

ДОСТОВЕРНАЯ ИДЕНТИФИКАЦИЯ МАТЕРИАЛОВ

с помощью спектрохимического анализа*

Надежный инструмент для испытания целостности инфраструктуры в перерабатывающей отрасли промышленности



**О. М. Задорожнюк,
М. М. Ливицкий.**

Представители фирмы Spectro Analytical Instruments GmbH в Украине

* Статья на правах рекламы. Подготовлена по материалам фирмы SPECTRO.

Взрывы, пожары и другие инциденты на нефтеперерабатывающих, нефтехимических заводах и других подобных сооружениях получают широкую огласку, особенно, когда имеют место человеческие жертвы. При этом финансовые потери для операторов и потери страховых компаний могут достигать многих миллионов долларов, не говоря о человеческих жизнях.



Эти инциденты, описываемые как «несчастные случаи», весьма часто происходят из-за использования трубопроводов, клапанов и подобных компонентов, сделанных из неприемлемых материалов. Часто наличие или отсутствие определенного легирующего элемента в стальном изделии может оказать серьезное влияние на его свойства, но при этом может быть необнаруженным при внешнем осмотре детали. За последние 20 лет Достоверная Идентификация Материалов (ДИМ) (Positive Material Identification — PMI), или Верификация стала признанной практикой в перерабатывающей отрасли и при поставке оборудования. Современные анализаторы на базе спектроскопии являются ответом на ДИМ в столь требовательных условиях перерабатывающих заводов.

РОЛЬ ДОСТОВЕРНОЙ ИДЕНТИФИКАЦИИ МАТЕРИАЛОВ

Из-за использования неприемлемых материалов могут возникать непредсказуемые инциденты с трагическими последствиями. В этих случаях роль ДИМ неоценима. С водородом часто сталкиваются в нефтяных и химических процессах. При высоких температурах и давлениях он может вызвать в стальных компонентах высокотемпературную Водородную Коррозию (ВК).

Если она не будет обнаружена вовремя, может возникнуть разрыв стального компонента, который может повлечь за собой пожар и взрыв. При повышенных температурах (выше приблизительно 400 °F (204 °C)) атомы водорода могут с легкостью диффундировать в углеродистые стали. Диффузионный водород взаимодействует с углеродом в стали и образует метан, который может скапливаться на границах зерен, приводя к ослаблению стали, образованию

трещин, растрескиванию, а в итоге к разрушению детали. Использование сталей, содержащих такой легирующий элемент, как хром, который имеет стабилизирующий эффект на карбиды железа, может эффективно предотвращать ВК. Имеются документально подтвержденные случаи, когда ВК приводила к катастрофическому разрушению детали из низколегированной стали из-за неправильной ее установки. Ранее считалось, что абсолютно чистая вода не является источником коррозии, однако установлено, что при определенных условиях она может приводить к механизму, известному как Ускоренная Поток Коррозия (УПК). С этим столкнулись, прежде всего, в энергетической промышленности, где часто сталкиваются с ультрачистой водой и паром. Факторы, способствующие увеличению УПК, комплексные, но существенным является процесс, когда горячая вода или пар с низким содержанием кислорода протекает по трубе из углеродистой стали, и, как правило,



Общая коррозия (под влиянием потока). Фотография любезно предоставлена Институтом Энергии, Лондон

пассивный слой оксида железа, который обычно формируется на поверхности, может быть растворен. Со временем металл подвергается постепенной эрозии, что приводит к ослаблению трубы и в итоге к разрушению. УПК также была зафиксирована на объектах ядерной промышленности. Как и ВК, УПК можно предотвратить, используя сталь, легированную хромом. Эти примеры позволяют предположить, что хромистые стали являются ответом на многие проблемы на химическом заводе. Однако ситуация более сложная. Нержавеющие стали типа 316, которые широко используются в конструкциях на химических заводах, все содержат хром. Тем не менее, их механическая прочность и долговечность также зависят от содержания углерода в стали. Нержавеющие стали типа 316 содержат до 0,07% углерода, в то время как стали типа 316L — максимум 0,03%. Даже такая небольшая разница сказывается на протекании межкристаллитной коррозии у этих сплавов.

