

Перспективные разработки в области металловедения для криогенного и низкотемпературного оборудования*

Ю.П. СОЛНЦЕВ
СПбГУНиПТ

The second part of the article presents the method of non-destructive control of equipment by the value of magnetic permeability, and also considers the segregation embrittlement of cold-resistant carbon and low-alloy steels during long operation. The investigations carried out have allowed to establish that from the point of view of a segregation process the temperature of warm-up of the equipment during operation shouldn't exceed 400 °C, then its service life can be prolonged beyond the established operation period.

Возможности продления ресурса криосистем

Проблема продления ресурса криосистем является одной из наиболее актуальных задач криогенного металловедения, касающейся целого ряда отраслей оборонной и гражданской направленности.

В частности, мониторинг стартовых ракетных комплексов, проведенный Военно-космической академией им. А.Ф. Можайского, позволил выявить, что значительная часть оборудования этих комплексов уже к 1996 г. имела сроки службы, существенно превышающие не только первоначально назначенные, но и многократно продленные. Это не давало возможности дальше использовать

оборудование для запусков космических аппаратов. В таком же положении оказались криоэнергетика, прецизионная техника и техника физики высоких энергий, системы по очистке и сжижению газов.

Методом неразрушающего контроля для криогенной техники может быть метод магнитометрического исследования маломагнитных материалов с целью обнаружения повреждений от межкристаллитной коррозии и коррозионного растрескивания. Этот метод основан на оценке структурных изменений, происходящих в austenитных хромоникелевых сталях, которые эксплуатируются в условиях знакопеременных температурных нагрузок: в ходе рабочего цикла это криогенные температуры, а при технологической регенерации катализаторов систем очистки газов температуры поднимают-

* Окончание. Начало см. «Вестник МАХ», вып. 1, 2008.

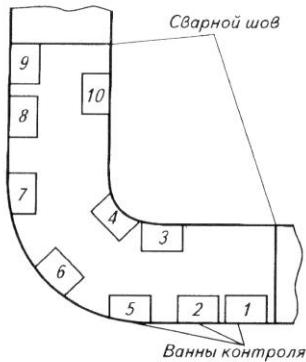


Рис. 1. Схема контроля гиба трубопровода

ся до сотен градусов (достигая температур высокого отпуска и даже превосходя их).

Одновременно со знакопеременной температурной нагрузкой стали подвергаются воздействию агрессивных коррозионных сред, возникающих, например, в результате переработки сернистого природного газа. Комбинированное воздействие высоких температур и насыщенной ионами SO_3^{2-} и SO_4^{2-} среды может приводить к возникновению в металле оборудования межкристаллитной коррозии (МКК), развивающейся по механизму низкопотенциальной МКК. Образование дефектов при межкристаллитной коррозии и возможное развитие на их основе трещин межкристаллического растрескивания под воздействием внешних напряжений приводят к ускоренному выходу из строя дорогостоящего оборудования. Стадией, предшествующей возникновению и развитию межкристаллитной коррозии, является образование на границах аустенитных зерен хромоникелевых сталей сетки карбидов M_{23}C_6 , резко снижающих концентрацию атомов хрома, вплоть до потери пограничными зонами коррозионной стойкости. Карбиды M_{23}C_6 , являясь сильномагнитными включениями, значительно повышают локальную магнитную проницаемость поврежденного коррозией элемента или элемента, потенциально склонного к ней.

В результате исследований было установлено критическое значение магнитной проницаемости $\mu_{\text{крит}}$ хромоникелевых сталей, превышение которого указывает на возможность возникновения в структуре материала межкристаллических повреждений. При расчете величины $\mu_{\text{крит}}$ были учтены химический состав стали, температу-

ра материала в момент контроля (в диапазоне от комнатной до температуры жидкого гелия), вероятность возникновения зон локальной пластической деформации и напряженность внешнего магнитного поля.

Магнитометрическое определение на работающем оборудовании зон, где величина магнитной проницаемости материала $\mu > \mu_{\text{крит}}$, потенциально опасно с точки зрения возникновения МКК. Здесь должен проводиться металлографический контроль структуры неразрушающим методом реплик.

