О ПРИМЕНЕНИИ СОВРЕМЕННЫХ ФИЗИЧЕСКИХ МЕТОДОВ ДЛЯ ОЦЕНКИ СОСТОЯНИЯ КОНСТРУКЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ ОБОРУДОВАНИЯ НЕФТЕПЕРЕРАБАТЫВАЮЩИХ ПРОИЗВОДСТВ

А.М.Добротворский[1,3], В.Л.Соколов[2], Е.П.Шевякова[1], Е.И.Масликова[1,4],
П.Г.Ульянов[3] , В.К.Адамчук[3], А.С.Бондаренко[3],
[1]ЗАО «НПО «Ленкор»,
[2]ООО «КИНЕФ»,
[3]Санкт-Петербургский Государственный Университет
[4]Санкт-Петербургский Государственный Политехнический Университет

Углубленное исследование конструкционных материалов имеет важнейшее значение для обеспечения безопасности и надежности эксплуатации оборудования и технологических трубопроводов нефтеперерабатывающих и нефтехимических производств. Такие исследования в настоящее время включают три основных направления.

Первое направление связано с контролем качества материалов, использованных для нового оборудования, поставляемого для строящихся или реконструируемых объектов. Выявление металлургического брака, а также брака, связанного с технологией изготовления оборудования на этапе входного контроля позволяет предотвратить его преждевременный выход из строя в процессе эксплуатации. Как показывает практика, значительное число отказов оборудования связано с низким качеством материалов, сварки, термообработки и т.д.

Второе направление связано с диагностикой технического состояния оборудования и технологических трубопроводов нефтеперерабатывающих и нефтехимических производств, длительное время находившихся в эксплуатации и выработавших проектный ресурс. Продление эксплуатационного ресурса таких технических устройств во многих случая требует оценки состояния основного металла и сварных соединений, основанной на металловедческих исследованиях.

Наконец, такие исследования совершенно необходимы для установления причин аварий и инцидентов, имевших место при эксплуатации оборудования. Они позволяют наиболее точно выявить последовательность событий, приведших к отказу.

Для выполнения данных исследований использовался стандартный набор методов неразрушающего контроля и аттестованных лабораторий: ультразвуковая и рентгеновская дефектоскопия, акустико-эмиссионный, капиллярный контроль и др., а также механические испытания и оптическая металлография. Такими видами контроля в настоящее время оснащены как специализированные экспертные организации, так и лаборатории многих нефтеперерабатывающих и нефтехимических заводов.

Вместе с тем, опыт и практика подобных исследований в промышленно развитых странах показывает, что во многих случаях для определения качества и фактического состояния конструкционных материалов требуется дополнительно привлекать современные физические методы исследования, арсенал которых быстро пополняется и совершенствуется. Данные таких исследований можно найти, например, в многотомном справочнике «ASM-Handbook» [1], отдельные тома которого посвящены анализу причин аварий и их предотвращению, исследованию коррозии и разрушения сталей и сплавов. Ценность полученных данных особенно велика в случаях заявления рекламаций по качеству изготовления технических устройств, для выявления скрытых недостатков, связанных с нарушением технологии изготовления, металлургических причин снижения качества материалов и д.т. В большинстве случаев такие недостатки невозможно установить стандартными методами входного контроля.

В отечественной практике арсенал используемых методов существенно уже. За последние десятилетия практически полностью утеряна и, во всяком случае, не

получала развития техническая база прикладных научно-исследовательских институтов.

В связи с этим, в нашей организации (ОАО «ВНИИНефтехим» - ЗАО «НПО «Ленкор») проводятся планомерные работы по восстановлению научно-исследовательского потенциала прикладных металловедческих исследований. Эти работы проводятся в тесном взаимодействии с лабораториями физических исследований Санкт-Петербургского государственного университета и ряда других научных центров Санкт-Петербурга, которые располагают такими методами, как сканирующая электронная и туннельная микроскопия, оже-спектроскопия, фотоэлектронная спектроскопия, современная рентгеновская дифрактометрия и др.

В настоящей работе дается оценка возможностей ряда современных физических методов исследования металлов и приводятся конкретные примеры таких исследований.

Сканирующая атомно-силовая микроскопия.

Основной принцип атомно-силовой микроскопии (АСМ) [2] заключается в сканировании образца специальным зондом, во время которого со стороны поверхности образца на зонд действуют силы. Сила, дающая основной вклад в это взаимодействие, называется силой Ван-дер-Ваальса. В зависимости от расстояния между острием сканирующего зонда и поверхностью исследуемого образца, выделяют два основных режима работы микроскопа: контактный и полуконтактный.

Атомно-силовая микроскопия обладает значительным потенциалом в области металлографических исследований конструкционных материалов химического машиностроения [3]. Этот метод быстро развивается и имеет ряд существенных преимуществ:

1. Применение АСМ дает более богатую информацию по сравнению с оптической микроскопией, позволяет одновременно исследовать микроструктуру и твердость материалов.

2. По сравнению с оптической микроскопией АСМ позволяет существенно расширить диапазон увеличений, исследовать структуру материалов, как на микроуровне, так и при более высоких увеличениях, вплоть до нескольких нанометров, тем самым построить целостную картину, определяющую совокупность эксплуатационных свойств металлов и сплавов.

3. Инструментальное оформление АСМ компактно, относительно дешево, в отличие от электронной микроскопии не требует использования сложной в эксплуатации вакуумной техники.

Рассмотрим ряд примеров применения атомно-силовой микроскопии в качестве дополнения к стандартным металловедческим и металлографическим исследованиям сталей действующего оборудования технологических установок нефтеперерабатывающих заводов.

Впервые в нашей практике атомно-силовая микроскопия была использована в рамках детального исследования вырезки образца металла (сталь 09Г2С) из корпуса реактора Р-1 установки Л-35-11/600 ООО «КИНЕФ»г. Вырезка была сделана в месте перегрева до температуры 295°С. Исследование образца металла включало полный объем механических испытаний и металлографический анализ [4].

Для микроструктурных исследований методами оптической и атомно-силовой микроскопии были использованы одни и те же шлифы, изготовленные на торцевых поверхностях головок образцов, испытанных на растяжение.

Оптические исследования выполнялись на микроскопе Neophot-3.

