Исследование структуры и свойств

Физические методы исследования и контроля

УДК 621.182

ВЛИЯНИЕ ЭКСПЛУАТАЦИОННЫХ ФАКТОРОВ НА СТРУКТУРУ МАТЕРИАЛА ЗМЕЕВИКОВ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ТРУБЧАТЫХ ПЕЧЕЙ

© М. А. Добротворский¹, Е. И. Масликова², В. Д. Андреева²

Статья поступила 20 июня 2014 г.

Рассмотрены вопросы влияния эксплуатационных факторов на структуру внутренней и наружной поверхностей труб печных змеевиков нефтеперерабатывающих предприятий из хромомолибденовых и хромоникелевых сталей. Отмечена неоднородность структуры в сечении змеевика. Помимо теплового старения металла труб из хромомолибденовых сталей в процессе эксплуатации при высоких температурах и давлении выявлены обезуглероживание внутренней и наружной поверхностей, межкристаллитная коррозия и в отдельных случаях — образование σ-фазы. Приведены результаты механических испытаний змеевиков из хромомолибденовых сталей после длительной эксплуатации, а также аварийных ситуаций. Рассмотрено влияние σ-фазы на ударную вязкость, межкристаллитную коррозию металла и остаточный ресурс змеевиков из аустенитных хромоникелевых сталей. Уточнено тонкое строение σ-фазы, изучена кинетика ее роста при температурах эксплуатации змеевиков.

Полученные результаты показывают, что несмотря на удовлетворительные механические свойства вывод об остаточном ресурсе змеевиков и возможности их дальнейшей эксплуатации может быть сделан только при наличии данных о структуре металла по всему сечению труб. Оценка остаточного ресурса должна учитывать неравномерность фазового состава по сечению труб и наличие коррозионных повреждений поверхности. Особое внимание следует уделить выявлению σ-фазы в структуре, поскольку даже малые ее количества в случае расположения по границам зерен приводят к резкому охрупчиванию металла. Рекомендовано, помимо плановой технической диагностики печных змеевиков с использованием методов неразрушающего контроля и переносной металлографии, проводить лабораторные металлографические исследования поперечного сечения труб печных змеевиков.

Ключевые слова: нефтехимическое оборудование; остаточный ресурс; обезуглероженный слой; структура; σ-фаза; ударная вязкость; межкристаллитная коррозия.

Технологическое оборудование нефтеперерабатывающих и нефтехимических производств эксплуатируется в условиях комплексного воздействия повышенных температур, давлений и агрессивных технологических сред, которые в разных количествах могут содержать водород, сероводород, меркаптаны, соединения хлора и другие коррозионно-активные компоненты. В первую очередь это относится к реакторным блокам технологических установок и технологическим печам. Воздействие агрессивных сред, особенно при повышенных температурах, приводит к постепенной деградации конструкционных материалов — сталей разных групп и классов, что может стать причиной отказов и аварий. По современной классификации нефтеперерабатывающие и нефтехимические заводы относятся к I классу опасности — «опасные производственные объекты чрезвычайно высокой опасности». Аварии на таких производствах сопряжены с большими материальными потерями, а в ряде случаев — с человеческими жертвами. С целью обеспечения надежности и безопасности эксплуатации нефтезаводского оборудования предусмотрен целый ряд мероприятий по надзору и контролю над их состоянием. Требования к объему и качеству такого контроля постоянно растут, особенно в связи с переводом многих заводов на увеличенные сроки межремонтного пробега [1].

Наиболее уязвимыми с точки зрения быстрого развития процессов деградации металла являются змеевики трубчатых печей. В настоящее время в нефтепереработке используются печи разнообразных кон-

¹ 3AO «ΗΠΟ «ЛЕНКОР», ΦΓБΟУ «СПбГУ», С.-Петербург, Poccus; e-mail: office@npolenkorl.ru; alexmdob@gmail.com

² ФГБОУ ВПО «СПбГПУ», С.-Петербург, Россия; e-mail: lenamaslikova@inbox.ru; avd2007@bk.ru