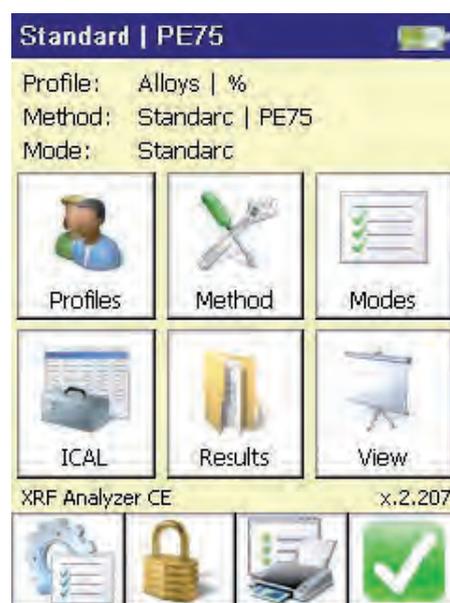
ЗАДАЧА

Наиболее распространенным способом достижения ДИМ является элементный анализ материала. Для лабораторного анализа необходим отбор образцов, что требует приостановки технологического процесса на нефтеперерабатывающем заводе, что нереально. Идеальная техника должна быть быстрой, простой в использовании на месте и предпочтительно неразрушающей, чтобы не нарушить целостность детали во время тестирования. Дополнительным бонусом может служить также возможность тестирования деталей, не прерывая технологический процесс, что подразумевает температуру поверхности в несколько сотен градусов. Требуется также, чтобы пробоподготовка была минимальной. Компактные ручные рентгенофлуоресцентные (РФ) спектрометры в большинстве случаев удовлетворяют этим требованиям, и часто являются универсальным решением для ДИМ. Однако они не могут обеспечивать решение всех задач ДИМ. Например, они не определяют углерод, поэтому не могут различить два типа нержавеющей стали, приведенных ранее. Для измерения углерода, а также азота более предпочтительна Оптическая Эмиссионная Спектрометрия (ОЭС). Новый ручной

РФ — спектрометр SPECTRO xSORT и мобильный ОЭС-анализатор металлов SPECTROTEST (оба производства SPECTRO Analytical Instruments) используют новейшие технологии и обеспечивают всестороннее решение для ДИМ.

SPECTRO xSORT

Дизайн, эффективность и простота использования ручного РФ-спектрометра SPECTRO xSORT делают его идеальным для ДИМ в нефтехимических и перерабатывающих отраслях. С 1950-х годов рентгенофлуоресцентная спектрометрия хорошо зарекомендовала себя при анализе металлов. Она основана на облучении поверхности образца рентгеновским излучением, что вызывает флуоресценцию атомов в образце, которые затем испускают более низкоэнергетичное вторичное рентгеновское излучение. Каждый элемент излучает рентгеновское излучение с энергией или длиной волны, отличной от других. Интенсивность такого излучения пропорциональна концентрации этого элемента в образце. Система детектирования была разработана таким образом, чтобы разделять между собой энергии эмиссии, вычислять их интенсивности и, следовательно, определять концентрации разных элементов в образце. Эта техника известна под названием Энергодисперсионной Рентгеновской Флуоресценции (ЭДРФ). xSORT был оптимизирован для безусталостного анализа на месте. Некоторыми его конструктивными особенностями являются: **масса, удобство и портативность**. Укомплектованный батареей xSORT весит менее 4 фунтов (1,64 кг) и имеет эргономически спроектированную рукоятку с захватом. В работе



прибор просто необходимо поднести к поверхности испытуемого образца и нажать на клавишу. Обычно либо не требуется, либо делается минимальная пробоподготовка, но если образец неровный или корродированный, результаты можно улучшить с помощью шлифовки поверхности подходящим абразивом. Пользовательский интерфейс и результаты отображаются на оптимально расположенном сенсорном экране. Корпус прибора выполнен из ударостойкой ABS пластмассы. Хранится он в удобном футляре.