Изучение морфологии поверхности производились на атомно-силовом микроскопе Solver Pro-M («NT-MDT», Россия) [5] в полуконтактном режиме, в атмосферных условиях, с использованием кремниевых кантилеверов NSG 01 с коэффициентом жесткости k = 2.5 - 10 Н/м и радиусом кривизны кончика острия 10 нм.

Для обработки экспериментальных данных была использована программа Nova RC1. При выбранных условиях эксперимента разрешение по нормали к поверхности составляло ~ 0.3 нм, а латеральное разрешение ~ 7 нм.

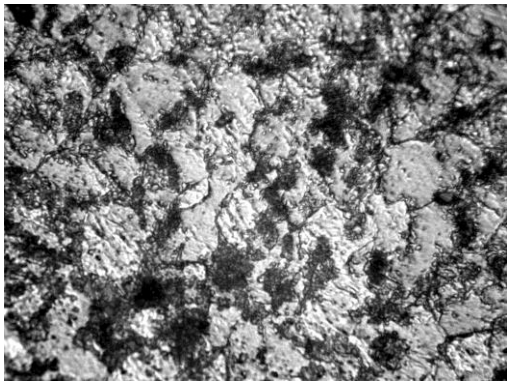
Качественные характеристики твердости определялись на том же оборудовании (Solver Pro-M) в контактном режиме методом модуляции силы с использованием кремниевых кантилеверов CSG01 с коэффициентом жесткости k = 0.003 - 0.13 Н/м и радиусом кривизны кончика острия 10 нм. Для обработки экспериментальных данных была использована программа Nova RC1.

Данные, полученные методами оптической (Рис.1) и атомно-силовой микроскопии (Рис.2) хорошо согласуются между собой и выявляют динамику постепенного изменения свойств металла от внутренних, наиболее горячих слоев, к наружным слоям.

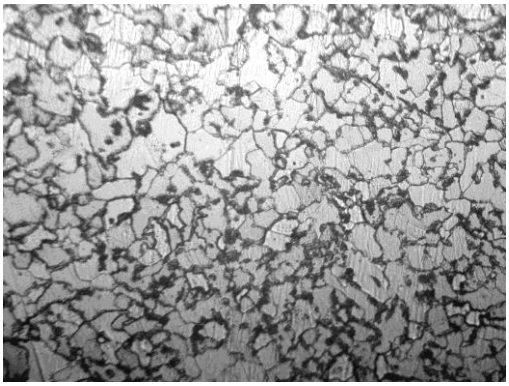
Микроструктура наружной части стенки реактора (рис.1а, 2а) феррито-перлитная с выделениями карбидов как внутри, так и по границам зерен. Частицы карбидов мелкие, достаточно равномерно распределены по объему образца. Перлитные зерна имеют в основном округлую форму. На ферритных зернах отчетливо проявляются полосы скольжения, которые являются результатом пластической деформации (наклепа) [6,7] в процессе вальцевания стального листа при изготовлении обечайки. Остаточные деформации ферритных зерен обуславливают их повышенную прочность и одновременно проявляются в снижении характеристик пластичности.

Микроструктура средней части стенки реактора феррито-перлитная с более утолщенными границами зерен по сравнению с наружной частью (рис.1 б,в). Перлит сфероидезованный в заметной степени расположен в виде прослоек по границам зерен. Карбиды сосредоточены на границах зерен. Внутри ферритных зерен карбидов практически нет, кроме того, в результате процессов возврата при длительной эксплуатации при повышенной температуре в структуре частично исчезают полосы скольжения.

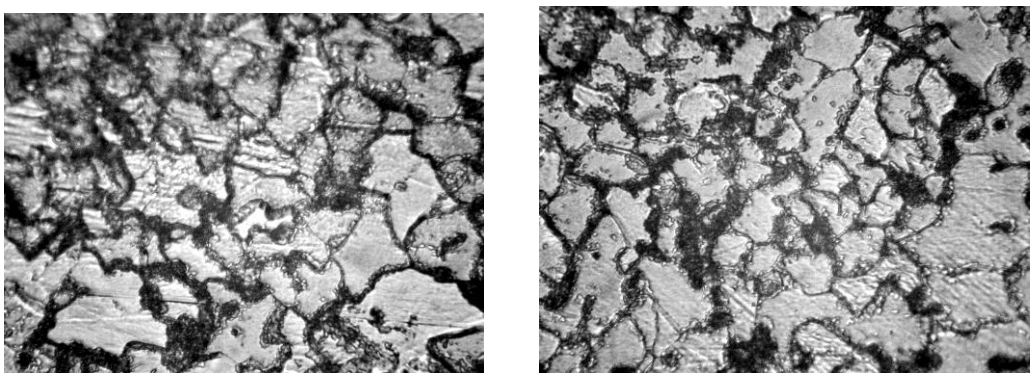
Микроструктура стенки реактора с внутренней стороны представляет собой феррит с утолщенными границами зерен + сфероидезованный перлит + карбиды, расположенные в основном по границам зерен. Ферритные зерна более крупные, чем снаружи, без следов наклепа. Размер зерна соответствует баллу 8 по ГОСТ 5639-82 (рис.1г,2б). Перлит расположен преимущественно в виде прослоек по границам ферритных зерен, что приводит к снижению жаропрочности [6]. Коагуляция карбидов ярко выражена, в некоторых случаях по границам зерен образовалась сплошная цепочка из карбидов, что приводит к охрупчиванию межзеренных границ. Доля перлита в феррито-перлитной структуре стали во внутреннем слое и в небольшой степени в среднем слое стенки уменьшена по сравнению с наружным слоем, что свидетельствует о медленно протекающем обезуглероживании металла.