Причины вырезки металла (количество образцов, шт.)	Длительность эксплуатации, ч/годы	Условия эксплуатации			
		T, ℃	<i>Р</i> , МПа	Среда	 механические своиства
Высокая твердость (6)	172 800 - 285 120/20 - 33	380 - 520	0,64 - 3,8	Нефтепродукт	$ σ_{\rm B} = 940 - 1146 \text{ MΠa} $ $ σ_{\rm T} = 770 - 1043 \text{ MΠa} $ $ \delta = 7 - 20 \% $ KCU = 22 - 60 Дж/см ²
Разгерметизация после испытаний (1)	362 880/42	480	5,0	Бензин + ВСГ*	$\sigma_{\rm B} = 1202,5$ МПа $\sigma_{\rm T} = 1174$ МПа $\delta = 7 \%$ KCU = $8 - 9 \ \text{Дж/см}^2$
Разгерметизация в процессе работы (1)	362 880/42	480	5,0	Бензин + ВСГ	$σ_{\rm B} = 552 - 608$ MΠa $σ_{\rm T} = 382 - 495$ MΠa δ = 26 - 34 % KCU = 277 - 301 Дж/см ²
Возгорание (1)	285 120/33	235	1,40	Бензин НК-180	$ σ_{\rm B} = 495 - 506 \text{ MΠa} $ $ σ_{\rm T} = 223 - 230 \text{ MΠa} $ $ \delta = 35,7 - 36,2 \% $ KCU = 207 - 264 Дж/см ²
Плановая замена (10)	259 200 - 293 760/30 - 34	200 - 380	1,4-5,0	Газосырьевая смесь	$ σ_{\rm B} = 477 - 540 \text{ MΠa} $ $ σ_{\rm T} = 230 - 290 \text{ MΠa} $ $ \delta = 25 - 37 \% $ KCU = 154 - 305 Дж/см ²
Превышение срока эксплуатации (2)	319 600 - 359 161/37 - 42	350 - 450	1,0 - 5,0	Газосырьевая смесь	$\sigma_{\rm B} = 477 - 481$ МПа $\sigma_{\rm r} = 255 - 262$ МПа $\delta = 33 - 35 \%$ KCU = 296 - 310 Дж/см ²
* Водородсодержащий газ.					

Таблица 1. Механические свойства печных змеевиков из стали 15Х5М после длительных сроков эксплуатации

струкций, в которых осуществляется нагрев сырья в диапазоне температур 300 – 900 °С. В условиях высоких температур, давлений и объемных скоростей сырьевых потоков, а также воздействия разогретых дымовых газов могут развиваться различные коррозионные и эрозионные процессы, приводящие в совокупности к потере прочности змеевиков, их формоизменению и в конечном счете к их разгерметизации и разрушению.

Основная причина ограничения срока службы печных змеевиков — тепловое старение под действием температурных и временных факторов, приводящее к изменению их микроструктуры и снижению механических свойств, в том числе длительной прочности металла [2]. Этому способствуют отклонения от технологического режима эксплуатации нагревательных трубчатых печей, сопряженные со значительным перегревом труб, что неизбежно ведет к аварийным остановкам производств.

Другая причина снижения долговечности змеевиков нагревательных и реакционных печей — воздействие технологической среды на металл труб. На внутренних поверхностях труб осаждаются продукты конденсации и частичного коксования углеводородов и соли недостаточно обессоленной нефти. Отложения снижают теплопередачу, увеличивают локальную температуру стенки, тем самым ускоряя процессы коксования. По аналогичному автокаталитическому механизму развивается сульфидная коррозия, вызываемая химическим взаимодействием металла с серосодержащими компонентами сырья. Отслоение продуктов коррозии приводит к утончению стенки трубы и локальному перегреву в местах утончения. Воздействие водорода способствует обезуглероживанию сталей — водородной коррозии, связанной с распадом карбидов. В стояночных режимах печей трубы подвергаются коррозионному воздействию кислых продуктов разложения технологических отложений при их контакте с влажным воздухом, в частности карбоновых и политионовых кислот [3].

Для изготовления печных змеевиков в нефтехимическом производстве чаще всего применяются трубы из легированных коррозионно-стойких хромомолибденовых сталей 15Х5М, 15Х5МВФ, 15Х5М, 1X2M1, X9M и аустенитных хромоникелевых сталей, наиболее распространенными из которых являются марки: 10Х23Н18, 08Х18Н10Т, 12Х18Н10Т [4]. Так, большинство печных змеевиков установок каталитического риформинга, эксплуатируемых при 450-550 °С и давлении 3 – 5 МПа, выполнены из стали 15Х5М. При соблюдении требований технологических регламентов они надежно работают в течение 200 000 ч (по результатам длительной прочности) [5, 6]. Замена труб змеевиков обычно производится по истечении назначенного срока эксплуатации либо вследствие достижения отбраковочных характеристик (определенной толщины стенок, изменения диаметра, твердости 130-170 HB — для основного металла, 250 HB — для металла сварного шва [7]), либо при возникновении аварийных ситуаций.



Рис. 1. Микроструктура змеевика из стали 15Х5М после длительной эксплуатации, полученная с помощью атомно-силового микроскопа: *а* — плоское изображение; *б* — 3D-изображение

В данной работе выполнено исследование более 20 образцов из хромомолибденовых и около 10 образцов из аустенитных хромоникелевых сталей. Образцы из хромомолибденовых сталей вырезаны из змеевиков камер радиации и конвекции после достижения отбраковочных характеристик (твердость выше нормативной), плановой замены труб по истечении допустимого срока эксплуатации или после аварийных остановок (табл. 1).

Механические испытания проводили в соответствии с ГОСТ [8, 9].

Исследование образцов, вырезанных после плановой замены труб, эксплуатировавшихся при температуре 200 – 380 °С и давлении 1,4 – 5 МПа, показало, что механические свойства большинства из них остаются в пределах, разрешенных нормативной документацией. Однако в структуре металла труб змеевиков произошли изменения, характерные для процессов теплового старения — коагуляция карбидов, образование цепочек карбидов по границам ферритных зерен (рис. 1).

