



РЕЗУЛЬТАТЫ ТЕХНИЧЕСКОГО ДИАГНОСТИРОВАНИЯ ПЕЧНЫХ ЗМЕЕВИКОВ УСТАНОВОК КАТАЛИТИЧЕСКОГО РИФОРМИНГА И ГИДРООЧИСТКИ НЕФТЕПРОДУКТОВ

М. Д. РАБКИНА

Приведены данные по систематическому исследованию изменений физико-механических характеристик металла печных змеевиков установок каталитического риформинга и гидроочистки в течение длительного срока эксплуатации в водородосодержащих средах. Рассмотрены причины ускоренного разрушения печного змеевика, связанные с дефектами сварного шва и структурной текстурой основного металла. Приведены результаты металлофизических исследований.

Data are given on systematic investigation of variations of physico-mechanical characteristics of furnace coils metal in catalytic reforming and hydrorefining installations during long-term service in hydrogen-containing media. Causes are considered for accelerated fracture of furnace coil, associated with weld defects and structural texture of the base metal. Data of metallophysical investigations are given.

Часть 1. Исследование структуры и механических свойств металла печных змеевиков

Разнообразие агрессивных сред и рабочих условий, присущее процессам переработки нефти, способствует появлению в стенках металлической конструкции характерных эксплуатационных повреждений — коррозионно-эрозионных, водородно-слоистых, межкристаллитной коррозии и др. [1–5]. Это обуславливает необходимость периодического технического диагностирования оборудования после отработки им проектного срока службы.

Цель данного раздела работы состоит в изучении физико-механических изменений в металле печных змеевиков при длительной эксплуатации в водородосодержащих средах для выяснения возможности продления их дальнейшей работы, либо отбраковки.

Для проведения исследования были отобраны пробы металла (табл. 1) из радиантных камер печей установок гидроочистки и каталитического риформинга.

Таблица 1. Основные характеристики змеевиков камер радиации и технологические параметры работы печей

Проба	Блок	Марка стали	Диаметр трубы×толщина стенки, мм	Фактическая температура, град		Фактическое давление, МПа	Ориентировочный состав перерабатываемого сырья	Ориентировочное время наработки, ч							
				Вход	Выход										
1	Риформинг	15X5M-V	219×17	460	520	5,0	Бензин + ВСГ; Остальные составляющие, %: непредельные ≈ 0,5; нефтенные ≈ 10,0; ароматические ≈ 4; парафиновые ≈ 50	180000							
2		15X5M	219×9	300	290...400	2,7	Бензин	143000							
3			108×8	440	530										
4		аналог 1X2M1	76×7			156000									
5							181000								
6	Гидроочистка	15X5M	159×8,8	290	420	4,5...4,7	Бензин; Остальные составляющие, %: нафтанные ≈ 30; ароматические ≈ 30; содержание серы до 0,2; парафиновые	137000							
7															
8									168×10	330	425	4,9...4,7	Дизельное топливо + ВСГ	166000	
9									08X18H10T	219×10	305	400	6,25	Дизельное топливо + сероводород	150000
10															



Таблица 2. Химический состав металла проб печных змеевиков, мас. доля %

Проба	Год	C	Si	Mn	Cr	Mo
1	1995	0,11	0,36	0,45	4,4	0,49
Паспортные данные		0,11	0,39	0,40	—	0,53
2	2000	0,05	0,29	0,26	4,8	0,50
Паспортные данные		0,14	0,19	0,39	5,7	0,52
3	1994	0,11	0,33	0,44	5,0	0,56
6	1994	0,31	0,38	0,34	4,6	0,46
7	1994	0,12	0,33	0,30	4,3	0,39
8	1995	0,08	0,42	0,42	5,5	0,58
15X5M ГОСТ 20072-74	—	<0,15	<0,5	<0,5	4,5...6,0	0,45...0,60
4	1994	0,10	0,23	0,37	2,38	0,94
5	2001	0,16	0,27	0,41	2,36	0,90
Паспортные данные	—	0,08...0,15	0,15...0,40	0,30...0,60	2,0...2,5	0,9...1,1
1X2M1 ТУ 14-3-517	—	0,08...0,13	0,17...0,39	0,3...0,6	2,0...2,5	0,9...1,1
9	2000	0,08	0,7	1,10	17,5	—
10	2000	0,08	0,6	1,38	17,5	—
08X18H10T ГОСТ 5632-72	—	<0,12	<0,8	<2,0	17,0...19,9	—

Продолжение табл. 2.

Проба	Год	V	Ni	Cu	Ti	Al	S	P
1	1995	<0,02	0,08	—	—	0,028	0,013	—
Паспортные данные		—	—	—	—	—	0,007	0,027
2	2000	—	0,10	—	—	—	—	—
Паспортные данные		—	0,22	—	—	—	—	—
3	1994	—	0,20	—	—	—	—	—
6	1994	<0,02	0,32	0,13	<0,02	—	0,023	0,024
7	1994	<0,02	0,25	0,09	<0,02	—	0,027	0,018
8	1995	—	0,07	—	—	—	—	—
15X5M ГОСТ 20072-74	—	—	<0,6	—	—	—	<0,025	<0,030
4	1994	—	0,07	—	—	—	—	—
5	2001	—	0,10	0,07	0,001	0,015	0,022	0,017
Паспортные данные	—	—	—	—	—	—	<0,040	<0,035
1X2M1 ТУ 14-3-517	—	—	<0,5	<0,3	—	—	<0,035	<0,035
9	2000	—	10,8	—	0,55	—	—	—
10	2000	—	10,8	—	0,60	—	—	—
08X18H10T ГОСТ 5632-72	—	—	9,0...11,0	—	5•C...0,7	—	<0,020	<0,035

Следует отметить, что принципиальные технологические схемы этих установок на нефтеперерабатывающих заводах бывшего СССР практически идентичны [2]. Они, по существу, состоят из трех блоков: предварительной гидроочистки сырья, прежде всего, от сероводорода; собственно риформинга; стабилизации катализата и фракционирования. При этом конструкции печей могут иметь различные решения, включающие количество камер и их назначение.