Аналитические показатели. Источник рентгеновского излучения и детектор — два компонента, которые определяют фундаментальные показатели ЭДРФ системы. Стабильность первичного источника рентгеновского излучения влияет как на исключительные пределы обнаружения прибора, так и на точность анализа. Некоторые ранние ручные ЭДРФ-приборы в качестве первичного источника рентгеновского излучения использовали радиоактивные изотопы, что связано с проблемами безопасности и стабильности. В xSORT используется миниатюрная рентгеновская трубка низкой мощности, подобная той, что используется в высокоэффективных аналитических лабораторных приборах SPECTRO. Она обеспечивает точно определенное возбуждение и, следовательно, хорошую точность. В качестве детектора в xSORT используется усовершенствованный Кремниевый-Дрейфовый Детектор, или SDD.

В сравнении с кремниевыми PIN-



диодными детекторами, которые используют во многих других приборах, SDD обеспечивают лучшее разрешение (возможность разделения элементов) и могут обрабатывать информацию в десять раз быстрее, обеспечивая тем самым более быстрый анализ. Для большинства сплавов SPECTRO xSORT предоставляет идентификацию марки сплава и проверку материала в течение лишь 2 с. Эта быстрота анализа делает xSORT идеальным в условиях работы завода, так как минимизирует время пребывания прибора (и оператора!) возле горячей поверхности, и дает надежные результаты с температурой которых достигает до 500 °С.

Такие «легкие» элементы, как магний, алюминий и кремний требуют больших затрат времени на измерение, а прибору xSORT необходимо всего 10 дополнительных секунд для идентификации различных алюминиевых и магниевых сплавов. Кроме того, xSORT может измерять эти легкие элементы на воздухе, т. е. не требуется продувка гелием или вакуумная среда на пути прохождения рентгеновского луча во время измерения.

Легкость и Безопасность Использования.

Не нужно быть профессиональным аналитиком, чтобы провести успешную ДИМ с помощью xSORT. Легкий для восприятия графический интерфейс позволяет выбрать необходимую операцию прямо на сенсорном экране с помощью пальца или стайлуса (палочки). Калибровка прибора осуществляется автоматически, с использованием сохраненных калибровок в комбинации с процедурой ICAL (Интеллектуальная Логика Калибровки) фирмы SPECTRO.

Для любого РФ-прибора сохраненные калибровки должны периодически

поверяться в соответствии с известными стандартами. xSORT оснащен автоматической шторкой, которая закрывается после каждого измерения, для того, чтобы защитить внутренние компоненты и оператора от возможного воздействия рентгеновского излучения. ICAL изобретательно «использует» шторку по своему (когда она закрыта), как внешний стандарт, и проверяет калибровку между измерениями. Не требуется ни малейшего вмешательства оператора, так как необходимая корректура делается автоматически.

Не нужно быть экспертом, чтобы интерпретировать результаты. xSORT может автоматически сравнивать результаты анализа с сохраненной библиотекой составов сплавов и идентифицировать марку, а также может выполнять подтверждение марки сплава по сохраненной спецификации. В определенных ситуациях прибор может выдать простое сообщение Да/Нет на базе эталонного образца. Конечно же, и полный элементный анализ, если требуется, может быть отображен, и все эти результаты могут быть либо сохранены, либо отправлены на внешний принтер или ПК через беспроводной интерфейс.

В качестве дополнительной опции по безопасности, SPECTRO xSORT спустя доли секунды измерения после запуска оператором, выявляет отсутствие образца. Если его нет, шторка немедленно закрывается и анализ отклоняется. Светодиодный индикатор, расположенный на боковой стенке прибора, показывает оператору когда рентгеновская трубка активирована и идет процесс измерения.