Исследование микроструктуры выполняли методами традиционной оптической металлографии и с помощью атомно-силового микроскопа (ACM) по методике [10]. На ACM-изображении карбиды видны на границах ферритных зерен в виде светлых столбчатых образований. Различаются не только отдельные пики, но и сплошная гряда карбидов на межзеренной границе, а также крупные образования коагулированных карбидов.

В некоторых образцах наблюдалось обезуглероживание со стороны наружной, а нередко и внутренней поверхностей трубы. Глубина обезуглероживания достигала в отдельных случаях 500 мкм и более (рис. 2).

Измерение твердости труб и отводов змеевиков после длительной эксплуатации показало, что в большинстве случаев она ниже нормативной, а ее изменение в поперечном сечении подтвердило наличие обезуглероживания со стороны внутренней поверхности даже на тех образцах, на которых оно не обнаруживается структурным анализом. Так, например, в некоторых образцах со стороны внутреннего края наблюдается относительно высокая плотность карбидов по сравнению с центральной частью сечения. Однако твердость таких участков сечения трубы на исследованных образцах оказалась ниже нормативной и ниже, чем в центральной части сечения (рис. 3), что подтверждает наличие обезуглероживания со стороны не только наружного, но и внутреннего края сечения.

Внутренняя сторона змеевиков каталитического риформинга и других технологических процессов с участием водорода, помимо температурного старения металла, может быть подвержена медленно протекающей водородной коррозии, первый признак проявления которой — обезуглероживание [11, 12].

В аварийных ситуациях, связанных с возгоранием и разгерметизацией змеевика, в одних случаях имело место превышение нормативной ударной вязкости с изменениями в структуре, аналогичными тем, которые характерны для превышения срока эксплуатации, в других — значительное увеличение твердости до 400 НВ, прочности до 1200 МПа и падение ударной вязкости до 8 Дж/см² (см. табл. 1). В последнем случае изменения механических свойств связаны с охлаждением во время устранения аварии (со скоростью, близкой к критической) с температур, превышающих критическую точку А₁, что привело к образованию бейнита или сорбита с твердостью, превышающей допустимую [13]. Перегревы вследствие нарушения теплового режима работы печи или из-за образования технологического осадка могут стать причиной образования в структуре такой опасной составляющей, как σ-фаза.

На рис. 4 представлен типичный случай аварийной ситуации. Образец со сквозными трещинами вырезан из участка трубы из стали 10Х9М в зоне утончения сечения. Со стороны внутренней поверхности отмечено скопление технологических отложений и продуктов коррозии.

Измерение твердости вне зоны растрескивания (основной металл) показало, что со стороны наружно-



Рис. 2. Микроструктура поперечного сечения трубы змеевика камеры радиации (оптическое изображение): срок эксплуатации — 35 лет при T = 370 °C, P = 1,1 МПа (вверху — наружный край, снизу — внутренний край)



Рис. 3. Распределение твердости в поперечном сечении змеевиков из стали 15Х5М, отработавших 30-35 лет в условиях: T = 330 °C, P = 2,5 МПа (a); T = 370 °C, P = 1,1 МПа (δ, ϵ — образцы вырезаны из различных участков экрана камеры радиации)

го края и в центральной части твердость ниже нормативной (рис. 5). В зоне растрескивания (утонченная часть) со стороны наружного края наблюдается увеличение твердости по сравнению с основным металлом до 140 HV.

В структуре металла вблизи наружного края сечения трубы на границе зерна, где избыточная фаза образует сплошные цепочки (см. рис. 4, *в*), был проведен спектральный химический анализ с помощью многофункционального аналитического растрового электронного микроскопа Supra 55 VP. Обнаружено, что содержание хрома, железа и молибдена примерно соответствует составу σ-фазы, легированной молибденом. Химический состав избыточной фазы в зоне растрескивания, %: 1,43 — C; 0,15 — Si; 0,32 — S; 47,84 — Cr; 0,76 — Mn; 41,98 — Fe; 0,33 — Ni; 7,20 — Mo.



Рис. 4. Общий вид (*a*) и микроструктура образца в зоне растрескивания (δ — оптическое изображение, ×100; *в* — электронное изображение, ×6000)

Наличие σ-фазы, образующейся при 600 – 800 °C, указывает на весьма высокие температуры, возникающие в отдельных частях змеевиков, преимущественно на участках перегибов. Появлению σ-фазы способ-



Рис. 5. Распределение твердости в основном металле трубы змеевика и в зоне растрескивания

ствует также обезуглероживание наружной и внутренней поверхностей труб, снижающее долю карбидов хрома в структуре.

В теплостойких хромомолибденовых сталях σ-фаза достаточно редкое явление, но весьма опасное, так как ведет к их резкому охрупчиванию, особенно в случае расположения ее по границам зерен [14].