Определение химического состава металла проб печных змеевиков имеет существенное значение, поскольку даже незначительные колебания в содержании элементов могут оказать влияние на формирование структурных и фазовых составляющих, что в последствии может отразиться, в первую очередь, на коррозионной стойкости труб, а также ряде других служебных свойств.

Из сопоставления результатов химического анализа, проведенного в настоящее время и нормированных значений (табл. 2), следует, что металл проб 1–3 и 6–8 соответствует составу среднехромистой стали марки 15X5M, 4 и 5 — низкохромистой (аналогу марки 1X2M1), 9 и 10 — коррозионно-стойкой стали марки 08X18H10T.

Прежде всего следует отметить, что в целом после длительных сроков эксплуатации химический состав металла печных змеевиков установок риформинга и гидроочистки не выходит за нормируемые значения. Однако, как можно видеть (см. табл. 2), в пробе 2 намечается тенденция к потере общего количества углерода и марганца, а в металле труб гидроочистки (пробы 6 и 7) и при более длительной эксплуатации (проба 5) — насыщение углеродом. При использовании стали марки 15X5M-У (проба 1), а также низкохромистой стали и сроках эксплуатации, не превышающих 156 000 ч (проба 4), в металле труб радиантных камер общее содержание углерода практически остается на постоянном уровне. Тем не менее, независимо от общего количества углерода в металле в нем возможны локальные изменения, связанные с на-

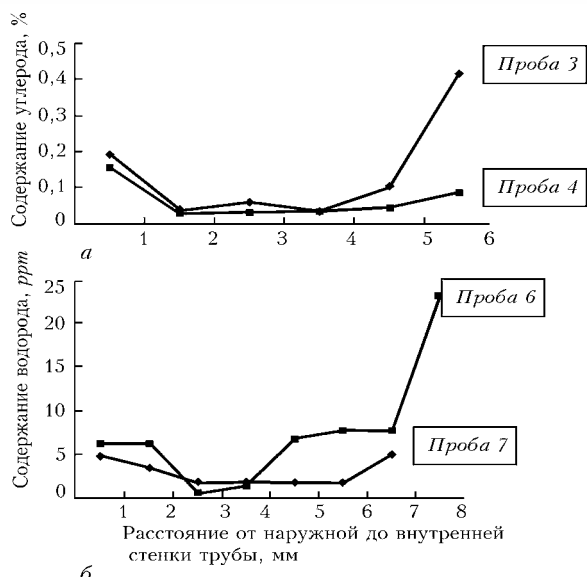


Рис. 1. Распределение углерода (а) и водорода (б) в стенках печных змеевиков

сыщением, либо обезуглероживанием различных сечений. Так, в металле пробы 2 со стороны внутренней поверхности трубы после длительной наработки (~143 000 ч), несмотря на общее снижение содержания углерода (табл. 2) был обнаружен не типичный для этих условий карбид Cr_3C_2 [5], что, скорее всего, связано с локальным увеличением концентрации углерода. Это предположение находит подтверждение при исследовании послойного распределения примесей внедрения. Видно, что в приповерхностных слоях, в особенности с внутренней стороны стенки имеет место насыщение как водородом, так и углеродом (рис. 1).

Таким образом, анализ химического состава отобранных проб позволяет заключить, что в металле печных змеевиков, проработавших определенный ресурс, в целом аномальных отклонений от марочного состава стали не наблюдается. Однако, в приповерхностных слоях стенок труб происходят локальные изменения, в первую очередь, по примесям внедрения, что в последствии приводит к структурным и фазовым преобразованиям.

Металлографический анализ металла печных змеевиков прежде всего включает оценку различного рода микронеоднородностей в виде вытянутых ферритно-перлитных полос, деформированных в направлении прокатки неметаллических включений, микронесплошностей, обезуглероженных либо науглероженных слоев, а также других микродефектов, особенно в приповерхностных сечениях стенок труб. Своевременное выявление несовершенств на микроуровне может предотвратить их дальнейшее развитие в макромасштабах. В табл. 3 представлены некоторые металлографические характеристики исследуемых проб. Видно, что среднехромистая сталь (пробы 2 и 3) после наработки печными змеевиками риформинга порядка 143000...156000 ч сохраняет структуру ФПС с баллом зерна феррита № 7. Обезуглероженных либо науглероженных слоев не обнаружено. Однако в приповерхностных сечениях наблюдаются отдельные структурные изменения. Так, для неоднородной структуры со стороны внутренней поверхности пробы 3 характерно увеличение микротвердости в полосах повышенной травимости ($HV 0,01-168$) по сравнению с обычной структурой ($HV 0,01-138$). Микроструктура металла змеевиков риформинга из улучшенной среднехромистой (проба 1)