а

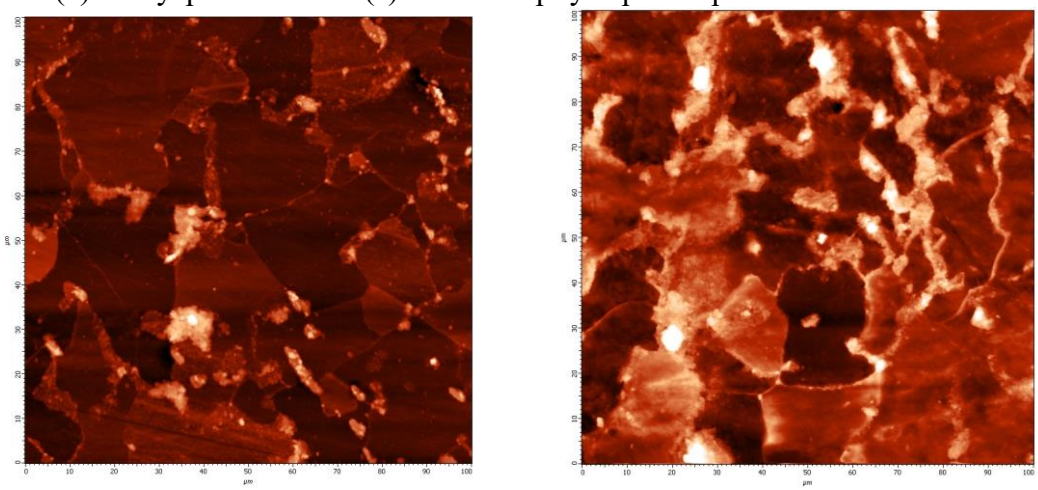


б



в г

Рис.2. Микроструктуры металла наружной ×625 (а); средней ×200 (б), ×625 (в) и внутренней ×625 (г) частей корпуса реактора Р-1



а б

Рис.2. АСМ изображение микроструктуры металла наружной (а) и внутренней (б) частей корпуса реактора Р-1 (х1000)

Важное преимущество атомно-силовой микроскопии состоит в возможности получения прямых данных о топографии поверхности шлифа. На трехмерных изображениях (исследовались шлифы среднего слоя стенки) рис.3б и 3в для большей выразительности высоты объемных элементов шлифа даны в большем (растянутом) масштабе по сравнению с линейным масштабом плоскости. Истинный перепад высот рельефа шлифа от «низменных» участков на ферритных зернах эвтектоида (на рисунках темного цвета) до «пиков», образованных зернами цементита (самые светлые участки) составляет около 1 мкм. Ступенька между зерном доэвтектоидного феррита (желто-красное поле на рис.3в) и ферритом эвтектики (темно-красное поле) имеет высоту ≈100 нм. Зерна цементита, в меньшей степени поддающиеся травлению имеют форму столбчатых образований. Карбидная природа этих образований подтверждается данными по твердости структурных элементов стали, полученными одновременно со сканированием рельефа поверхности (рис.3г). Цементит имеет более высокую твердость, чем феррит, что соответствует на трехмерном изображении светлым вкраплениям и всплескам. Более мягкие участки шлифа окрашены в красный цвет, глубина которого нарастает с уменьшением твердости.

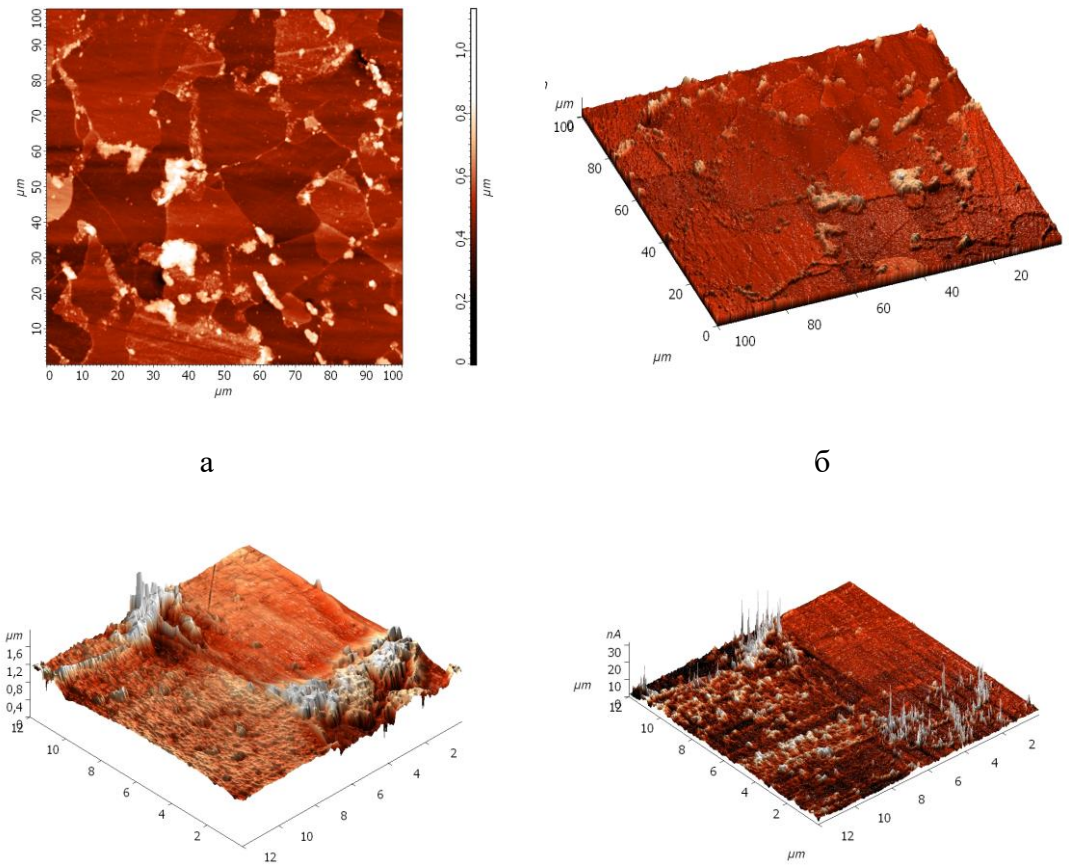
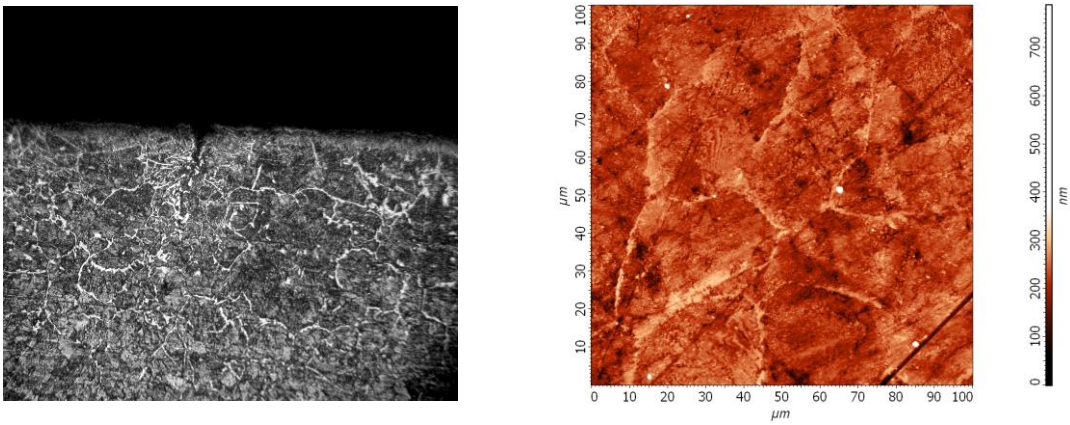