В змеевиках из хромоникелевых нержавеющих сталей σ-фаза может быть обнаружена даже в состоянии поставки. Выделение σ-фазы в хромоникелевых сталях снижает стойкость к межкристаллитной, питтинговой и щелевой коррозии [15].

Для определения количества σ-фазы в змеевиках из аустенитных нержавеющих сталей был использован метод полнопрофильного рентгеноструктурного анализа по Ритвельду с применением программы DiffracPlus Topas [16]. Съемку осуществляли на дифрактометре D8 Advance фирмы Bruker в монохроматическом CuK α -излучении. Методику отрабатывали на образце, вырезанном из змеевика (сталь 10Х23H18) после эксплуатации при 760—765 °C в течение 43 200 ч, в котором σ -фаза вследствие крупных размеров и повышенного ее содержания хорошо определялась металлографически (рис. 6).

В результате ряда итерационных согласований теоретической рентгенограммы с экспериментальными данными удалось получить параметр достоверности GOF (Goodness-of-fit), равный 1,07 (в идеале этот параметр должен стремиться к единице [17]). Применение отработанной методики позволило определить количество σ -фазы в исследуемых образцах (табл. 2).

Из анализа фазового состава образцов видно, что даже в состоянии поставки в стали содержится небольшое количество σ-фазы. После эксплуатации содержание σ-фазы увеличилось при некотором уменьшении суммарного количества карбидов. Причем в калаче змеевика σ-фазы выделилось почти в два раза больше, чем в трубе змеевика, при одинаковых параметрах эксплуатации. Более сложная конфигурация калача и наличие технологических отложений, снижающих теплоотвод и способствующих перегреву металла, привели к росту содержания σ-фазы. Увеличение количества σ-фазы в образцах 2, 3 и 4 до 1,8, 3,2 и 7,21 % масс. привело к резкому падению в них ударной вязкости. Анализ выделения карбидных фаз сложно провести из-за неопределенности температурных параметров и недостатка данных. Можно только констатировать существенный рост количества карби-



Рис. 6. Строение частиц о-фазы в сталях 10Х23Н18 (а — ×28 070, б — ×36 660) и 08Х18Н10Т (в — ×10 000) (электронное изображение)

Таблица 2. Фазовый состав металла змеевиков из хромоникелевых сталей (% масс.) в состоянии поставки и после эксплуатации

Фазовые составляющие и ударная вязкость	Состояние поставки 10Х23Н18 образец 1	После эксплуатации при 760 – 765 °C			
		326 ч	43 200 ч		
		10Х23Н18 (труба) образец 2	10Х23Н18 (калач) образец 3	20Х23Н18 (труба) образец 4	
Аустенит	98,65	98,05	97,56	88,08	
σ-фаза	0,12	0,01	0,02	0,00	
$M_{23}C_{6}$	0,03	0,14	0,06	1,06	
M_7C_3	1,00	0,00	0,14	3,65	
σ-фаза	0,20	1,80	3,20	7,21	
КСU, Дж/см ²	300 - 310	103 - 120	62 - 92	30 - 31,5	



Рис. 7. Распределение количества σ-фазы в сталях в зависимости от температуры и продолжительности термообработки

дов в образце из стали 20Х23Н18 после эксплуатации в течение 43 200 ч, что объясняется интенсивными процессами теплового старения.

Практический интерес вызывает определение зависимости количества σ-фазы от условий эксплуатации змеевиков. С этой целью выполнено исследование влияния температуры и продолжительности термического воздействия на кинетику роста σ-фазы в сталях 10Х23Н18 и 08Х18Н10Т. Исследования проводили на образцах, вырезанных из труб змеевиков печей пиролиза в состоянии поставки. Образцы подвергали термической обработке при температурах 700 и 850 °С в течение 3 и 6 ч, охлаждение осуществляли в воде. Температуры нагрева выбраны исходя из условий работы и возможного перегрева металла в калачах змеевиков.

Следует отметить, что в первые часы более интенсивный рост количества σ -фазы наблюдался при температуре 850 °C с максимумом при трехчасовой выдержке (рис. 7). Причем в стали 10Х23H18 этот процесс шел быстрее, чем в стали 08Х18H10Т. Затем при увеличении времени выдержки количество σ -фазы снижалось. По-видимому, на первом этапе нагрева образца за счет более высокой скорости диффузии происходило интенсивное выделение σ -фазы, затем при увеличении времени выдержки — ее растворение в аустените. При температуре 700 °C интенсивность выделения σ -фазы увеличивалась постепенно и наиболее резко возрастала при выдержке более 3 ч.

Согласно полученным данным, опасными с точки зрения интенсивности выделения σ-фазы являются не только продолжительные выдержки при температуре 700 °C, но и кратковременные при температуре 850 °C, вызывающие интенсивный рост ее количества на начальном этапе. Такое может иметь место при технологических остановках или накоплении технологических осадков в змеевике. И в том и в другом случае замедляется теплоотвод и возрастает температура металла змеевика [18].