Высокая оперативность работ и отсутствие необходимости вырезки образцов позволяют провести контроль металла оборудования в сжатые сроки плановых остановок.

В качестве примера использования метода неразрушающего контроля может служить исследование трубопровода системы сжижения гелия диаметром 108 мм с толщиной стенок 8 мм, изготовленного из стали 12Х18Н12Т. Время работы трубопровода при температуре 4,2 К на момент контроля составляло 72108 ч, длительность технологических разогревов металла трубопровода до температуры 925 К – 82,5 ч, времяостоя в процессе межэксплуатационных остановок криосистемы при температуре ~ 300 К около 12000 ч. Контроль состояния металла трубопровода проводился во время планово-ремонтной остановки оборудования. Карта-схема контроля гиба трубопровода приведена на рис. 1. При исследовании внутренней поверхности гиба трубопровода датчик крепился на конце волоконно-оптического эндоскопа, который вводился внутрь трубопровода на заданное расстояние через расположенный рядом сгибом вентиль. Замер магнитной проницаемости совмещался с одновременным визуальным осмотром внутренней поверхности гиба, что позволяло четко определить и зафиксировать координаты контролируемых зон.

Определение величины магнитной проницаемости в контролируемых зонах проводилось в магнитном поле Земли и во внешнем магнитном поле напряженностью 40 кА/м. Исходная величина относительной магнитной проницаемости стали до эксплуатации составляла в магнитном поле Земли 1,023, во внешнем магнитном поле 1,029. Критическое значение магнитной проницаемости для стали 12Х18Н12Т после эксплуатации $\mu_{\text{крит}} = 1,435$ в поле Земли и $\mu_{\text{крит}} = 1,47$ в поле напряженностью 40 кА/м. Данные по фактической магнитной проницаемости в различных зонах гиба (средние по 5 измерениям) приведены в таблице.

Из таблицы следует, что в зоне 6 (см. рис. 1) фактическое значение магнитной проницаемости значительно превышает ее критическое значение $\mu_{\text{факт}} >> \mu_{\text{крит}}$ и составляет в магнитном поле Земли $\mu_{\text{факт}} = 1,93$, а во внешнем магнитном поле напряженностью 40 кА/м $\mu_{\text{факт}} = 1,98$. Таким образом, зона 6 является наиболее

Зона	Магнитная проницаемость в зонах гиба трубопровода жидкого гелия									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
В магнитном поле Земли	1,13	1,1	1,1	1,1	1,24	1,93	1,26	1,1	1,1	1,1
Во внешнем магнитном поле	1,16	1,1	1,1	1,1	1,28	1,98	1,28	1,1	1,11	1,1

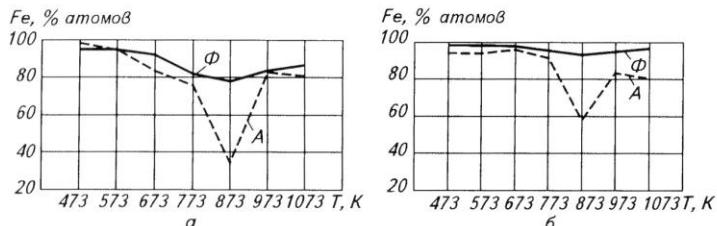


Рис. 2. Концентрация атомов железа в границах ферритных (Φ) и austенитных (A) зерен углеродистых и низколегированных сталей после изотермических выдержек при $T = 473\ldots1073\text{ K}$:

a – углеродистые стали;
b – низколегированные стали

опасной и склонной к коррозионным повреждениям.

С целью подтверждения полученных данных контролировавшийся гиб был вырезан из трубопровода для проведения ультразвуковой дефектоскопии, микроанализа и определения глубины коррозионных трещин. При исследовании в зоне 6 были обнаружены коррозионные трещины глубиной более 20 % от толщины стенки гиба и разъединение межзеренных граничных слоев, в то время как в зонах 5 и 7 наблюдались лишь единичные точечные коррозионные дефекты.

Таким образом, разработанный метод неразрушающего контроля металла оборудования криосистем по величине магнитной проницаемости в сочетании с металлографическим анализом позволяет быстро и при небольших затратах непосредственно на контролируемом объекте выявлять состояние металла и опасные зоны в нем, определять объем ремонтных работ, гарантированно устанавливать параметры и время безопасной работы криосистем.