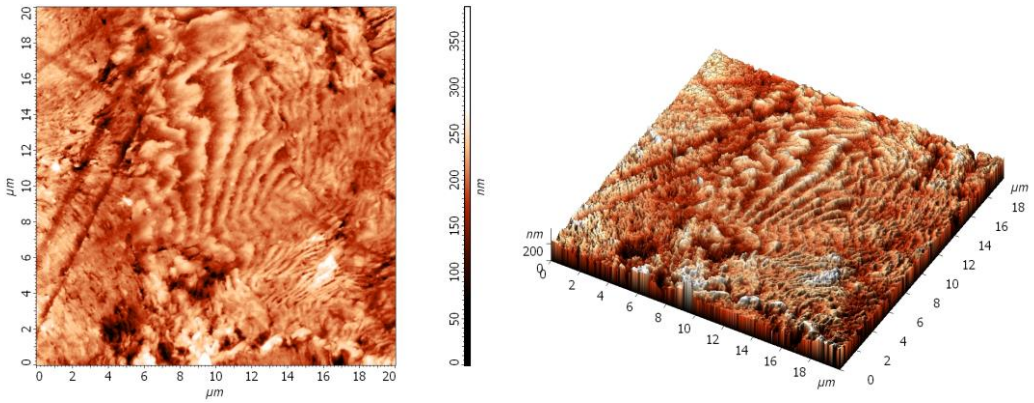
Рис.3. АСМ-изображение микроструктуры стали 09Г2С: двухмерное ×1000 (а); трехмерное (панорамное) ×1000 (б), панорамное ×10000 (в); в контактном режиме (нанотвердость) ×10000 (г)

Другим примером применения атомно-силовой микроскопии является исследование металла колец подшипника качения (сталь ШХ15СГ по ГОСТ 801-79), перегретого и разрушавшегося из-за низкого качества металла.

По результатам металлографического исследования установлено, что структура основного металла внутреннего кольца подшипника представляет собой сорбит, сориентированный по мартенситу, и мелкие равномерно распределенные карбиды. Размер зерна соответствует 5-6 баллу по ГОСТ 5639-82 (рис.4). У поверхности с внутренней и наружной стороны обнаружена карбидная сетка по границам зерен, распространяющаяся на глубину от 300 до 500…600 мкм, свидетельствующая о том, что кольцо подвергалось цементации. Размер зерна в цементованном слое соответствует № 4 по ГОСТ 5639-82. Грубая цементитная сетка (балл 4 по шкале микроструктур цементованного слоя, разработанной НИИ металлорежущих станков «ЭНИМС») с элементами игольчатого цементита (структура Видманштетта) указывает на перегрев при цементации [6]. Эти дефекты структуры металла приводят к повышенной хрупкости и растрескиванию металла по цементитной сетке.



а б



в г

Рис.4. Микроструктура цементованного слоя внутреннего кольца подшипника x 100 (а); АСМ-изображения структуры металла: x1000 (б), x 5000 (в,г).

В качестве еще одного примера применения АСМ приведем результаты исследования структуры металла печного змеевика (сталь 10Х18Н10Т), перегретого до температуры свыше 700°С, что привело к разгерметизации трубы (Рис.5).

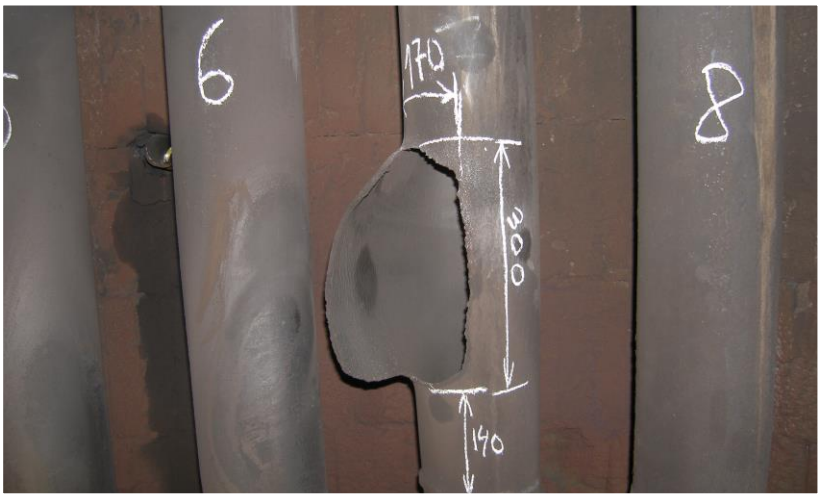
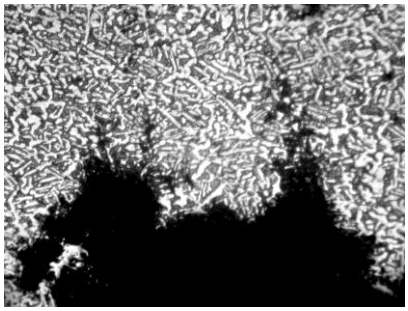
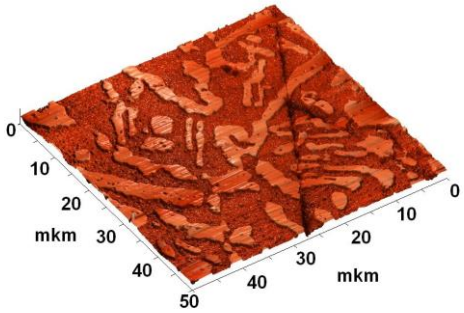


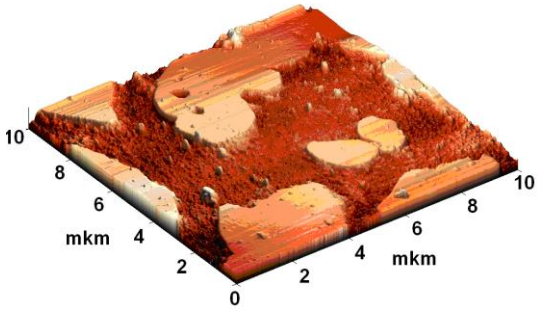
Рис. 5. Участок разрушенной трубы змеевика.