Интерес представляет тот факт, что рост количества σ-фазы с увеличением времени выдержки при температуре 700 °C сопровождается уменьшением



Рис. 8. Количество с-фазы, карбидов и нитридов в стали 08X18H10T в зависимости от температуры и продолжительности термообработки

доли карбидов, особенно M_7C_3 , в каждой из исследованных сталей. Более наглядно эти изменения проявились в стали 08Х18Н10Т (рис. 8). В стали 08Х18Н10Т характеры изменения количества нитрида титана и σ -фазы аналогичны.

Выделившиеся в процессе термической обработки на опытных образцах частицы о-фазы согласно рентгеновскому анализу очень малы (около 0,1 мкм и менее). Изменения в микроструктуре при использовании оптической металлографии проявляются в основном в утолщении границ аустенитных зерен при режимах 700 °C, 6 ч и 850 °C, 3 ч и утончении их при 850 °C, 6 ч, что позволяет сделать вывод о преимущественном выделении частиц на границах. Как правило, граница аустенитного зерна в структуре стали — это обедненный хромом участок с пониженной сопротивляемостью коррозии.

Фаза σ и аустенит создают гальванический эффект, что приводит к коррозии аустенита. Мелкая σ -фаза сильнее снижает сопротивляемость межкристаллитной коррозии, чем грубая, так как образует сетку на поверхности [19, 20]. Поэтому крайне важно идентифицировать σ -фазу на фоне других неметаллических включений, обычно присутствующих в сталях, применяющихся для изготовления змеевиков.

Морфология и механизм образования σ-фазы достаточно хорошо изучены [14, 21, 22]. В [19] предложена классификация исходя из механизма формирования σ-фазы на основе δ-феррита. В нержавеющих сталях морфология σ-фазы представлена четырьмя типами выделений: по границам зерен; в тройных стыках зерен; угловыми и ячеистыми. Однако при этом не рассматривается тонкая структура σ-фазы.

Анализ дифрактограммы с расчетом по Ритвельду показал, что кристаллы σ -фазы обладают преимущественной ориентировкой в направлении плоскости (310) и имеют средние размеры от 0,35 до 0,5 мкм. Из электронно-микроскопических исследований (см. рис. 6, *a*, *б*) следует, что частицы σ -фазы представляют собой пластины размером до 10 мкм и толщиной около 0,5 мкм. Для того чтобы связать



Рис. 9. Схематичное изображение пластины σ-фазы

данные электронной микроскопии и рентгенографии, были определены величины физического уширения β дифракционных линий (002), (310) и (222) σ-фазы и проведен расчет по формуле Лауэ [23], который позволил определить предполагаемые размеры отдельных кристаллитов σ-фазы в направлениях, перпендикулярных соответствующим плоскостям отражения:

$$\beta = \frac{\lambda}{\cos \Theta} \sqrt{\frac{\frac{h^2}{m_x^2 a^4} + \frac{k^2}{m_y^2 b^4} + \frac{l^2}{m_z^2 c^4}}{\frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2}}},$$

где h, k, l — индексы отражающих плоскостей; m_x, m_y, m_z — параметры решетки по осям x, y и z, определяющие размер кристалла; a = b = 0,87961 нм, c = 0,45605 нм — параметры решетки по данным порошковой дифракционной базы ICDD (PDF-2, 03-065-4528) [24] в направлениях x, y и $z; \lambda$ — длина волны излучения (0,154178 нм); Θ — угол дифракции.

В результате расчета были определены средние размеры кристаллитов σ -фазы в направлении осей x, y и z: $D_x = m_x a = 531$ нм; $D_y = m_y b = 61$ нм; $D_z = m_z c = 63$ нм.

Отсюда следует, что крупные пластины σ -фазы представляют собой образования, состоящие из ориентированных в направлении плоскости (310) отдельных столбчатых кристаллов размером около 0,50 × 0,06 × 0,06 мкм, имеющих тетрагональную структуру (рис. 9). На микрофотографиях (см.

рис. 6, *в*) можно различить следы выкрашивания единичных включений σ-фазы квадратной формы размером от 0,15 до 0,5 мкм. Несколько бо́льшие, чем расчетные, размеры лунок от отдельных кристаллов σ-фазы объясняются растравливанием металлической основы при приготовлении шлифа.

Выполненные расчеты показывают, что основу всех морфологических модификаций составляют первичные кристаллы определенной формы и размеров, которые могут выделяться в виде отдельных микрочастиц в теле зерна и по его границам, а также образовывать крупные скопления в виде пластин.

На рис. 10 показаны изменения в структуре центральной части сечения змеевика (электронное изображение) и со стороны внутренней поверхности (оптическое изображение) образца 2 из стали 10Х23Н18 после эксплуатации при 760 – 765 °С в течение 326 ч. Межкристаллитная коррозия распространилась на глубину до пяти аустенитных зерен. При механических испытаниях влияние межкристаллитной коррозии учесть невозможно, в то время как этот процесс [25], являющийся основной причиной деградации нержавеющих сталей, характеризуется стремительным развитием и может привести к неожиданным аварийным ситуациям.