Зернограницочное (сегрегационное) охрупчивание хладостойких углеродистых и низколегированных сталей при длительной эксплуатации

Традиционно принято считать, что сегрегационные процессы протекают только в материалах высокотемпературного оборудования. Однако в последние годы стало появляться все больше информации о разрушениях машин и механизмов, эксплуатируемых в условиях Сибири и Крайнего Севера, среди которых значительное место занимают разрушения, связанные с зернограницочным охрупчиванием углеродистых и низколегированных сталей. Так как диффузионное перераспределение примесных атомов в процессе низкотемпературной эксплуатации оборудования невозможно, то следует предположить, что сегрегационные явления вызваны сопутствующими факторами, роль которых возрастает по мере уве-

личения срока службы агрегатов. К таким факторам относятся ремонтные, в частности сварочные операции, а также межэксплуатационные технологические разогревы оборудования и т.п.

Особенно остро стоит проблема оценки срока безопасной эксплуатации оборудования, установленного на открытых площадках, например энергооборудования буровых установок. В момент «холодного» пуска таких систем температура стенки барабана котла, сосуда, емкости или трубопровода равна температуре окружающего воздуха и для зон Сибири и Крайнего Севера может опускаться ниже $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$, что приводит к хрупким разрушениям конструкций из-за потери хладостойкости материалов.

Движение трещины в охрупченной стали обычно осуществляется по границам наследственных – austenитных зерен. Поэтому вопрос о перераспределении примесных атомов в границах под воздействием температур разогрева металла во время операций очистки и восстановления систем очистки, катализа и фильтрации крайне важен при определении индивидуального ресурса оборудования.

В процессе разогрева в границах austenитных зерен углеродистых и низколегированных сталей накапливаются неравновесные зернограницевые сегрегации примесных атомов, в первую очередь серы и фосфора.

При этом число неметаллических слабых межатомных связей X-X и X-M (где X – атом неметалла, а M – атом металла) резко увеличивается, число же металлических связей падает, причем пропорционально снижению содержания атомов железа в тонком поверхностном слое границ зерен. Такие изменения межатомных связей приводят к ослаблению сил когезии в границах зерен, особенно при низких температурах, снижению энергии межатомных связей в зернограницном твердом растворе, изменению электрохимического состояния границ зерен.

Специальные исследования были проведены на образцах из Fe-C сплавов. Образцы подвергали изотермической выдержке в диапазоне температур $473\ldots1273\text{ K}$ ($200\ldots1000\text{ }^{\circ}\text{C}$). Длительность выдержки выбиралась с учетом фактических технологических разогревов металла в процессе работы.

Распределение примесных элементов в границах austenитных и действительных ферритных зерен приведено на рис. 2.

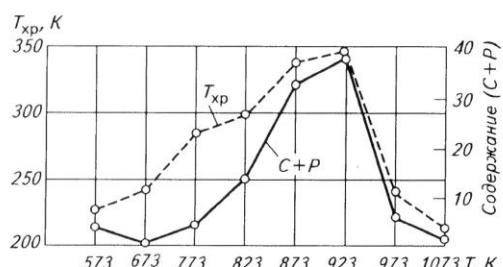


Рис. 3. Влияние температуры изотермической выдержки на температуру хрупкости T_{xp} стали 20

