasen baştan başa yoğun, katalitik olarak inert alüminyum içerikli bir oksit tabakasına geri beslenir. Buna karşıt olarak, şekil 11, şekil 7'de yukarıda gösterilen geleneksel numunenin bir REM-üstten görünüşü ile ilgilidir; bu, eksik olan kaplama tabakası nedeniyle bir yıkımsal oksidasyonu ve buna uygun olarak, karbon nanotüpleri biçiminde katalitik kokun yıkımsal oluşumunu gösterir.

Özellikle gösterimsel olarak, şekil 9 ve 10'a göre diyagramın kıyaslanmasında, bir ara fazda yakma vasıtasıyla kok birikintilerinin göreceli uzaklaştırılması ile alüminyum konsantrasyonunun, on kırma fazı akabinde kenar bölgesinin dibi boyunca ilerlemesi yardımıyla oksit tabakasının bir alaşım üzerinde dayanıklılığı

5 ortaya çıkar. Buna karşın, şekil 9'un diyagramına göre, yüzeye yakın alanda, koruyucu kaplama tabakasının yerel olarak arızalanmasının ve akabinde yeni başlayan daha güçlü iç alüminyum oksidasyonunun malzemeyi alüminyumdan fakirleştirmesinin sonucu olarak, şekil 10'un diyagramında alüminyum konsantrasyonu, döküm malzemesinin yaklaşık olarak başlangıç seviyesinde hareket eder. Burada, açık olarak, buluşa göre borularda, sürekli, yoğun ve özellikle sıkıca yapışan iç alüminyum içerikli oksit tabakasının önemi ortaya çıkar.

10 Alüminyum içerikli oksit tabakasının dayanıklılığı, aynı şekilde, bir laboratuvar sisteminde prosese yakın koşullar altında uzun süreli deneyler vasıtasıyla araştırılmıştır. Alaşımların (9 ve 11) numuneleri, su buharı altında 950°C'ye ısıtılmıştır ve akabinde her biri bu sıcaklıkta, üç kez, 72 saatlik bir kırmaya maruz bırakılmıştır; akabinde, bunların her biri dört saat, 900°C'de tamamen yanmaya maruz bırakılmıştır. Şekil 12'nin görüntüsü, üç kırma döngüsü akabinde, kapalı alüminyum içerikli oksit tabakasını ve buna ek olarak, alüminyum içerikli oksit tabakasının, malzemeyi, krom karbürü boyunca dahi, yüzeyde baştan başa nasıl kapladığını gösterir. Yüzeyde mevcut olan krom karbürlerin, alüminyum içerikli oksit tabakası tarafından tamamen kaplandığı görülebilir.

20 Ana malzemenin primer karbürlerinin yoğun olarak mevcut olduğu ve bundan dolayı bunların iç oksidasyona yönelik olarak özellikle kırılğan olduğu bozulmuş yüzey alanlarında dahi, malzeme, şekil 13'ün doku görüntüsünün açıkça gösterdiği gibi, homojen şekilde alüminyum içerikli bir oksit tabakası tarafından korunur. Oksitlenen eski MC karbürünün, alüminyum içerikli oksit tarafından nasıl aşırı şekilde büyütüldüğü ve böylece kapsüllendiği görülebilir.

30 Şekiller 14 ve 15'e göre yüzeye yakın bölgelerin doku görüntüleri, stabil ve sürekli alüminyum içerikli oksit tabakası tarafından koşullandırılmış şekilde, döngüsel uzun süreli deneyler akabinde dahi, hiçbir iç oksidasyonun meydana

gelmediğini gösterir. Bu deneylerde, alaşımların (8 ila 11) numuneleri kullanılmıştır.

5 Toplam olarak, buluşa göre nikel-krom-demir alaşımı, örneğin boru malzemesi olarak, mekanik basınç ve sonrasında çok aşamalı şekilde, olduğu yerde ısı muamele altında, iç yüzeyin, yüksek bir oksidasyon, korozyon vasıtasıyla ve özellikle yüksek bir sürünme kopması direnci ve sürünmeye karşı direnç vasıtasıyla yüzeyin uzaklaştırılması akabinde koşullandırılmasına yönelik olarak karakterize olur.