Таблица 3. Металлографические характеристики печных змеевиков

Проба	Фазовый состав	Балл зерна по ГОСТ 5639-82	Микротвердость, $HV 0,01$	Состояние приповерхностных слоев
2	Ферритно-перлитная смесь (ФСП)	—	Средние значения — 136...143; с внутренней поверхности — 147; с наружной — 151	Травимость в 20 % водном растворе хромового ангидрида усиливается с обеих поверхностей
3		С внутренней поверхности — 7; в середине толщины — мелкодисперсная	С внутренней поверхности: в светлых полосах — 138; в темных полосах — 168	То же. Кроме того, со стороны внутренней поверхности полосы из светлых и темных зерен
4	Ферритно-карбидная смесь (ФКС)	С внутренней поверхности — 8, на середине толщины — 8...9	Средние значения — 148; с внутренней поверхности — 151...161	Корка коррозионных отложений с наружной поверхности
1		Везде 11...12, однородная	Средние значения — 143...145; с внутренней поверхности — 151...155; с наружной — 175	Травимость усиливается с обеих поверхностей, особенно с наружной. Кроме того, корка коррозионных отложений толщиной 0,3 мм с внутренней поверхности; 0,7 мм — у наружной
6		С обеих поверхностей — 8, в центре — 7	Средние значения — 147...166; с внутренней поверхности — 175...200; с наружной — 132...167	С внутренней поверхности — вытянутые несплошности на глубине 150...200 мкм — в большей степени выражены в пробе 6; с наружной — коррозионные отложения.
7			Средние значения — 150...157; с внутренней поверхности — 175; с наружной — 132...146	

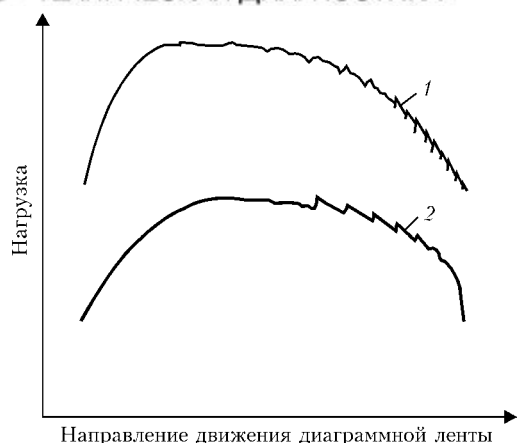


Рис. 2. Фрагменты диаграмм растяжения на стадии упруго-пластического деформирования образцов при разных температурах испытания: 1 — 400 °С (сталь 15X5M); 2 — 550 °С (сталь 08X18H10T)

и низкохромистой стали (пробы 4 и 5) практически однородна по толщине стенок труб и представляет собой ФКС. Однако, как и в предыдущем случае, травимость в водном растворе хромового ангидрида усиливается со сторон обеих поверхностей и распределение твердости носит подобный характер.

Что касается структуры металла коррозионно-стойкой стали, то в обеих пробах (9 и 10) она представлена зернами аустенита с двойниками, присущими фазе с кристаллической решеткой ГЦК. Однако, в металле пробы 10 она несколько мельче (балл зерна 7), чем в металле пробы 9 (балл зерна 6). Возможно, это связано с большим содержанием неметаллических включений в металле пробы 10 как дополнительными центрами кристаллизации при получении слитка и — рекристаллизации в процессе формирования заготовок. Следует также отметить, что со стороны внутренней поверхности обеих проб сохранилась текстура проката. Кроме того, на обеих поверхностях микротвердость несколько ниже, чем в срединных сечениях ($HV\ 0,1-206$), особенно со стороны внутренней поверхности ($HV\ 0,1-176$).

Таким образом, металлографические исследования не выявили существенных изменений, свидетельствующих о деградации структурных параметров в процессе работы печных змеевиков. При этом на обеих поверхностях стенок труб из теплостойких сталей, как правило, усиливается травимость в водном растворе хромового ангидрида и увеличивается твердость, у коррозионно-стойких — напротив, твердость в этих сечениях уменьшается. Учитывая длительную эксплуатацию рассматриваемых труб в углеводородосодержащих средах, разброс в значениях твердости, по-видимому, может быть связан не только с наследственным распределением легирующих элементов в твердом растворе и наличием вторых фаз — карбидов, нитридов и т. п., но и с влиянием углерода и водорода [6].

Ввиду различных сроков эксплуатации, разного состава перерабатываемых смесей, толщин стенок труб, а также ряда нерегламентированных ситуаций, не представляется возможным однозначно определить условия, послужившие причиной не только отмеченной структурной не-

Таблица 4. Механические свойства металла отобранных проб при различных температурах испытания

Проба	Предел текучести σ_T , МПа	Временное сопротивление σ_B , МПа	Относительное удлинение δ , %	Относительное сужение ψ , %
20 °С				
1	342,6	506,6	35,2	79,0
15X5M-У ГОСТ 14249-89	400,0	600,0	—	—
2	285,9	469,0	39,3	78,2
3	439,2	585,5	27,2	69,0
6	239,0	472,0	27,2	68,0
15X5M ГОСТ 550-75	216,0	392,0	22,0	50,0
4	351,6	491,1	37,8	70,6
5	355,0	507,0	29,0	76,4
1X2M1 ТУ-14-3-517	265,0	441,0	20,0	—
9	426,6	625,3	53,5	74,1
10	411,3	632,6	47,9	73,2
10*	331,8	610,1	52,7	73,5
08X18H10T ГОСТ 550-75	—	>510,0	>40,0	—
300 °С				
2	200,1	353,8	31,2	80,6
15X5M-У ГОСТ 14249-89	180,0	318,0	—	—
10	187,4	405,6	37,6	71,5
08X18H10T ГОСТ 14249-89	150,0	417,0	—	—
400 °С				
1	185,4	362,2	30,6	68,2
15X5M-У ГОСТ 14249-89	255,0	472,0	—	—
2	201,3	374,7	28,4	81,6
3	326,4	449,6	12,4	70,0
15X5M ГОСТ 14249-89	158,0	310,0	—	—
9	337,6	414,3	26,0	66,8
9*	203,2	388,8	—	—
10	215,9	391,8	34,5	68,4
10*	300,3	422,4	24,6	67,7
08X18H10T ГОСТ 14249-89	129,0	402,0	—	—
600 °С				
2	137,05	214,6	52,8	92,8
3	217,3	265,2	26,6	82,5
4	136,8	207,1	28,0	83,0
9	174,0	330,6	30,6	71,5
9*	295,0	371,4	26,2	71,6
10	282,8	374,1	18,7	68,7
10*	177,4	326,2	32,8	70,1

* После наработки 124 тыс. ч.