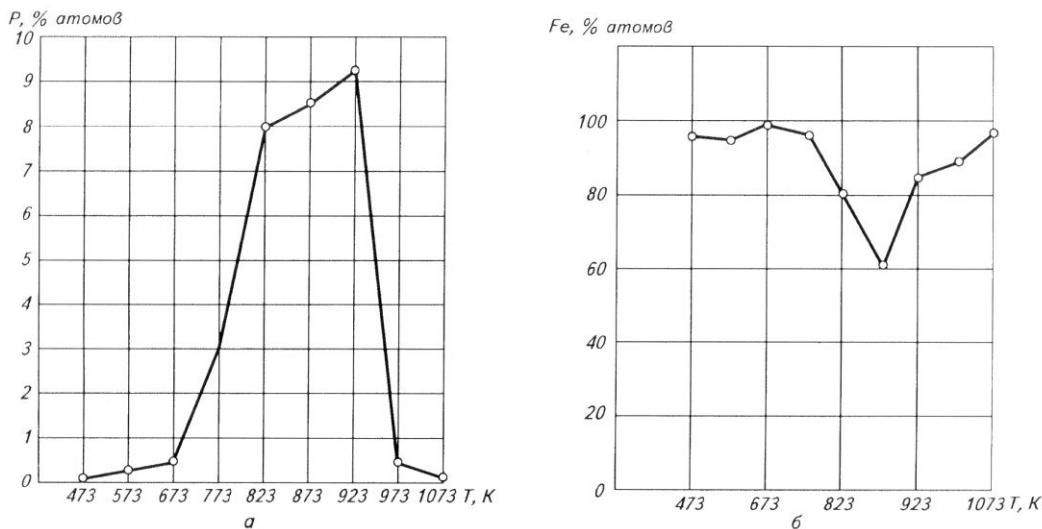


Рис. 4. Влияние температуры выдержки на распределение фосфора (а) и железа (б) в границе аустенитного зерна толщиной 20 Å стали 20

Показано, что высокотемпературные технологические разогревы вызывают обогащение границ зерен атомами примесных элементов, прежде всего фосфора и углерода, образующих зернограничные сегрегации.

Процесс коррозионного растрескивания протекает вследствие ослабления межатомных связей при адсорбции компонентов твердого раствора. Благодаря адсорбции снижается поверхностная энергия границ зерен, что облегчает разрыв межатомных связей атомов металла, находящихся под напряжением. Замена связей металл-металл на металл-неметалл или даже неметалл-неметалл, т.е. уменьшение сродства между атомами твердого раствора, приводит к резкому ослаблению сопротивляемости металла стресс-коррозии.

На рис. 3 приведены данные о влиянии температуры изотермической выдержки на температуру вязко-хрупкого перехода стали марки 20. Установлено, что при разогревах в области 500...700 °C наблюдается резкий рост температуры хрупкости. Эта температурная область соответствует максимальным концентрационным значениям сегрегации углерода и фосфора, которые приходятся на 600...650 °C и 500...600 °C соответственно, что позволяет сделать вывод о том, что именно сегрегационный фактор является ответственным за охрупчивание углеродистых сталей.

Максимальное снижение хладостойкости сплавов, их долговечности, коррозионной и коррозионно-механической прочности приходится на зону максимальной сегрегации фосфора. Следовательно, именно фосфорную сегрегацию следует считать наиболее опасной (рис. 4).

Образование сегрегации фосфора в границах зерен углеродистых сталей, широко применявшихся в промыш-

ленном оборудовании, в основном приходится на температурную область 550...600 °C, в то время как «Правилами устройства и безопасной эксплуатации оборудования» Ростехнадзора РФ (ГГТН РФ) максимальная температура эксплуатации оборудования из углеродистых сталей не должна превышать 475 °C.

Таким образом, все оборудование из углеродистых сталей можно разделить на две группы. Первая – ресурсозависимое оборудование с температурой разогревов при эксплуатации 475 °C и более, длительность эксплуатации которого должна быть строго ограничена. В этом температурном интервале диффузионные процессы в сталях растворяются, идет перераспределение атомов примесей с образованием сегрегаций, когда примеси концентрируются в тонких слоях границы зерна.

Вторая – ресурсонезависимое оборудование, срок службы которого может быть продлен на основании анализа его фактического состояния далеко за пределы среднепаркового ресурса. Температура разогревов при эксплуатации второй группы оборудования не должна превышать 400 °C. Испытания механических свойств металла вырезок из этого оборудования показали, что требуемые условия безопасной эксплуатации выполняются. В материале такого оборудования диффузионные процессы практически полностью заторможены. Зернограничные сегрегации примесных элементов сформироваться не успевают, поэтому вязкость стали сохраняется на достаточно высоком уровне.

Полученные результаты позволили определить остаточный ресурс оборудования из углеродистых и низколегированных сталей, отработавшего расчетный срок службы.