10

Bununla birlikte, bilhassa, özellikle, esasen kapalı ve stabil bir oksit veya  $Al_2O_3$  tabakasının hızlı şekilde inşası vasıtasıyla koşullandırılan malzemenin sıra dışı olan karbonlaştırma direncini vurgulamak gerekir. Özellikle, bu tabaka, aynı zamanda, buhar kırıcıda ve dönüştürücü borularda, mümkün olduğunca büyük ölçüde, katalitik kok oluşumu tehlikesine sahip katalitik olarak aktif merkezlerin ortaya çıkmasını engeller. Bu malzeme özellikleri, aynı zamanda, önemli şekilde uzatılan çok sayıda kırma döngüleri akabinde kaybolmaz, her durumda, biriktirilen kokun tamamen yanması ile bağlantılıdır.

**01848-P-0001**

Tablo I

Alaşım	C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	Ni	Fe	W	Co	Nb	Al	Ti	Hf	Zr	Y	Ta	Ce
1	0,44	0,30	0,02	0,002	0,003	29,50	0,20	46,90	18,20	0,07	0,40	0,68	3,05	0,15	0,15	0,06	-	-	-
2	0,44	0,30	0,02	0,002	0,003	29,60	0,15	46,75	17,90	0,07	0,30	0,67	3,18	0,16	0,60	0,06	-	-	-
3	0,49	0,02	0,01	0,010	0,004	30,80	0,01	51,60	12,50	0,08	0,01	0,64	3,58	0,10	-	0,06	0,004	0,01	0,005
4	0,42	0,03	0,03	0,007	0,005	26,70	0,02	46,10	Rest	0,07	0,01	0,69	2,24	0,08	-	0,05	0,004	0,01	-
5	0,20	0,01	0,01	0,010	0,003	30,40	0,01	52,30	Rest	0,07	0,01	0,52	3,17	0,12	-	0,06	0,004	-	-
6	0,38	0,11	0,01	0,006	0,003	29,75	0,05	44,50	19,70	0,03	0,05	0,68	4,25	0,19	0,20	0,06	-	-	-
7	0,48	0,11	0,01	0,007	0,003	30,35	0,05	44,00	19,40	0,38	0,05	0,69	4,05	0,13	-	0,04	-	-	-
8	0,47	0,59	0,13	0,006	0,002	29,50	0,07	42,70	20,72	0,09	0,06	0,80	4,54	0,18	-	0,06	0,24	-	-
9	0,44	0,16	0,09	0,006	0,002	30,35	0,07	42,20	Rest	0,03	0,01	0,78	3,17	0,1	-	0,07	0,013	-	-
10	0,50	1,43	0,17	0,006	0,002	30,10	0,01	Rest	19,20	0,05	0,05	0,78	4,00	0,15	-	0,07	0,18	-	-
11	0,42	0,07	0,09	0,007	0,003	30,30	0,02	Rest	21,20	0,04	0,01	0,77	3,28	0,23	-	0,11	0,15	-	-
12	0,45	1,85	1,26	0,007	0,003	35,02	0,01	45,70	14,85	0,01	0,05	0,81	0,10	0,20	-	0,05	-	-	0,01
13	0,44	1,72	1,23	0,010	0,005	25,02	0,01	34,40	Rest	0,04	0,01	0,84	0,13	0,10	-	0,02	-	-	-

**01848-P-0001**

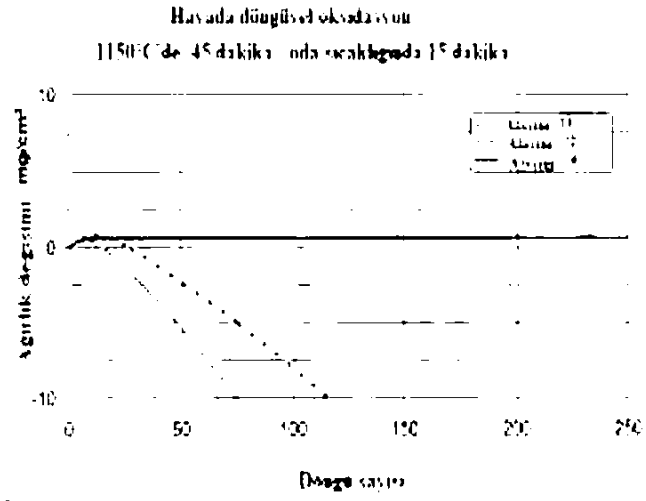
Alaşım	C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	Ni	Fe	W	Co	Nb	Al	Ti	Hf	Zr	Y	Ta	Ce
14	0,45	0,14	0,06	0,01	0,003	25,7	0,02	57,50	11,40	0,04	0,01	0,53	3,90	0,15	-	0,05	0,04	-	-
15	0,44	0,05	0,19	0,01	0,002	30,4	0,07	55,27	10,71	0,05	0,09	0,10	2,40	0,14	-	0,05	0,024	-	-