однородности, но и более серьезного дефекта, такого как образование коррозионных повреждений (подробно будет рассмотрено далее). Так, необходимо отметить наличие подобных повреждений на обеих поверхностях (см. табл. 3), а в ряде случаев в большей степени коснувшихся наружной стенки трубного элемента.



Результаты кратковременных испытаний на растяжение при комнатной и повышенной температурах представлены в табл. 4. Поскольку диапазон температур перерабатываемых продуктов составляет +(290...550) °С, испытания на растяжение с учетом температурных запасов были проведены в диапазоне температур: +(300...600) °С в вакууме 0,1 Па со скоростью нагрева 20...25 °С/мин и стабилизирующей выдержке при заданных температурах — 10 мин, а при температуре +20 °С на открытом воздухе.

Прежде всего следует отметить, что все прочностные и пластические характеристики исследуемых проб, за исключением пробы 1, находятся выше уровня соответствующих нормированных значений (табл. 4, 210; 300; 400 °С). При этом завышенные значения прочностных характеристик пробы 3 соответствуют снижению характеристик пластичности (табл. 4, 600 °С), где наблюдается деформационное динамическое старение (см. рис. 2).

Что касается проб из коррозионно-стойкой стали (пробы 9 и 10), то сопоставление значений прочностных характеристик по результатам испытаний после наработки 124 000 и 150 000 ч (табл. 4), отражает скорее неоднородность механических свойств отдельных труб змеевика, нежели какие-либо процессы эксплуатационной деградации. Как видно, металл пробы 10 после наработки 150 000 ч имеет значительно более высокий предел текучести при комнатной температуре, чем металл этой пробы после 124 000 ч (табл. 4, 20 °С). Вместе с тем, при температурах испытания +400 и +600 °С наблюдается обратная картина (табл. 4, 400, 600 °С). Последнее обстоятельство необходимо учитывать при оценке допускаемых сроков дальнейшей эксплуатации.

Результаты испытаний на ползучесть и длительную прочность. В соответствии с нормативными требованиями наряду с кратковременными

Таблица 5. Пределы длительной прочности и допускаемые напряжения

Проба	Температура, град	Предел длительной прочности $\sigma_{50000ч}$, МПа	Допускаемые напряжения $[\sigma]$, МПа		
			Фактические	ИТН-93	ГОСТ 14249-89
1 15X5M-Y	485	120,0	80,0	77,5	116,0
	520,0	80,0	53,3	62,0	85,0
2 15X5M	475	135,0	90,0	80,0	87,5
5 аналог 1X2M1	530	78,0	52,0	—	—
	550	58,0	38,7	—	—
	560	52,3	34,9	—	—
10 08X18H10T	550	130,0	86,7	78,5	76,0
	600	100,0	66,7	57,0	57,0

механическими испытаниями в указанном выше температурном диапазоне выполнялись испытания на ползучесть с последующим определением характеристик длительной прочности при соответствующих расчетных и более высоких температурах с учетом температурного коэффициента запаса. Эти результаты в целом свидетельствуют об отсутствии негативных изменений пластических свойств металла после длительных сроков эксплуатации. Неотъемлемое исключение составляет проба 10, характеризующаяся отдельными выпадами. Что касается показателей длительной прочности (табл. 5), фактические допускаемые напряжения превосходят нормируемые для изучаемых марок сталей, за исключением 15X5M-Y. Различия в допускаемых напряжениях по ГОСТ 14249-89 и ИТН-93 в сочетании с полученными экспериментальными данными (табл. 5) отражают нестабильность свойств упрочненной стали.

Часть 2. Исследование эксплуатационных повреждений в стенках печных змеевиков

К характерным эксплуатационным дефектам печных змеевиков в нефтеперерабатывающем производстве, как отмечалось [1], прежде всего, относятся местные коррозионно-эрозионные повреждения внутренних поверхностей труб, связанные с неравномерным нагревом, в том числе, в местах образования «пробок» из компонентов нагреваемого продукта. Эти дефекты имеют, как правило, не систематический характер и, соответственно, плохо обнаруживаются при диагностике.

Цель данного раздела исследования: получение информации о возможных причинах подобных разрушений.

Обнаруженные местные коррозионно-эрозионные повреждения внутренней поверхности печного змеевика (табл. 1, проба 8) показали, что разрушение началось от трещиноподобного дефекта в зоне сварного соединения разнородных металлов и получило развитие в направлении потока рабочей среды, наследуя форму этого дефекта (рис. 3).

Следует подчеркнуть, что разрушение стенки, развивавшееся только со стороны ее внутренней

поверхности, охватило около половины длины окружности трубы, простираясь от сварного соединения (почти перпендикулярно ему, рис. 3, Г) на расстояние около 250 мм. Видно, что в пределах представленного для изучения фрагмента конструкции повреждение имеет относительно строгую форму с плавными переходами — по краям к неповрежденному металлу (рис. 3, Д) и постепенным уменьшением толщины оставшегося сечения по мере удаления от сварного шва. Последний внешне прокорродировал относительно слабо. На поверхности разрушения просматриваются следы сварочной ванны (рис. 3, Г). В качестве рабочей гипотезы было выдвинуто предположение, что такое разрушение может оказаться результатом расплавления при сварке; развития трещин, идущих по поверхности сплавления; принципиально различных скоростей коррозии основного и наплавленного металла; сочетания указанных повреждений.