ПРИМЕРЫ ДИМ (SPECTRO xSORT)

Представленные ниже результаты иллюстрируют возможность SPECTRO xSORT дифференцировать различные сплавы. В каждом случае указанные средние значения базируются на трех двухсекундных измерениях, но при этом для идентификации сплава достаточно единичного измерения. Если требуется, SPECTRO xSORT автоматически вычисляет ошибки и выводит на экран погрешности результата. Нет необходимости выводить все аналитические результаты на экран, так как SPECTRO xSORT идентифицирует сплав автоматически. Как отмечалось

Standard PE75		
304		
304		7/0/0
Mn	1.33	± 0.12
Cr	18.4	± 0.2
Mo	0.22	± 0.04
Ni	8.24	± 0.17
Cu	0.41	± 0.07
Fe	71.0	± 0.4

Ready to measure (Thick Film)

Standard PE75	
304	
304 (7/0/0)	
304	7/0/0
304	

Ready to measure (Thick Film)



Коррозия от химката при производстве кислоты (ингибитор образования накипи). Фото любезно предоставлено Институтом Энергии, Лондон

Нерж. сталь 304			
Элемент	Время измерения 2 с.		
	Аттестованное значение (%)	Среднее значение (%)	2SD (%)
Mn	1.48	1.32	0.130
Cr	18.37	18.50	0.152
Mo	0.20	0.21	0.016
Ni	8.09	8.14	0.178
Cu	0.40	0.35	0.126

Нерж. сталь 316			
Элемент	Время измерения 2 с.		
	Аттестованное значение (%)	Среднее значение (%)	2SD (%)
Mn	1.78	1.64	0.066
Cr	16.56	16.70	0.048
Mo	2.11	2.17	0.076
Ni	10.38	10.50	0.260
Cu	0.17	0.11	0.030

Значения концентраций в таблицах, представленных выше, и точность измерений, определенная с помощью SD или 2SD, также выражена в процентах. SD — это стандартное отклонение нескольких измерений, которые определяют разброс данных (отклонение) от среднего (или главного) результата. Чем меньше SD, тем точнее результат 2SD, известное также как «два сигма», — это двойное стандартное отклонение и означает, что 95% показаний находится в пределах этого диапазона. В приведенных примерах эти значения рассчитаны на базе трех измерений, но SPECTRO xSORT также может использовать данные, полученные с одного измерения, для расчета SD. Ясно, что любая концентрация, близкая по значению к погрешности измерения, становится ненадежной, что приводит к концепции Предела Обнаружения, т. е. минимальной концентрации, которая может быть определена. Это традиционно тройное SD. xSORT может быть настроен либо на отображение символа <, либо на отсутствие результата в отчете в том случае, если определилась концентрация ниже, чем предел обнаружения.

Сплав С-22			
Элемент	время измерения 2 с.		
	Аттестованное значение (%)	Среднее значение (%)	2SD (%)
Cr	21.32	21.40	0.340
Mo	13.02	13.10	0.280
W	2.87	2.80	0.260
Fe	3.63	3.88	0.058
Co	0.59	0.54	0.034
Ni	57.30	57.70	0.320

Сплав С-276			
Элемент	Время измерения 2 с.		
	Аттестованное значение (%)	Среднее значение (%)	2SD (%)
Cr	15.70	15.80	0.128
Mo	15.70	15.80	0.360
W	3.25	3.24	0.182
Fe	5.25	5.34	0.032
Co	0.23	0.27	0.074
Ni	59.00	59.00	0.420

Нерж. сталь 321			
Элемент	Время измерения 2 с.		
	Аттестованное значение (%)	Среднее значение (%)	2SD (%)
Mn	1.52	1.23	0.178
Cr	17.45	17.60	0.122
Mo	0.36	0.38	0.032
Ni	9.42	9.50	0.144
Ti	0.63	0.67	0.036
V	0.13	0.11	0.022
Cu	0.30	0.20	0.080