По данным металлографии вблизи области разрушения образовалась зона шириной около 500 мкм с выделениями карбидов в виде сплошной цепочки по границам зерен. На глубине до 1,2-1,3 мм зоны разрушения структура металла дендритная, характерная для литого металла, что свидетельствует о нагреве в этой области до температур близким к температуре плавления (Рис.6). Доля дендритов в структуре металла убывает при удалении от края зоны разрушения (Рис.7).



а





б в

Рис.6. Дендритная структура металла трубы в зоне разрыва x250 (а);
АСМ-изображение: ×1000 (б), x10000 (в)

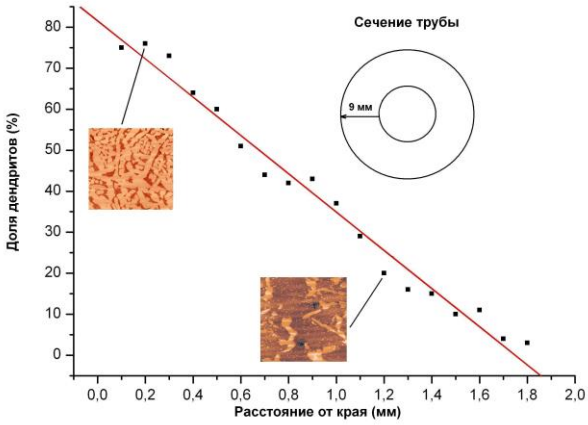


Рис.7. Изменение доли дендритов в структуре металла трубы в зависимости от расстояния до края разрыва

Сканирующая электронная микроскопия с рентгеновским микроанализом

Современная сканирующая электронная микроскопия, совмещенная с рентгеновским микроанализом участков наблюдаемой поверхности образца, является мощным средством металлографических исследований.

В наших исследованиях был использован сканирующий электронный микроскоп ZeissSupra 40VP с полевым (FieldEmission) катодом Междисциплинарного Ресурсного Центра по направлению «Нанотехнологии» СПбГУ [8]. Микроскоп снабжен колонной электронной оптики GEMINI и полностью безмаслянной вакуумной системой с режимом работы на низком вакууме (VP). Помимо стандартных для серии Supra детекторов вторичных электронов In-lens SE и SE2, микроскоп оснащен детектором вторичных электронов для режима низкого вакуума (VPSE), четырехквадрантным

детектором обратнорассеянных электронов (AsB). Аналитические возможности микроскопа расширены дополнительными приставками для рентгеновского микроанализа OxfordInstrumentsINCAx-act, системой регистрации дифракции обратнорассеянных электронов (EBSD) OxfordInstruments CHANNEL5, Системой регистрации катодолюминесценции Gatan MonoCL3+ и системой регистрации токов наведенных электронным лучом (EBIC) GatanSmartEBIC. Пространственное разрешение (предельное) микроскопа при различных ускоряющих напряжениях (200 В, 1 кВ, 15 кВ) составляет 5 нм, 2.1 нм и 1.3 нм соответственно.

На Рис.8. приведены исследования структуры металла разгерметизированного печного змеевика (Рис.5), с использованием сканирующей электронной микроскопии с рентгеновским микроанализом локального химического состава металла.

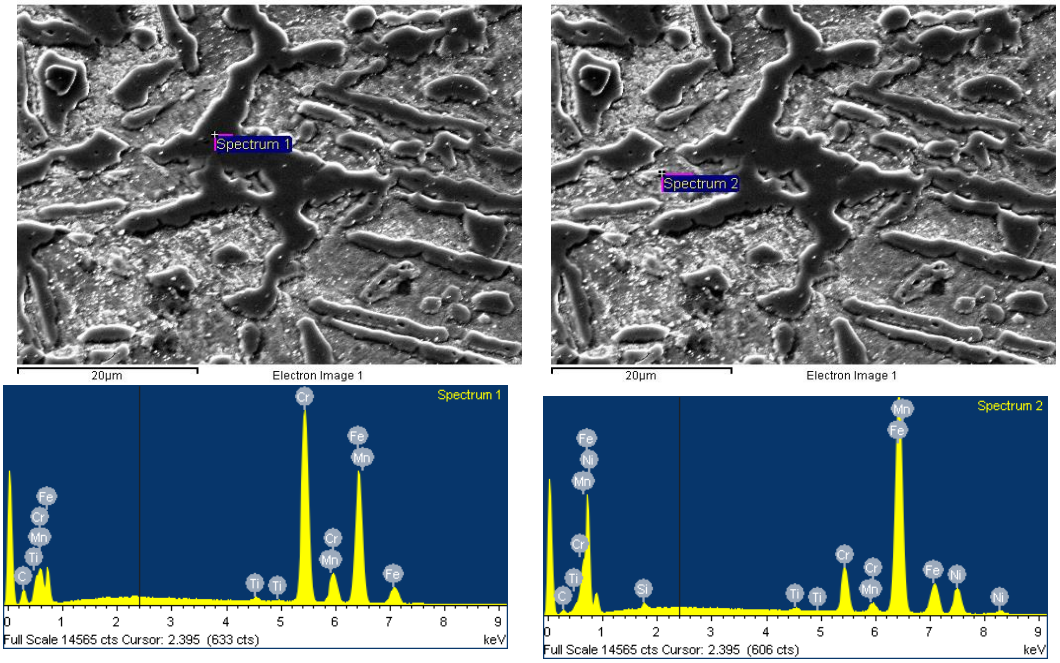


Рис.8. Структура и локальный элементный состав перегретой стали в центре дендрита (а) и в области вне дендрита (б)

Данные электронной микроскопии полностью подтверждают структурные особенности перегретого металла, выявленные методами оптической и атомно-силовой микроскопии. Результаты рентгеновского микроанализа показывают, что между дендритами и остальной частью металла происходит значительное перераспределение легирующих элементов (рис.8,9). Дендриты ликвации обогащаются тугоплавким хромом, содержание которого в них в 2-3 раза выше среднего для стали данной марки. Из-за высокого содержания хрома дендриты являются более стойкими по отношению к использованному травителю, что отчетливо проявляется на рельефе протравленного шлифа. Одновременно происходит обеднение хромом остальной части металла. Для никеля наблюдается обратная тенденция.