Исследования макро- (рис. 4) и микроструктуры (рис. 5, 6, 9), а также данные микрорен-

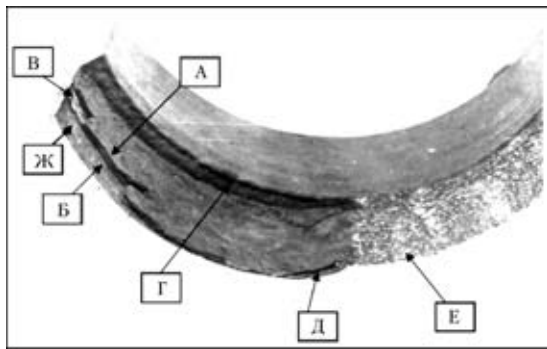


Рис. 3. Фрагмент разрушения

ттеноспектрального анализа (рис. 7) позволяют отметить следующие особенности:

- сварное соединение в поврежденной (рис. 4, а) и неповрежденной (рис. 4, б) его части выполнено многослойным швом, микроструктура которого характеризуется аустенитными зернами с дендритной субструктурой. Разрушение происходит по зоне сплавления со стороны шва, на котором сохранились остатки науглероженного слоя;
- науглероженный слой шириной, достигающей 150 мкм, расположен в металле шва на расстоянии 8... 15 мкм от границы сплавления, и проходит непрерывной грядой по всей высоте V-образной разделки (рис. 4); его твердость колеблется в пределах $HV\ 0,05-232...HV\ 0,05-254$ (рис. 5), причем большие значения соответствуют внутренней поверхности трубы, т. е. корню шва;
- обезуглероженный слой шириной 250... 300 мкм расположен со стороны основного металла от границы сплавления до области среднего зерна ЗТВ и проходит по всей высоте V-образной разделки; он обладает пониженной твердостью и имеет водородные полости (рис. 6, а);

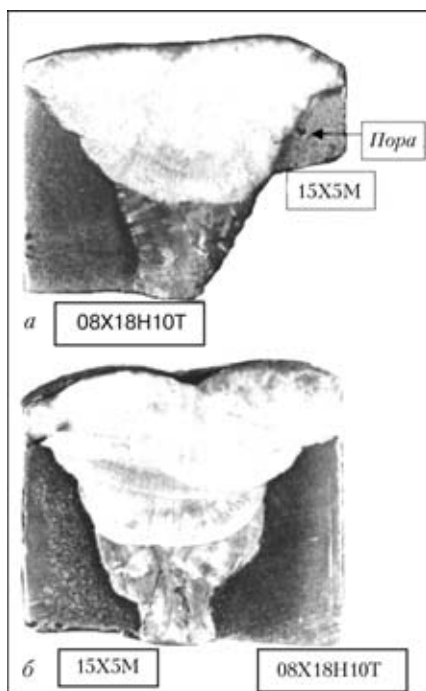


Рис. 4. Макроструктура сварного соединения разнородной пары сталей 15X5M и 08X18H10T в поврежденном (а) и неповрежденном (б) участках

— в металле шва между линией сплавления и науглероженным слоем имеется переходная «светлая» полоска шириной 10 мкм, где содержание никеля и хрома меняется скачкообразно (рис. 7); в самом шве их содержание стабилизируется.

Сопоставив полученные результаты с имеющимися, выделим две основные группы дефектов, способные вызвать образование рассматриваемого повреждения в зоне сплавления аустенитного металла шва с неаустенитной сталью: собственно сварочные и эксплуатационные.

К первой группе относятся дефекты шва — несплавление, «языки» основного металла в сварном шве, островки расплавленного металла в основном металле, водород в атмосфере дуги при ремонтно-сварочных работах, а также науглероженный и обезуглероженный слой; мартенситные участки, если таковые имеются.

Ко второй группе следует отнести дефекты, возникающие в результате проникновения сероводородных продуктов коррозии в дефекты зоны сплавления; дальнейшее ослабление обезуглероженного слоя в зоне сплавления за счет диффузии углерода при повышенных температурах из менее легированного в более легированный металл; длительный период работы в диапазоне температур 2-го вида хрупкости.

Необходимо отметить, что все перечисленные факторы тесно связаны между собой и при оценке работоспособности сварного соединения не отделяются один от другого. Так, при эксплуатации весьма чувствительными могут оказаться дефекты формы шва, первыми испытывающие поражения в условиях агрессивной среды. Например, *несплавление*, которое могло иметь место на всем протяжении участка корневой зоны (рис. 4, а); *за-*

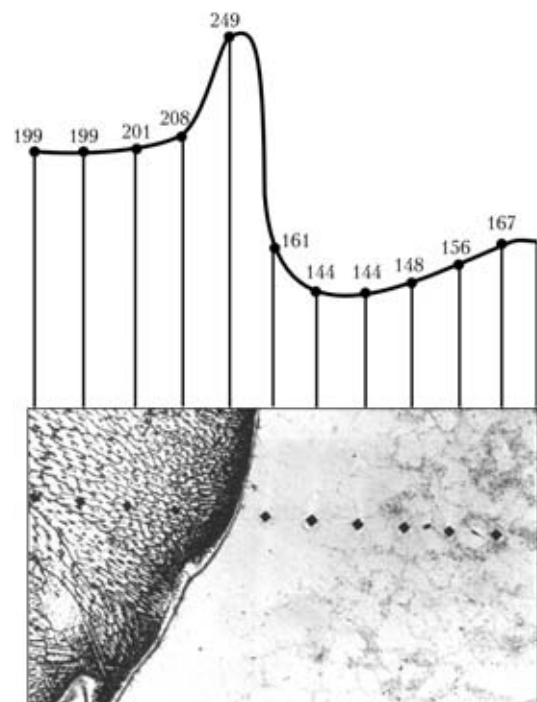


Рис. 5. Распределение твердости $HV\ 0,05$ в зоне сплавления со стороны стали 15X5M (X100)