Таким образом, несмотря на то, что механические свойства металла змеевиков после длительных сроков эксплуатации остаются в пределах, разрешенных нормативной документацией, окончательное заключение об остаточном ресурсе змеевиков и возможности их дальнейшей эксплуатации может быть сделано только при наличии данных о структуре металла как во внутренней части сечения труб, так и на их наружной и внутренней поверхностях. Оценка остаточного ресурса должна учитывать неравномерность фазового состава по сечению труб и наличие коррозионных повреждений их поверхности. Особое внимание следует уделить выявлению σ-фазы в структуре, поскольку даже малые ее количества в случае расположения по границам зерен приводят к резкому охрупчиванию металла.



Рис. 10. Микроструктура сечения трубы змеевика (образец 2): *а* — центральная часть сечения (электронное изображение, ×1860); *б* — со стороны внутренней поверхности (оптическое изображение, ×200)

ЛИТЕРАТУРА

- Добротворский А. М., Соколов В. Л., Копыльцов А. В., Шевякова Е. П., Масликова Е. И., Антонов М. И., Мансырев Э. И., Адамчук В. К., Ульянов П. Г., Пушко С. В. Повышение надежности прогнозирования технического состояния нефтезаводского оборудования, работающего при высоких температурах / Состояние и перспективы развития систем мониторинга технического состояния статического оборудования для обеспечения безопасной и надежной эксплуатации нефтеперерабатывающих и нефтехимических производств. Материалы совещания. — М.: ООО «НТЦ при Совете главных механиков», 2011. С. 95 – 100.
- Mueller F., Scholz A., Berger C. Crack Behaviour of 10Crsteels under Creep and Creep-Fatigue Conditions Institute of Materials Technology. Darmstadt University of Technology. ECCC Creep Conference. 12 – 14 September 2005. London.
- Аюян Г. А., Писаренко Т. А. О коррозии оборудования, стабилизации и вторичной ректификации бензинов / Коррозия: материалы, защита. 2006. № 10. С. 17 – 21.
- ГОСТ Р 53682–2009. Установки нагревательные для нефтеперерабатывающих заводов. Общие технические требования.
- Теплова Н. И. Исследование стабильности физико-механических свойств хромомолибденовой стали в процессе длительной эксплуатации в условиях каталитического риформинга. Методы и измерения / Тез. докл. Всероссийской науч.-техн. конф. — Нижний Новгород, 2000. — 17 с.
- РД 38.14.006–66 РТ. Методика определения сроков эксплуатации змеевиков печей установок каталитического риформинга, отработавших проектный ресурс. — Волгоград: ВНИКТИнефтехимоборудование, 1986.
- СТО СА 03-004–2009 (Трубчатые печи, резервуары, сосуды и аппараты нефтеперерабатывающих и нефтехимических производств. Требования к техническому надзору, ревизии и отбраковке). — Волгоград: изд-во ВГПУ «Перемена», 2010.
- FOCT 9454–78. Металлы. Метод испытания на ударный изгиб при пониженных, комнатной и повышенных температурах.
- 9. ГОСТ 1497-84. Металлы. Методы испытаний на растяжение.
- Заявка на изобретение № 2012113780. Дата публикации: 20.10.2013.
- Арчаков Ю. И. Водородная коррозия стали. М.: Металлургия, 1985. — 192 с.
- Палий Р. В., Прохоров Н. Н., Макаренко В. Д. Влияние водорода на механизм коррозионного разрушения промысловых трубопроводов / Химическое и нефтегазовое машиностроение. 2002. № 5. С. 47 – 49.
- Ватник Л. Е., Тришкина И. А., Трыков Ю. П., Гуревич Л. М. Структура хромомолибденовых сталей змеевиков технологических печей нефтеперерабатывающих установок / Ремонт, восстановление, модернизация. 2007. № 5. С. 48 53.
- Grabke H. J. Korrosionsschäden in petrochemischen Anlagen (Teil 2). Metal Dusting / Mater. Corrosion. 2003. Vol. 54. N 10. P. 736 – 740.
- Reis G. S., Jorge A. M., Balancin O. Influence of the microstructure of duplex stainless steels on their failure characteristics during hot deformation / Mater. Res. 2000. Vol. 3. P. 31 – 35.
- Young R. A. Introduction to the Rietveld Method. Oxford: Oxford University Press, 1993. P. 1 – 39.
- Медведева М. Л. Об основных причинах отказов печных змеевиков на установках висбрекинга и путях их устранения / Химия и технология топлив и масел. 1998. № 4. С. 26.
- 18. **Hsieh C. C., Lin D. Y., Chang T. C.** Microstructural evolution during the $\delta/\sigma/\gamma$ phase transformation of the SUS 309LSi stain-

less steel after aging under various nitrogen atmospheric ratios / Mater. Sci. Engin. 2008. Vol. 475. N 1 - 2. P. 128 - 135.