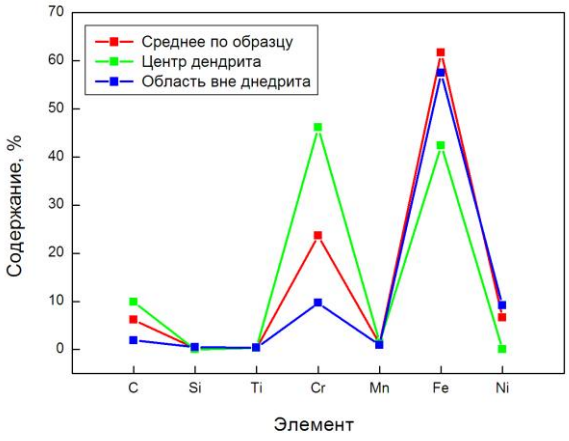


Рис.9. Распределение железа, хрома и никеля по микрообластям перегретой стали 09Х18Н10Т.

Оже-спектроскопия

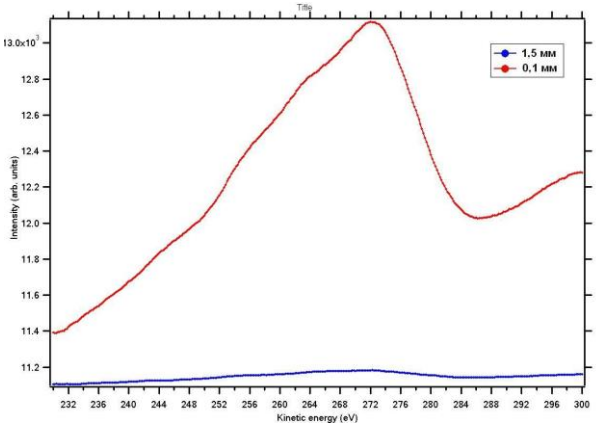
Для диагностики состава поверхности и приповерхностных слоев твердых тел могут использоваться различные методы спектроскопии электромагнитных излучений и спектроскопии заряженных частиц. Методы электронной спектроскопии основаны на измерении энергетического спектра электронов, выходящих с поверхности твердого тела под действием различных возбуждающих факторов [9]. В электронной Оже-спектроскопии (ЭОС) для возбуждения используется пучок электронов, называемых первичными электронами. Часть энергии первичных электронов может быть передана в результате неупругого рассеяния электронам внутренних оболочек атомов, в результате чего последние, вместе с неупругорассеянными первичными электронами могут эмитироваться с поверхности твердого тела. Эти электроны называют вторичными, их количество в спектре быстро падает с ростом энергии.

Образовавшаяся за счет неупругого столкновения вакансия на оболочке атома через короткое время ($\tau \sim 10^{-16}$ с) заполняется электроном одного из вышележащих уровней. Избыток энергии может пойти на испускание рентгеновского кванта или передан третьему электрону, который может быть испущен атомом.

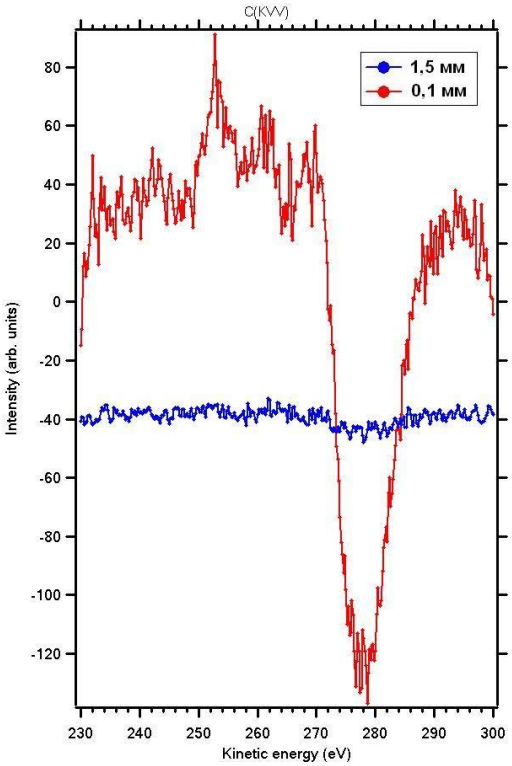
Процесс заполнения вакансии за счет электронных переходов между внутренними оболочками атома с передачей избытка энергии третьему электрону называется Оже эффектом, а эти электроны – Оже-электронами. В отличие от ЭОС, в методе рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) спектральное положение характеристических пиков фотоэлектронов зависит от энергии возбуждающего рентгеновского кванта и энергии уровня, с которого выбит фотоэлектрон.

Экспериментальные исследования в данной работе проводились на электронном спектрометре «Kratos», снабженным полусферическим анализатором. Исследования выполнялись с целью анализа распределения углерода по глубине металла трубы разгерметизированного печного змеевика (Рис.5).

Результаты исследований позволяют установить, что поверхностный слой металла вблизи места разрушения трубы обогащен углеродом (Рис. 10). То же относится к распределению кислорода (Рис.11). Вместе с тем, распределения основных легирующих элементов остается в среднем одинаковым по всей глубине металла (Рис.11). Полученные данные позволяют сделать вывод о том, что обогащение исследованных участков трубы углеродом протекало совместно с накоплением кислорода, т.е. в процессе горения углеводородов, транспортируемых по змеевику.