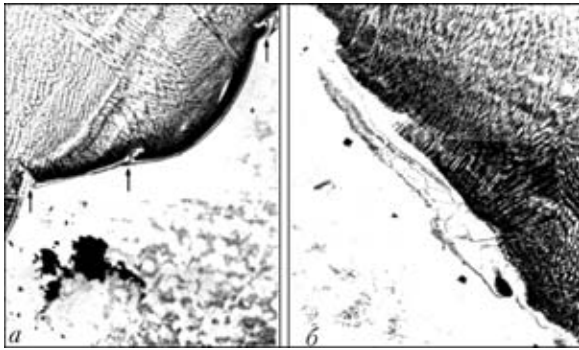


Рис. 6. Микроструктура зоны сплавления в неповрежденном участке сварного соединения со стороны стали 15Х5М: *a* — водородная полость у корня шва (стрелками показаны «языки» основного металла в наплавленном, $\times 50$); *b* — затекание наплавленного металла по границам зерен основного металла, $\times 100$

теkanie металла шва по границам основного металла и *вклинивание* «языков» основного металла в металл шва, которые можно видеть на сохранившейся части поврежденного участка и на неповрежденном участке (рис. 6). Следы коррозионных повреждений «языков» видны на боковой поверхности разрушенного соединения. Проявлению негативного влияния указанных факторов способствуют также сварочные напряжения и напряжения, вызванные различиями в коэффициентах линейного расширения разнородных металлов.

Следует подчеркнуть, что при сварке самозакаливающихся сталей образование ряда холодных трещин связывают не только со структурой закалки, имеющей низкие пластические свойства, но и с влиянием водорода, растворяющегося в жидком металле и затем поступающего в околошовную зону. Водород в процессе получения рассматриваемого соединения мог поступить в атмосферу дуги не только из электродов, а также из окружающей среды, в которой проводились ремонтно-сварочные работы.

Что касается процесса перераспределения углерода при сварке, то во время длительной эксплуатации при повышенных температурах он продолжается и, таким образом, обезуглероженная зона становится наименее коррозионно-стойкой. Остатки карбидной гряды, сохранившиеся на боковой поверхности разрушения, свидетельствуют о том, что разрушение сварного соединения наступило не сразу, а по мере раскрытия трещины и проникновения в нее перерабатываемых продуктов полость расширялась. Кроме того, со стороны обезуглероженного слоя также поступали продукты коррозии, размывая остатки низколегированного металла околошовной зоны. Начало этого процесса можно наблюдать со стороны корневой зоны в обезуглероженном слое неповрежденного участка (рис. 5, *a*).

Относительно мартенситных участков следует отметить, что хотя их образование в металле шва с высоким содержанием никеля мало вероятно, однако согласно диаграмме А. Шеффлера возможность такого превращения в данном случае все же существует. Со стороны металла шва в весьма узкой прослойке, до 15 мкм, где в результате разбавления наплавленного металла основным (особенно в области корневого шва) резко падает со-

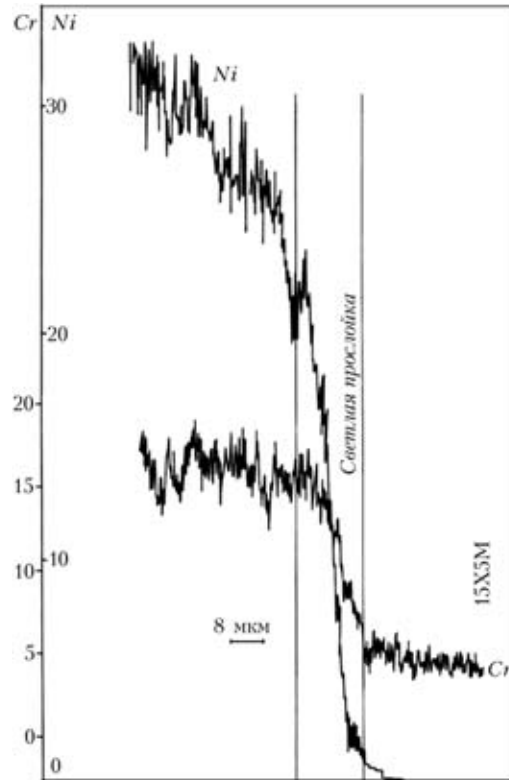


Рис. 7. Распределение никеля и хрома в зоне сплавления сохранившейся части поврежденного участка

держание никеля с 22 до 0,16 %, хрома с 16 до 5 % (рис. 7) мартенсит может появиться. Тот факт, что он не был обнаружен при исследовании сохранившейся части сварного соединения, а также рассматриваемого разрушения, не может полностью свидетельствовать об отсутствии этой фазы как таковой. Во-первых, в процессе коррозионного повреждения при эксплуатации возможно ее «разъедание», во-вторых, при водородном охрупчивании признаки влияния мартенситной структуры на характер поверхности излома, как известно, отсутствуют.

Таким образом, дефекты зоны сплавления, обусловленные сварочным процессом, развились в условиях эксплуатации в трещину, через которую беспрепятственно поступали продукты коррозии в глубь основного металла поврежденной трубы. Эти дефекты следует рассматривать как одну из основных причин местного ускорения коррозионно-эрозионных повреждений труб змеевиков. Следует подчеркнуть, что коррозионно-эрозионные процессы, развивающиеся со стороны неповрежденной поверхности трубы и со стороны ее «торца», образуемого тем или иным геометрическим дефектом поверхности, не эквивалентны. Различие предопределяется как разным развитием коррозионных процессов в связи с особенностями структурной текстуры, так и протеканием процессов эрозии.