Нерж. сталь 303			
Элемент	Время измерения 10 с.		
	Аттестованное значение (%)	Среднее значение (%)	2SD (%)
Si*	0.63	0.82	0.260
Mn	1.87	1.72	0.066
S*	0.38	0.30	0.042
Cr	17.35	17.80	0.046
Mo	0.58	0.59	0.026
Ni	8.64	8.69	0.056
V	0.11	0.08	0.002
Cu	0.51	0.46	0.046

* — С использованием Si и S возможна только идентификация марки. Если требуются более точные измерения Si или S, то требуется применение других приборов.

выше, незначительная разница в составе может значительно повлиять на характеристики различных сплавов. Одной из наиболее применяемой стали при строительстве химических заводов является нержавеющая сталь типа 304 — стандартная аустенитная хромоникелевая сталь. Она характеризуется высокой коррозионной стойкостью, что делает ее особенно подходящей для сосудов и трубопроводов, содержащих агрессивные жидкости в условиях высоких температур и давления. Горячая уксусная кислота приводит к ускоренным темпам коррозии стали типа 304. Более устойчивой к этой коррозии является сталь типа 316 с повышенным содержанием молибдена. SPECTRO xSORT с легкостью различает их. Как видно из ниже приведенных таблиц, разница в содержании молибдена очевидна.

Для хранения большинства хлористых сред необходимо применять сплавы с повышенным содержанием хрома и молибдена. Высокий уровень вольфрама, такой как у сплавов C-22 и C-276, приводит к хорошей сопротивляемости против точечной и щелевой коррозии.

«Тяжелые» элементы в этих сплавах легко определяют методом РФ. «Более легкие» элементы сложнее определить, и вот здесь возможности SPECTRO xSORT становятся очевидными. Сталь типа 321 - это аустенитная нержавеющая сталь общего назначения с добавлением титана для уменьшения межкристаллитной коррозии. Со своей высокой пропускной способностью SPECTRO xSORT может надежно определить титан и различить стали типов 321 и 304 всего за 2 с.

Сталь 304, несмотря на хорошую сопротивляемость коррозии, плохо поддается механической обработке. Аустенитная хромоникелевая сталь 303 превосходна для механической обработки, но имеет более низкую коррозионную стойкость. Причиной тому может служить различие в содержании серы. Хромоникелевая сталь 304 содержит максимум 0,03% серы, в то время как хромоникелевая сталь 303 — минимум 0,15%. Измерение серы является более сложной задачей и требует больше времени на измерения, xSORT может определить более высокое содержание серы и, таким образом, различить марки 303 и 304.

SPECTROTEST

xSORT может справиться с большинством задач ДИМ, с которыми сталкиваются в химической и перерабатывающей промышленности. Однако в некоторых случаях такие элементы, которые не определяются xSORT, как углерод или азот, также должны быть определены для полной ДИМ.

SPECTROTEST — мобильный анализатор металлов, основанный на принципе ОЭС. В данном случае атомы в

образце возбуждаются электрической искрой или дугой, тогда каждый элемент испускает характеристическую длину волны, но на этот раз уже в ультрафиолетовом и видимом диапазоне спектра. Свет разделяется по различным длинам волн с использованием дифракционной решетки и снова измеряются индивидуальные интенсивности соответствующим детектором. Детектор SPECTROTESTа также усовершенствованный: линейка высокочувствительных и быстродействующих приборов с зарядовой связью (ПЗС) обеспечивает быстрый анализ и генерирует высококачественные данные, обеспечивающие такой же угтонченный подход к обработке результатов. Как и SPECTRO xSORT, SPECTROTEST использует процедуру ICAL и может идентифицировать сплавы автоматически за несколько секунд. Сплавы могут быть различимы не только по металлической составляющей, но и на базе таких элементов, как углерод, азот и