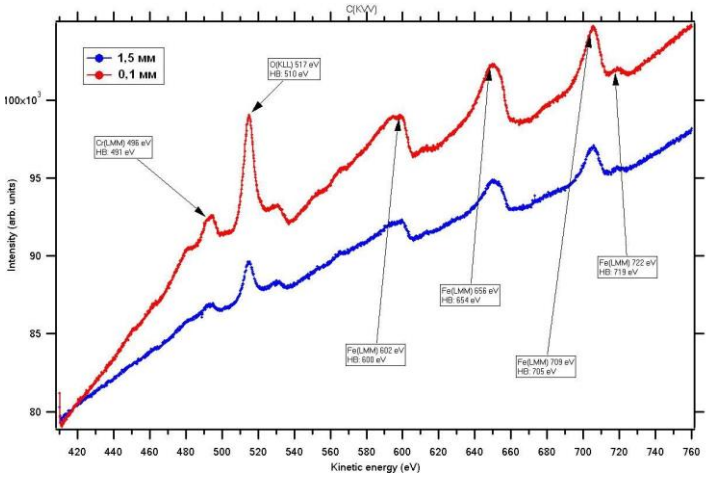


а

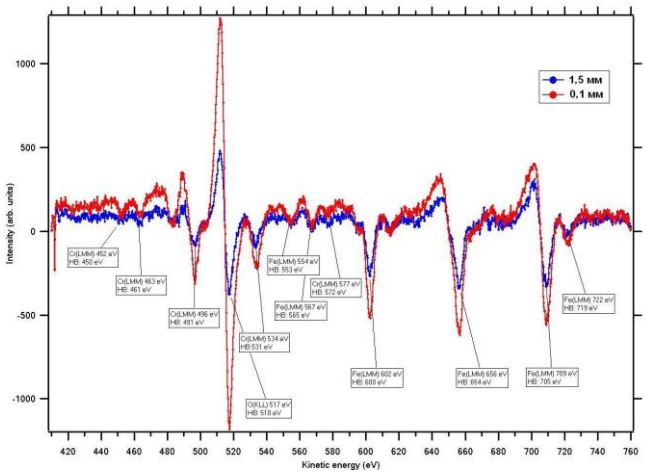


б

Рис. 10. Оже-спектры распределения химических элементов в образце стали 09Х18Н10Т, вырезанном из дефектной трубы в области 230-300 эВ (пик углерода): интегральная кривая (а); производная спектра (б)



а



б

Рис.11. Оже-спектры распределения химических элементов в образце стали 09Х18Н10Т, вырезанном из дефектной трубы в области 420-760 эВ: интегральная кривая (а); производная спектра (б)

Новые возможности оптической микроскопии

Следует отметить, что наряду с быстрым прогрессом в развитии физических методов, примеры применения которых в металловедческих исследованиях приведены выше, в настоящее время продолжается совершенствование традиционной оптической металлографии. Новые возможности оптической микроскопии связаны с использованием цифровых видеокамер для записи изображений структуры металла при

различных увеличениях совместно с устройствами, позволяющих проводить наблюдения в режиме сканирования, и программными средствами обработки данных.

Такая методика была использована нами при изучении перераспределения углерода в процессе эксплуатации в стенке реактора Р-1 установки Л-35-11/600 ООО «КИНЕФ». Количественный анализ структурных составляющих выполнялся на моторизованном оптическом микроскопе Axiovert 200 MAT, оснащенном анализатором Thixomet. Кривая изменения объемной доли перлита по сечению стенки представлена на рис. 12.

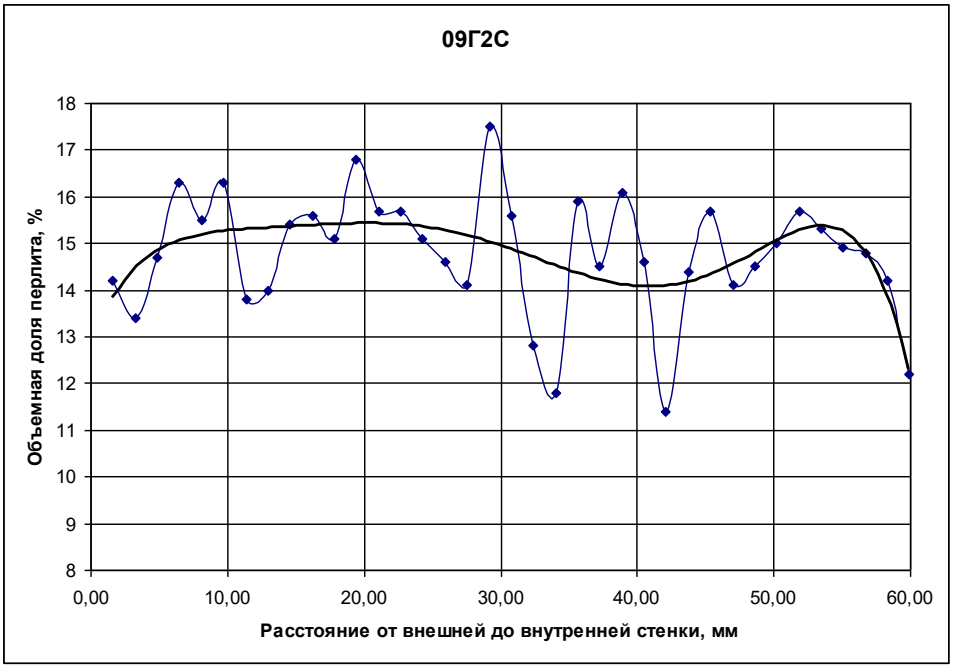


Рис. 12. распределение перлита по сечению стенки реактора Р-1

Линия тренда показывает усредненное значение доли перлита в каждой точке стенки реактора, что дает возможность рассчитать содержание углерода. Максимальное снижение доли перлита с 15% (что соответствует 0,12% С) до 12% (~0,1 %С) наблюдается на внутренней поверхности стенки, что указывает на некоторое обезуглероживание во внутреннем слое стенки реактора. Обезуглероживание внутреннего слоя можно объяснить начальной стадией развития водородной коррозии.

Аналогичные результаты были получены нами при исследовании металла реакторов установки гидроочистки ЛГ-24/7 ООО «КИНЕФ». Реакторы были изготовлены на заводе тяжелого машиностроения в г. Магдебурге и находились в эксплуатации с 1967 г. Исследования проводились после их плановой замены на новые аппараты в период реконструкции установки в 2007 г.