Анализ коррозионно-эрозионных отложений. Как отмечалось, форма повреждения основного металла и толщина коррозионных отложений на разрушенном участке трубы наследует форму дефекта сварного шва. При удалении от сварного соединения в направлении потока эксплуатацион-

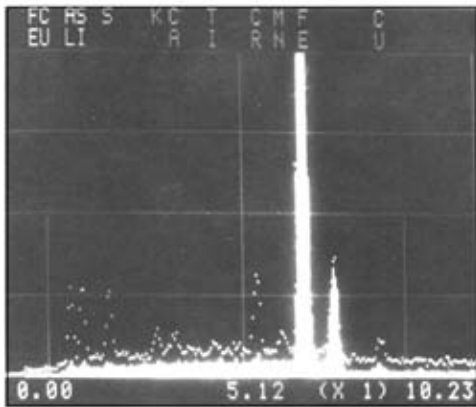


Рис. 8. Рентгеновский спектр отслоившейся корки с поврежденного участка

ной среды поперечное сечение границ повреждения несколько расширяется в первую очередь в направлении толщины стенки трубы и в меньшей степени — в виде отдельных коррозионно-эрозионных «язычков» — в направлении, перпендикулярном потоку среды. В области прокорродировавшей внутренней поверхности видны многослойные отложения толщиной порядка 1 мм.

В целом продукты коррозии со сторон обеих поверхностей труб можно разделить на *легко отделяющиеся* (отслаивающиеся); *трудно отделяющиеся*; *не отслаивающиеся от стенки трубы*.

Первый вариант относится к участку с аномальным утонением стенки трубы из теплостойкой стали 15Х5М (рис. 3, между А и Б). К этому же варианту можно отнести отложения на наружной и внутренней поверхностях пробы 6. Второй имеет место на неповрежденном участке пробы 8 (рис. 9). Третий — на внутренней поверхности «катушки» из коррозионно-стойкой стали 08Х18Н10Т.

Следует отметить, что три рассмотренных варианта имеют соответственно различную плотность, толщину и цвет. Например, в первом случае — это рыхлая толстая корка темно-бурого цвета, имеющая на внешней (рис. 3, А) и внутренней (рис. 3, Б) поверхностях кое-где белесые пятна. Под легко отделяющейся коркой поверхность стенки трубы также имеет повреждения.

Прежде всего, представляет интерес провести анализ *легко отделяющихся* продуктов коррозии. Внешняя (контактирующая с продуктом) поверхность корки (рис. 3, А) состоит в основном из окислов железа (рис. 8, сплошной спектр), что также подтверждается данными Оже-электронной спектроскопии (табл. 6). На внутренней, прилегающей к металлу трубы, поверхности корки (рис. 3, Б) сосредоточены хром, сера, кремний, алюминий, калий, кальций, титан, марганец, медь (рис. 8 — точечный спектр). Сера также преобладает на внутренних поверхностях труб неповрежденного участка проб 8 и 6. Разнообразные сернистые продукты являются результатом как прямого отложения серы, содержащейся в перерабатываемом сырье, так и результатом разложения сероводорода. Продукты, покрывающие наружную поверхность трубы, являются результатом сгорания топлива в факеле форсунки, включая от-

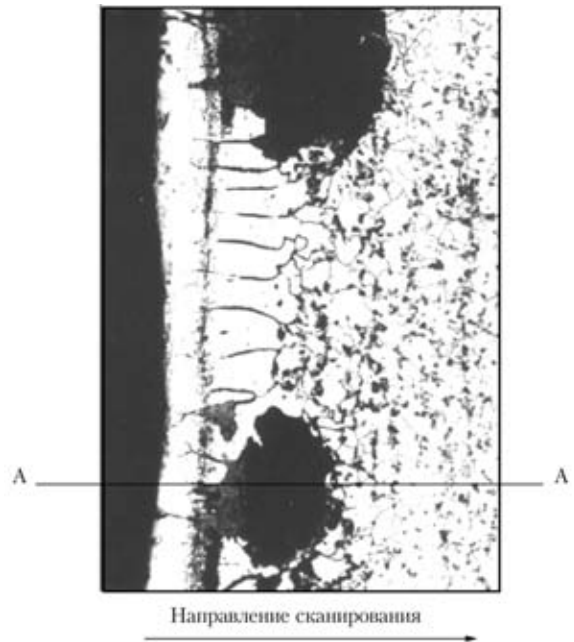


Рис. 9. Коррозионные полости и трудно отделяемые продукты коррозии со стороны внутренней поверхности трубы из стали 15Х5М на неповрежденном участке (X100)

носителем высокое содержание ванадия. Так, при сгорании мазута в отложениях на наружной поверхности трубы образуются различные соединения типа ванадатов, комплексных сульфатов, щелочных металлов, способствующие повреждению защитного слоя и, соответственно, коррозии стали.

Таким образом, в составе подкорковых отложений, кроме существенного содержания серы, зафиксировано значительное количество хрома, свидетельствующее о трансформации твердого раствора.

Трудно отделяющиеся продукты коррозии. Под легко отделяющейся коркой коррозионных отложений, как отмечалось, также имеются поверхностные повреждения. Однако их состав несколько отличается от состава прокорродировавшей поверхности трубы вне зоны аномального разрушения. Как было показано, на внутренней поверхности стенки трубы с аномальным утонением содержание хрома повышенное, что также находит подтверждение и в других случаях. Следует отметить, что повышенное содержание хрома со стороны внутренней поверхности трубы по сравнению с наружной наблюдается также и в пробе 6. Как известно, легирование стали хромом, повышающее ее стойкость к коррозии, происходит, в первую очередь, за счет образования стойких поверхностных пленок. Наружный слой этих пленок содержит незначительное количество хрома, имеет рыхлое строение и, соответственно, относительно слабое сцепление с лежащим ниже слоем, особенно в случае его местных повреждений. Зато нижний слой прочно соединен с основным металлом и зачастую содержит более высокий процент хрома, чем основной металл, что подтверждают данные измерения твердости феррита в приповерхностных слоях ($HV 0,025-195$) по сравнению с твердостью феррита в срединных сечениях стенки трубы ($HV 0,025-110$).