Tablo II

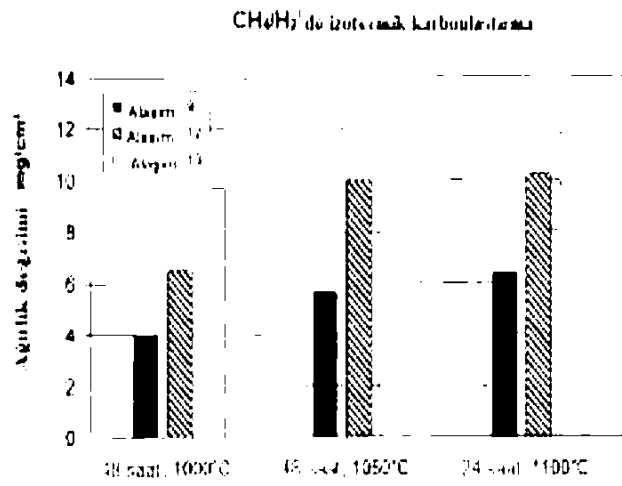
<u>Deney</u>	<u>Isıtma fazı</u> <u>esnasında gazın</u> <u>bileşimi:</u>	<u>Isıtma fazı</u> <u>esnasında sıcaklık ilerleyişi:</u>	<u>Yüzeyin, katalitik kok*</u> <u>ile göreceli olarak</u> <u>kaplanması:</u>
1	%100 hava	150°C'den –ye kadar	%1,4
2	%100 su buharı	875°C, 50°C/saat; 875°C'de 40 saat tutma	%1,1
3	%70 su buharı %30 metan		%1,2
4	%3 su buharı %97 metan		%0,37
5	%3 su buharı %97 metan (+H <sub>2</sub> S-şok**)	150°C'den –ye kadar 600°C, 50°C/saat; 600°C 40 saat tutma; 600°C'den –ye kadar 875°C, 50°C/saat	%0,26
6	% 3 su buharı %97 etan(+H <sub>2</sub> S- şok**)		%0,08
7	%3 su buharı %97 etan		%0,05

\*: Bu değer, belli bir boru yüzey alanı üzerinde kok iplerinin sayılması vasıtasıyla belirlenmiştir .

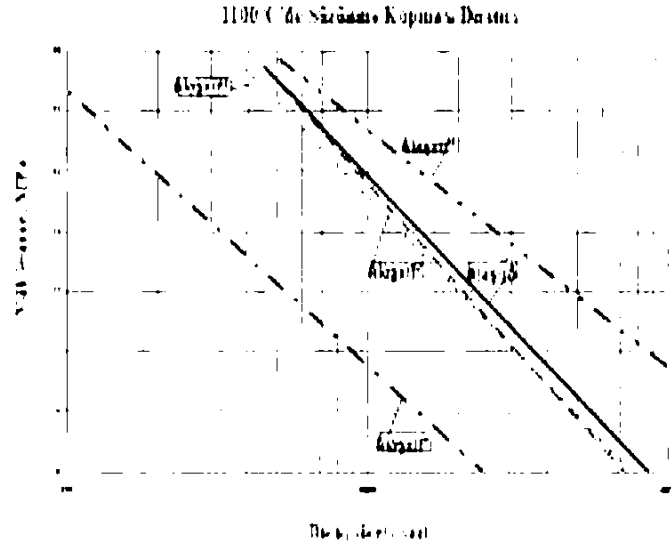
\*\* : 250 ppm sülfür (H<sub>2</sub>S) ile su buharında 1 saat muamele ile işleme sıcaklığına ulaşılması akabinde.