Корпуса замененных реакторов выполнены из хромомолибденовой стали 13CrMo4,4 (аналог отечественной стали 12ХМ). Анализ распределения объемной доли перлита по сечению стенки реактора Р-2, выполненный для двух образцов металла из разных частей корпуса, показал, что существенное снижение доли перлита наблюдается во внутреннем слое, на глубине до ~10 мм (рис. 13-14). При содержании перлита в среднем 30...31%, на образце №1 снижение доли перлита более значительное (до 24%,), чем на образце № 2 (до 27%). В направлении от внутреннего края к наружному на обоих образцах наблюдается плавное увеличение доли перлитной составляющей на глубине примерно 20...30 мм и небольшое снижение в направлении наружного края. Данные, полученные для двух исследованных образцов (№1 и №2), хорошо согласуются.

Таким образом, как и в случае реактора каталитического риформинга, наблюдается перемещение фронта распада перлита по сечению в направлении от внутренней части стенки реактора к наружной, так же, как и в случае с реактором из стали 09Г2С (установки Л-35-11/600).

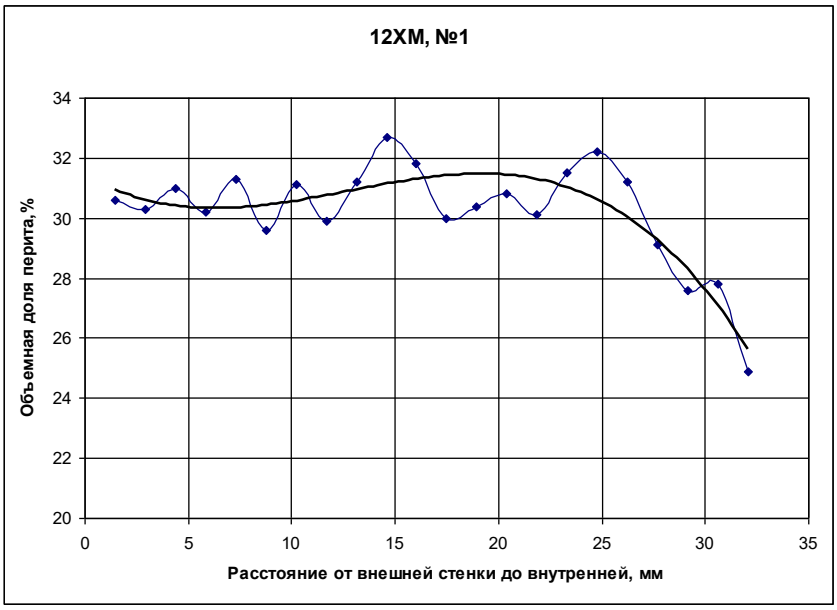


Рис. 13. Распределение объемной доли перлита по сечению образца №1

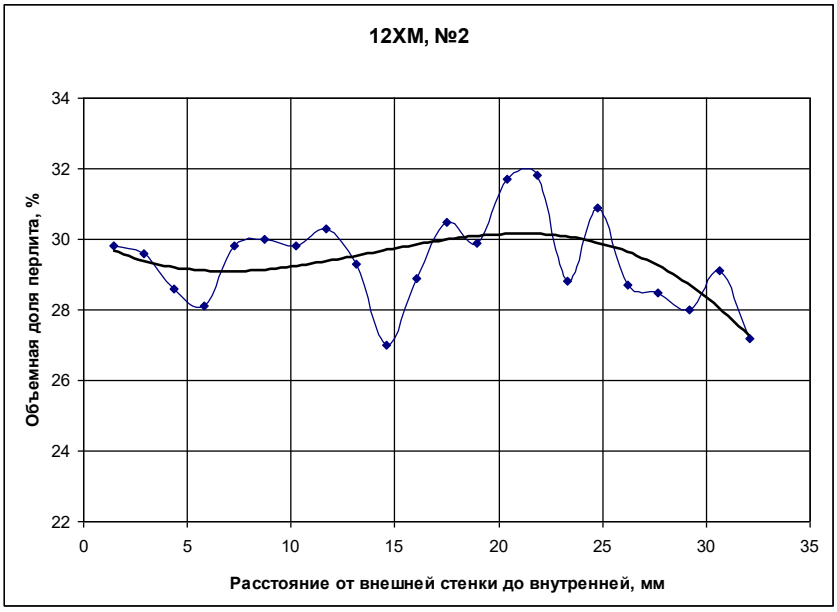


Рис. 14. Распределение объемной доли перлита по сечению образца № 2

Как показывают приведенные примеры, современные физические методы исследования структуры металла позволяют существенно расширить возможности стандартного комплекса металловедческих методов. Полученные данные могут быть использованы как для контроля состояния металла действующего нефтезаводского оборудования, так и для входного контроля ответственных металлоизделий, а также для выявления причин инцидентов и аварий.

Литература

[1]. ASM. Handbook. Vol.11. Failure Analysis and Prevention - ASM International, 2002. – 2909 p.; Vol.19. Fatigue and Fracture - ASM International, 2002. - 2592 p.
[2]. Миронов В. Л. Основы сканирующей зондовой микроскопии//М.: Техносфера. (2004)
[3]. Металлы и сплавы. Анализ и исследование. Физико-аналитические методы исследования металлов и сплавов. Неметаллические включения: Справ: / Б.К. Барахтин, А.М.Немец - СПб: НПО "Профессионал", 2006. - 490 с.
[4] Добротворский А.М., Соколов В.Л., Масликова Е.И., Иванова Л.Ф., Шевякова Е.П., Копыльцов А.В. Об опыте исследования металла оборудования действующих установок переработки нефти // Современные проблемы нефтеоргсинтеза и нефтепереработки - СПб: НПО "Профессионоал", 2009 --- с.238--261.
[5]. http://www.ntmdt.ru/device/solver-pro-m
[6]. Гуляев А.П. Металловедение - М.: Металлургия, 1977. - 647 с.
[7]. Хорнбоген Е. Физическое металловедение сталей. // Физическое металловедение: В 3-х т. / Т. 2: Фазовые превращения в металлах и сплавах и сплавы с особыми физическими свойствами - М.: Металлургия, 1987. - с.493-549.
[8]. http://nano.spbu.ru/
[9]. Шикин А.М. Взаимодействие фотонов и электронов с твердым телом - СПб: ВВМ", 2008. - 294 с.