Таблица 6. Распределение элементов (масс. дол. %) вдоль линии сканирования*

Элемент	Расстояние, мкм											
	0	50	100	150	200	230	250	280**	310	360	410	510
С	9,58	10,83	7,97	9,05	3,55	2,20	1,76	0,96	0,69	0,36	0,34	0,31
О	10,03	7,06	10,59	8,62	8,97	11,49	10,59	0,87	0,46	0,17	0,17	0,16
Al	0	0	0	0	0	0	0,08	0,34	0,06	0,06	0	0
S	12,50	10,34	8,60	11,58	11,93	10,64	3,86	0,32	0,05	0,13	0,02	0
Сг	11,38	10,37	12,22	12,45	10,03	10,51	7,64	5,01	5,06	4,21	4,40	4,84
Fe	56,48	61,26	60,54	58,22	65,45	65,04	75,99	92,44	93,64	95,03	95,01	94,65
Mo	0,10	0,15	0,09	0,07	0,12	0,07	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05

Примечания. * См. рис. 9. ** Граница между «язвой» и основным металлом

При исследовании поврежденного участка со стороны внутренней поверхности трубы было обнаружено наличие своеобразной структуры, резко отличающейся от основной массы металла. Так, по глубине в направлении толщины стенки можно выделить, несколько слоев (рис. 9) различной твердости. Кроме того, имеют место единичные надрывы в виде коррозионных полостей «язв», между которыми расположены вытянутые зерна с резко очерченными границами. Аналогичные полости наблюдаются также со стороны внутренней поверхности пробы 6. Граница между «язвой» и не прородированным металлом (табл. 6) характеризуется, прежде всего, резким падением содержания кислорода, плавным снижением — углерода и серы, а также нормализацией состава по железу и хромю.

В целом, трудно отделимые продукты коррозии представляют собой чередующиеся структурные слои с неравномерным химическим составом.

Таким образом, интенсивное корродирование развивается послойно в связи с наличием ярко выраженной структурной текстуры и носит характер язвенной и целевой коррозии, преимущественно вдоль дефектов структурной текстуры. При проникновении водорода в металл со стороны поверхности трубы перпендикулярно строчечной текстуре на поверхности металла образуются стойкие защитные пленки, обогащенные хромом. При развитии коррозионных процессов параллельно строчечной текстуре и поверхности трубы четких следов их формирования не обнаружено, хотя рыхлые и легко отслаивающиеся продукты коррозии покрывают всю поверхность.

Для рассмотренного процесса разрушения характерно последовательное (послойное) расширение и углубление исходного дефекта со стороны основного металла, в основном в направлении потока среды и, соответственно, наследование его формы даже на значительном удалении от сварного соединения. Несплошность в свою очередь может углубляться за счет развития трещин по границе сплавления. Соответственно, при выполнении тех-

нической диагностики целесообразно, в первую очередь, обращать внимание на зоны, прилегающие к сварным соединениям, особенно ремонтным.

Таким образом, основной причиной местного ускоренного разрушения печного змеевика явилась активизация коррозионно-эрозийных процессов в результате возникновения в зоне сварного соединения дефекта типа несплавления. Его наличие предопределило возможность не только поверхностно-послойного повреждения металла, но и развития разрушения со стороны дефекта, последовательно охватывающего лежащие ниже слои материала и распространяющегося значительно более интенсивно в направлении потока среды вдоль структурной текстуры металла.

Интенсивное корродирование в виде язвенной и целевой коррозии развивается послойно в связи с наличием ярко выраженной структурной текстуры, что указывает на существенную роль коррозионной анизотропии металла.

1. *Некоторые* результаты технической диагностики сосудов и трубопроводов в нефтехимической промышленности / В. С. Гиренко, М. Д. Рабкина, В. П. Дядин, А. В. Бернацкий, Е. А. Давыдов, В. В. Кузьмин // Техн. диагностика и неразруш. контроль. — 1998. — № 3. — С. 17–24.
2. *Коррозионная* стойкость оборудования химических производств / Ю. И. Арчаков, Б. М. Тесля, М. К. Старостина и др. // Сб. Нефтеперерабатывающая пром-ть. Справ. рук-во. — Л.: Химия, 1990. — 382 с.
3. *Серова Л. И., Шевку И. Г., Кристалл В. Г.* Влияние высокотемпературной эксплуатации на работоспособность печных змеевиков из аустенитных сталей типа X18H10T установок гидроочистки дизтоплива // Сб. Повышение эксплуатационной надежности нефтезаводского оборудования. — М.: — 1986. — С. 7–15.
4. *Ватник Л. Е., Марахова Г. К., Теплова Н. И.* Исследование структуры и свойств металла труб из стали 15X5M после длительной эксплуатации печных змеевиков камер конвекции установок каталитического риформинга // Там же. — С. 20–32.
5. *Рабкина М. Д., Маркашова Л. И.* О структурных превращениях в металле змеевиков печей каталитического риформирования углеводородов. // Техн. диагностика и неразруш. контроль. — 2002. — № 1. — С. 22–27.
6. *Белоглазов С. М.* Распределение в стали водорода, поглощенного при катодной обработке в кислоте и его влияние на микротвердость // Физика металлов и металлургия. — 1963. — 15, вып. 6. — С. 885–889.