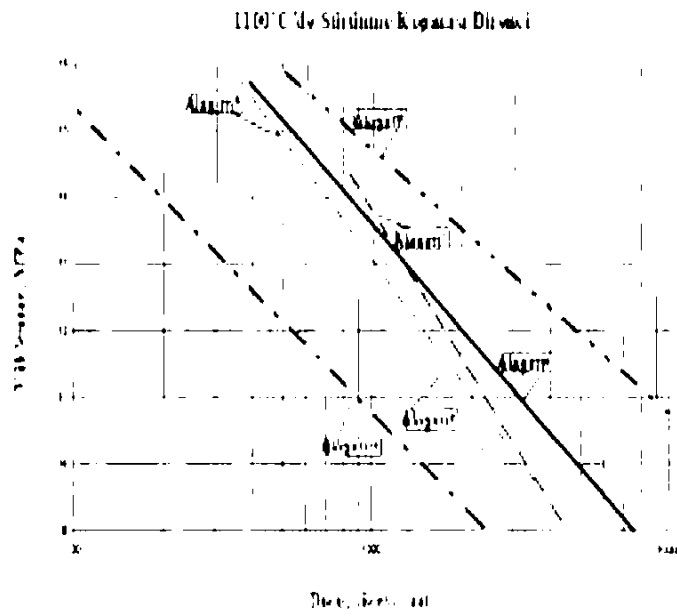
Şekil 1



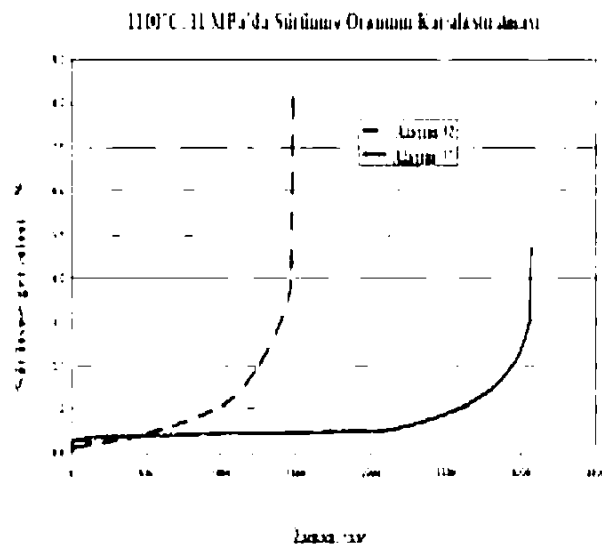
Şekil 2

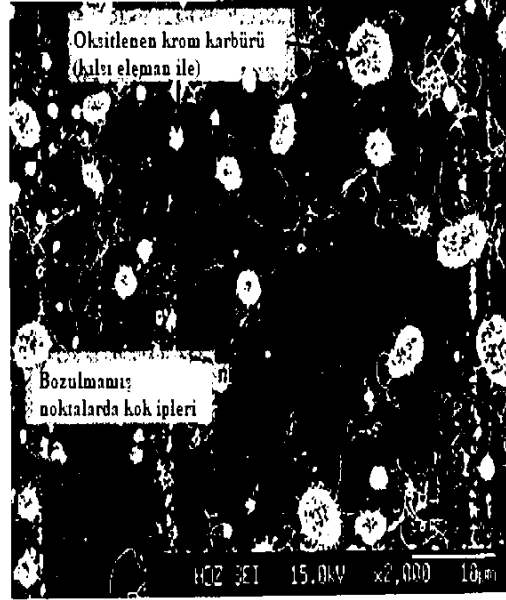


Şekil 3a

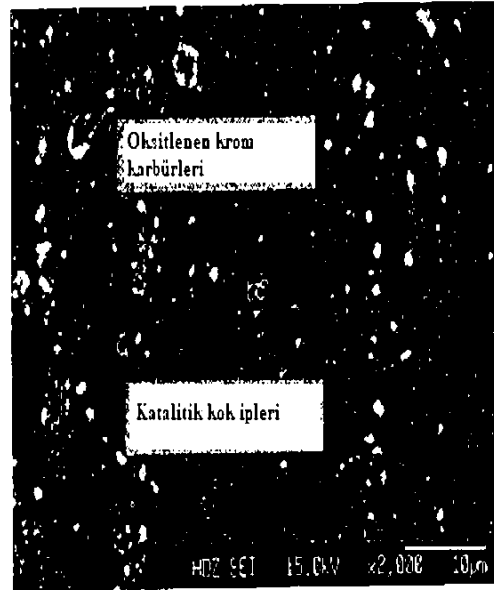


Şekil 3b

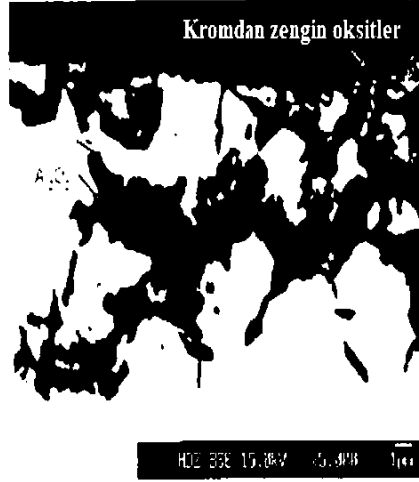




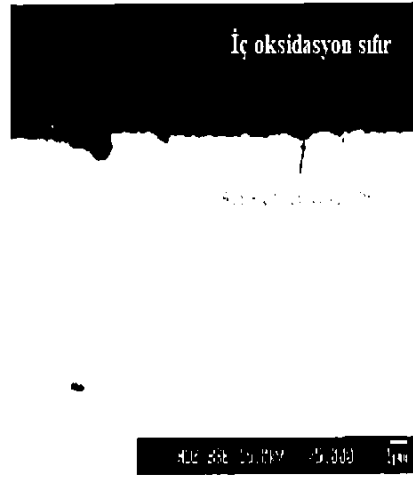
Şekil 5