- Ravindranath K., Malhotra S. N. Influence of aging on intergranular corrosion of a 25 % chromium – 5 % nickel duplex stainless steel / Corrosion. 1994. Vol. 50. N 4. P. 318 – 328.
- 20. Barcik J. Mechanism of σ -phase formation in Cr-Ni austenitic steels / Mater. Sci. Technol. 1988. Vol. 4. N 5. P. 15.
- 21. Sourmail T. Precipitates in creep resistant austenitic stainless steels / Mater. Sci. Technol. 2001. Vol. 17. N 1. P. 1 14.
- Качанов Н. Н., Миркин Л. И. Рентгеноструктурный анализ (поликристаллов). Практическое руководство. М., 1969. 215 с.
- Powder Diffraction File. JCPDS. International Center for Diffraction Data (ICDD). 2008.
- Chih-Chun H., Weite W. Overview of intermetallic sigma (σ) phase precipitation in stainless steels / Int. Schol. Res. Network. Metallurgy. 2012. — 16 p.

REFERENCES

- 1. Dobrotvorsky A. M., Sokolov V. L., Kopyltsov A. V., Shevyakova E. P., Maslikova E. I., Antonov M. I., Mansyrev E. I., Adamchuck V. K., Ulyanov P. G., Pushko S. V. Povyshenie nadezhnosti prognozirovaniya tekhnicheskogo sostoyaniya neftezavodskogo oborudovaniya, rabotayushchego pri vysokikh temperaturakh [Improving the reliability of forecasting technical condition of equipment refinery, operating at high temperatures] / Sostovanie i perspektivy razvitiya sistem monitoringa tekhnicheskogo sostoyaniya staticheskogo oborudovaniya dlya obespecheniya bezopasnoi i nadezhnoi ékspluatatsii neftepererabatyvayushchikh i neftekhimicheskikh proizvodstv. Materialy soveshchaniya [State and perspectives of development of systems for monitoring the technical condition of static equipment to ensure safe and reliable operation of refineries and petrochemical plants. Proceedings of the meeting]. -Moscow: JSC "NTTs pri Sovete glavnykh mekhanikov", 2011. P. 95 – 100 [in Russian].
- Mueller F., Scholz A., Berger C. Crack Behaviour of 10Crsteels under Creep and Creep-Fatigue Conditions Institute of Materials Technology. Darmstadt University of Technology. ECCC Creep Conference. 12 – 14 September 2005. London.
- Ayuyan G. A., Pisarenko T. A. O korrozii stabilizatsii i vtorichnoy rektifikatsii benzinov oborudovaniya [About the corrosion of equipment, stabilization and the secondary rectification gasoline] / Korroziya. Mater. Zashch. 2006. N 10. P. 17 – 21 [in Russian].
- State Standard GOST R 53682–2009. Ustanovki nagrevatel'nye dlya neftepererabatyvayushchikh zavodov. Obshchie tekhnicheskie trebovaniya [Heating Installations for oil refineries. General technical requirements] [in Russian].
- Teplova N. I. Issledovanie stabil'nosti fiziko-mekhanicheskikh svoistv khromomolibdenovoi stali v protsesse dlitel'noi ékspluatatsii v usloviyakh kataliticheskogo riforminga. Metody i izmereniya [Stability Study of physico-mechanical properties of chromium-molybdenum steel during long operation under catalytic reforming. Methods and measurements] / Abstrs. of the All-Russian Sci. Tech. Conf. — Nizhny Novgorod, 2000. — 17 p. [in Russian]
- RD 38.14.006–66 RT. Metodika opredeleniya srokov ékspluatatsii zmeevikov pechei ustanovok kataliticheskogo riforminga, otrabotavshikh proektnyi resurs [Methods of determining the service life of the coils furnace catalytic reforming units, which fulfilled project resource]. — Volgograd: Izd. VNIKTIneftekhimoborudovaniye, 1986 [in Russian].
- STO SA 03-004–2009 (Trubchatye pechi, rezervuary, sosudy i apparaty neftepererabatyvayushchikh i neftekhimicheskikh proizvodstv. Trebovaniya k tekhnicheskomu nadzoru, revizii i otbrakovke) [Tube furnaces, tanks, vessels and apparatuses of refineries and petrochemical plants. Requirements for technical supervision, inspection and rejection)]. — Volgograd: Izd. VGPU «Peremena», 2010 [in Russian].