Нерж. сталь 316			
Элемент	Время измерения 10 с.		
	Аттестованное значение (%)	Среднее значение (%)	2SD (%)
C	0.042	0.045	0.002
Si	0.26	0.29	0.013
Mn	1.25	1.17	0.024
P	0.022	0.019	0.004
S	0.020	0.021	0.003
Cr	16.64	16.16	0.174
Mo	2.11	2.05	0.067
Ni	10.66	10.80	0.119
V	0.13	0.13	0.007
Cu	0.09	0.11	0.004

Нерж. сталь 316L			
Элемент	Время измерения 10 с.		
	Аттестованное значение (%)	Среднее значение (%)	2SD (%)
C	0.019	0.022	0.001
Si	0.44	0.46	0.004
Mn	1.21	1.18	0.012
P	0.026	0.023	0.003
S	0.020	0.023	0.003
Cr	17.36	17.05	0.047
Mo	2.11	2.04	0.001
Ni	11.86	12.09	0.082
V	0.05	0.06	0.001
Cu	0.09	0.11	0.004



Коррозионное растрескивание под напряжением трубопровода из нержавеющей стали 316L.

Фото любезно предоставлено Институтом Энергии, Лондон.

бор, которые невозможно измерить с помощью ручного РФ-спектрометра. Мобильный оптико-эмиссионный спектрометр SPECTROTEST (масса которого 29 кг) в сочетании с тестовым пистолетом, гибко соединенным кабелем до 8 м, обеспечивает доступ к труднодоступным местам. Природа процесса возбуждения (дуга или искра) также означает потребность в повышенном внимании к возможному присутствию легковоспламеняющихся паров или жидкостей.

Единственная разница между сталями 316 и 316L заключается в содержании углерода. Сталь 316 содержит до 0,07%С; 316L — максимум 0,03%С. SPECTROTEST может легко различить эти две стали.

ПРИМЕРЫ ДИМ (SPECTROTEST)

Использование SPECTROTEST также позволяет проводить локальную идентификацию аустенитных сталей, легированных азотом, или так называемых дуплексных сталей (структура которых приблизительно состоит наполовину из аустенита и наполовину из феррита). В качестве легирующего элемента в аустенитных сталях азот стабилизирует аустенитную структуру без потери прочности стали. В высоколегированных, химически устойчивых сталях, он также до некоторой степени повышает их устойчивость коррозии, особенно точечной. Среди дуплексных сталей

Дуплексная сталь 1.4462 (X2CrNiMoN22-5-3)			
Элемент	Время измерения 10 с.		
	Аттестованное значение (%)	Среднее значение (%)	2SD (%)
C	0.013	0.019	0.001
Si	0.47	0.55	0.011
Mn	1.74	1.62	0.016
P	0.023	0.014	0.004
S	0.002	<0.002	
Cr	22.41	21.64	0.046
Mo	2.89	2.64	0.020
Ni	6.01	5.88	0.076
V	0.15	0.12	0.001
N	0.103	0.139	0.019

марка X2CrNiMoN22-5-3 (1.4462) получила широкое признание. Содержание углерода в дуплексных сталях обычно варьируется от 0,10 до 0,22%.

Ручной энергодисперсионный рентгенофлуоресцентный анализатор SPECTRO xSORT и мобильный оптико-эмиссионный спектрометр SPECTROTEST обеспечивают достоверную идентификацию материалов, где она требуется.

Оптико-эмиссионный спектрометр SPECTROTEST внесен в Государственный реестр средств измерительной техники Украины под номером У3212-12.



Техническое обслуживание приборов фирмы SPECTRO на территории Украины осуществляет уполномоченный сервисный центр — ООО «Спектро Украина», г. Краматорск.
 Директор — Ю.Н. Шерело
 тел.: +38(050) 471 81 80
 e-mail: spectro-ukraine@rambler.ru