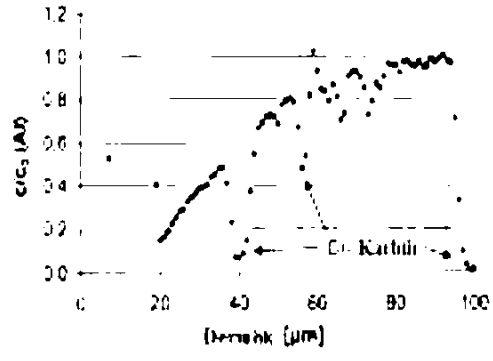
Şekil 6



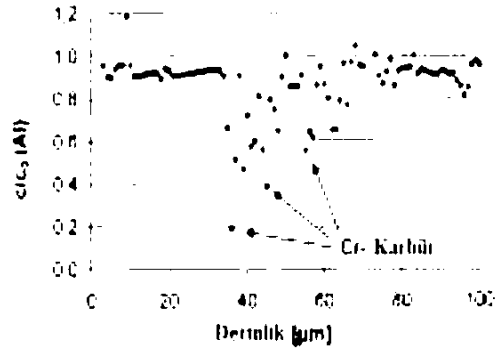
Şekil 7



Şekil 8



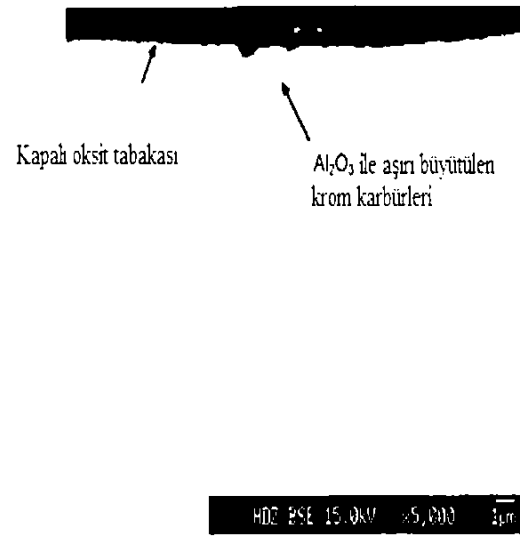
Şekil 9



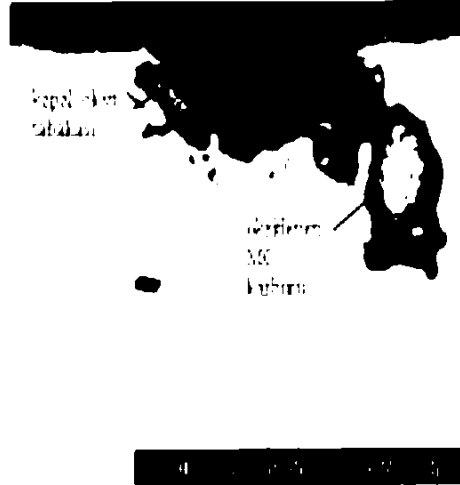
Şekil 10



Şekil 11



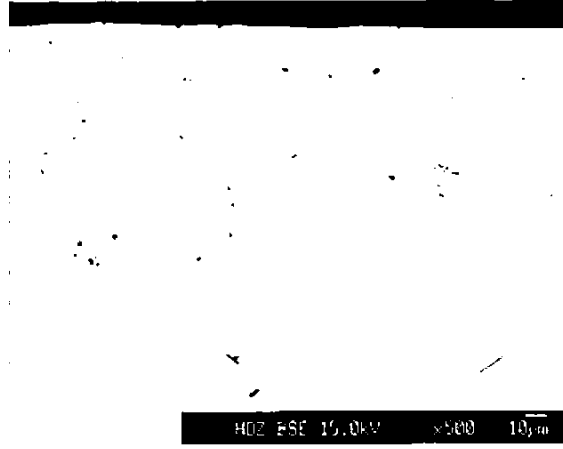
Şekil 12



Şekil 13



Şekil 14



Şekil 15