- State Standard GOST 9454–78. Metally. Metod ispytaniya na udarnyi izgib pri ponizhennykh, komnatnoi i povyshennykh temperaturakh [Metals. Test method for impact strength at low, ambient and elevated temperatures] [in Russian].
- 9. State Standard GOST 1497–84. Metally. Metody ispytanii na rastyazhenie [Metals. Methods of tensile test] [in Russian].
- 10. The application for the invention N 2012113780. published: 20.10.2013.
- Archakov Yu. I. Vodorodnaya korroziya stali [Hydrogen corrosion of steel]. — M.: Metallurgiya, 1985. — 192 p. [in Russian].
- Paliy R. V., Prokhorov N. N., Makarenko V. D. Vliyanie vodoroda na mekhanizm korrozionnogo razrusheniya promyslovykh truboprovodov [Effect of hydrogen on the mechanism of corrosion damage flowlines] / Khim. Neftegaz. Mashinostr. 2002. N 5. P. 47 – 49 [in Russian].
- Vatnik L. E., Trishkina I. A., Trykov Y. P., Gurevich L. M. Struktura khromomolibdenovykh stalei zmeevikov tekhnologicheskikh pechei neftepererabatyvayushchikh ustanovok [The structure of chrome-molybdenum steel coils of the furnaces petrochemical plants] / Remont. Vosstanovl. Moderniz. 2007. N 5. P. 48 – 53 [in Russian].
- Grabke H. J. Korrosionsschäden in petrochemischen Anlagen (Teil 2). Metal Dusting / Mater. Corrosion. 2003. Vol. 54. N 10. P. 736 – 740.
- Reis G. S., Jorge A. M., Balancin O. Influence of the microstructure of duplex stainless steels on their failure characteristics during hot deformation / Mater. Res. 2000. Vol. 3. P. 31 – 35.

- Young R. A. Introduction to the Rietveld Method. Oxford: Oxford University Press, 1993. P. 1 – 39.
- 17. **Medvedeva M. L.** Ob osnovnykh prichinakh otkazov pechnykh zmeevikov na ustanovkakh visbrekinga i putyakh ikh ustraneniya [On the main causes of fail of the coil furnace visbreaking and ways to overcome them] / Khimiya Tekhnol. Topliv Masel. 1998. N 4. P. 26 [in Russian].
- Hsieh C. C., Lin D. Y., Chang T. Ñ. Microstructural evolution during the δ/σ/γ phase transformation of the SUS 309LSi stainless steel after aging under various nitrogen atmospheric ratios / Mater. Sci. Engin. 2008. Vol. 475. N 1 – 2. P. 128 – 135.
- Ravindranath K., Malhotra S. N. Influence of aging on intergranular corrosion of a 25 % chromium – 5 % nickel duplex stainless steel / Corrosion. 1994. Vol. 50. N 4. P. 318 – 328.
- Barcik J. Mechanism of σ-phase formation in Cr-Ni austenitic steels / Mater. Sci. Technol. 1988. Vol. 4. N 5. P. 15.
- Sourmail T. Precipitates in creep resistant austenitic stainless steels / Mater. Sci. Technol. 2001. Vol. 17. N 1. P. 1 – 14.
- 22. Kachanov N. N., Mirkin L. I. Rentgenostrukturnyi analiz (polikristallov). Prakticheskoe rukovodstvo [X-ray analysis (polycrystallines). A Practical Guide]. — Moscow, 1969. — 215 p. [in Russian].
- Powder Diffraction File. JCPDS. International Center for Diffraction Data (ICDD). 2008.
- Chih-Chun H., Weite W. Overview of intermetallic sigma (σ) phase precipitation in stainless steels / Int. Schol. Res. Network. Metallurgy. 2012. — 16 p.

УДК 536.631:620.19

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕПЛОЕМКОСТИ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ С ПОКРЫТИЕМ МЕТОДОМ ЛАЗЕРНОЙ ВСПЫШКИ

© Ю. В. Лощинин, Ю. И. Фоломейкин, С. И. Пахомкин¹

Статья поступила 18 ноября 2014 г.

Изложены результаты измерений удельной теплоемкости образцов металлических материалов (нержавеющей стали 12Х18Н9Т, жаропрочного никелевого сплава ВЖМ-4) с термостойким силикатным эмалевым покрытием в диапазоне температур 20 - 1300 °С методом лазерной вспышки. В указанном температурном диапазоне покрытие характеризуется высокой и постоянной по величине степенью черноты, равной 0,9. Из анализа результатов измерений теплоемкости образцов стали и сравнения их со справочными и наиболее надежными литературными данными установлено, что уменьшение кажущейся теплоемкости в интервале температур 850 - 1100 °С вызвано экзотермическим тепловым эффектом. Отклонение результатов измерений от справочных данных составило не более 3 %. Получены новые данные по теплоемкости никелевого сплава ВЖМ-4. Описаны зависимости от температуры кажущейся (с учетом теплового эффекта растворения γ' -фазы) и истинной теплоемкостей. Отклонение расчетных значений от измеренных — не более 2 %.

Ключевые слова: удельная теплоемкость; температуропроводность; теплопроводность; метод лазерной вспышки; термостойкие силикатные эмалевые покрытия; адиабатический калориметр; степень черноты полного излучения.

В основе технологии производства литых лопаток из жаропрочных сплавов лежит химический состав материалла, режимы литья и конструкторские решения

оборудования и оснастки литья [1]. Оптимизация режимов процесса кристаллизации с целью получения заданной структуры невозможна без знаний физических свойств сплавов, используемых в математическом моделировании процессов теплообмена [2]. Од-

¹ Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов (ФГУП «ВИАМ»), Москва, Россия.