

## ИССЛЕДОВАНИЕ СОПРОТИВЛЯЕМОСТИ ОТСЛАИВАНИЮ В БИМЕТАЛЛИЧЕСКОМ СОЕДИНЕНИИ НЕФТЕХИМИЧЕСКИХ РЕАКТОРОВ В СРЕДЕ ВОДОРОДА

Я. Л. ИВАНИЦКИЙ<sup>1</sup>, О. В. ГЕМБАРА<sup>1</sup>, Т. И. ТИТОВА<sup>2</sup>, Н. А. ШУЛЬГАН<sup>2</sup>,  
Н. М. ГВОЗДЮК<sup>1</sup>, С. А. БОЧАРОВ<sup>2</sup>, А. В. ВОРОНОВ<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Физико-механический институт им. Г. В. Карпенко НАН Украины, Львов;

<sup>2</sup> Научно-исследовательский центр ООО "ТК "ОМЗ-Ижора", С.-Петербург;

<sup>3</sup> ОАО "Ижорские заводы", С.-Петербург

Приведен пример численного моделирования перераспределения водорода в элементах конструкций с защитными наплавками вследствие нестационарных тепловых воздействий. Установлено, что теплосмены изменяют диффузию водорода в двухслойных элементах конструкций, создавая при этом неравновесные перенасыщения водородом локальных объемов зоны сплавления. Степень опасности при этом зависит от кинетики тепловых процессов. Экспериментально исследовано наводороживание стальных образцов с наплавленным антикоррозионным слоем, выполненным тремя способами. Наводороживание имитировало полный цикл работы реактора гидрокрекинга нефти. Результаты ультразвукового (УЗ), а также макро- и микроконтроля зоны сплавления свидетельствуют об отсутствии дефектов в биметаллическом соединении.

**Ключевые слова:** *двухслойные материалы, наводороживание, перенасыщение водородом, отслаивание.*

В современных сосудах для глубокой переработки нефти рабочая среда содержит до 85% водорода при высоких рабочем давлении и температуре, что увеличивает опасность не только водородной коррозии, но и отслаивания внутреннего антикоррозионного слоя от корпуса реактора. Поэтому одним из главных показателей качества применяемых в нефтепереработке и нефтехимии двухслойных материалов есть сопротивление отслаиванию антикоррозионного слоя в среде водорода.

Как известно, антикоррозионный слой внутренней поверхности нефтехимических реакторов отслаивается вследствие интенсивной диффузии водорода, содержащегося в среде реакторов. За время работы реактора водород от внутренней его стенки проникает к внешней, распределяясь по ее толщине пропорционально своей растворимости в металле наплавленного слоя с аустенитной структурой и в основном металле с перлитной структурой. Здесь могут возникать и внештатные ситуации, когда стационарный цикл наводороживания изменяется. Тогда внутреннее давление понижается, и стенка реактора охлаждается с определенной скоростью, вплоть до комнатной температуры. По мере снижения температуры в переходной зоне двухслойного материала накапливается значительное количество водорода из-за существенной разницы растворимостей между металлами основы и наплавки. Перенасыщение способно обеспечить водородную деградацию в металле и обусловить повреждения.

---

Контактная особа: О. В. ГЕМБАРА, e-mail: hembara@ipm.lviv.ua

Следовательно, во время количественного анализа водородной стойкости реактора гидрокрекинга нефти в первую очередь нужно исследовать накопление и перераспределение водорода в нем при высокотемпературном наводороживании и его охлаждении до температуры окружающей среды. Для этого необходим соответствующий метод, основанный на решении задачи тепло-массопереноса [1].

**Численный анализ перераспределения водорода в двухслойных материалах.** Для иллюстрации вышеизложенного приведем некоторые результаты расчетов перераспределения водорода в стенке корпуса реактора гидрокрекинга нефти во время его нагрева и работы в условиях контакта внутренней поверхности с водородом под давлением  $p = 17$  МПа и при температуре  $T_0 = 440^\circ\text{C}$ , а также в процессе остывания. Корпус представляет собой сосуд давления, стенка которого из перлитной стали  $2\frac{1}{4}\text{Cr}-1\text{Mo}-\text{V}$  толщиной  $x_\alpha = 190$  мм защищена изнутри наплавкой из аустенитной стали толщиной  $x_\gamma = 8$  мм. Считаем, что по толщине  $C_0(x)$  стенки распределение концентрации водорода определяется из стационарного решения уравнения диффузии [1]

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \text{div} \left\{ D \left[ \nabla C - \frac{C}{RT} \nabla_T (V_H \sigma) - \frac{C}{K_S} \nabla_T K_S + \frac{C Q_*}{RT^2} \nabla T \right] \right\} \quad (1)$$

при граничных условиях  $C(-x_\gamma) = C_e(T_0, p)$ ,  $C(x_\alpha) = 0$ , т. е.

$$C_0(x) = \begin{cases} C_e \frac{K_{S_\gamma} D_\gamma - K_{S_\alpha} D_\alpha x / x_\alpha}{D_\gamma K_{S_\gamma} + D_\alpha K_{S_\alpha} x_\gamma / x_\alpha}, & -x_\gamma \leq x \leq 0, \\ C_e \frac{D_\gamma K_{S_\gamma} (1 - x / x_\alpha)}{D_\gamma K_{S_\gamma} + D_\alpha K_{S_\alpha} x_\gamma / x_\alpha}, & 0 \leq x \leq x_\alpha, \end{cases} \quad (2)$$

где по закону Сиверта  $C_e = K_{S_\gamma}(T_0) \sqrt{p}$ ;  $K_{S_\alpha}, D_\alpha$  и  $K_{S_\gamma}, D_\gamma$  – коэффициенты растворимости и диффузии водорода в  $\alpha$ -железе основного металла и в  $\gamma$ -железе наплавки соответственно;  $x$  – координата по толщине стенки с началом на границе раздела материалов (из-за малой кривизны стенки задачу рассматриваем в одномерном приближении);  $R$  – универсальная газовая постоянная;  $T$  – температура;  $V_H$  – парциальный молярный объем водорода в металле;  $\sigma$  – гидростатическая компонента тензора напряжений;  $Q_*$  – теплота переноса.

Из-за скачкообразного изменения коэффициентов растворимости и диффузии на границе раздела слоев для обеспечения непрерывности потока водорода должно выполняться условие равновесия

$$C(-0, t) / K_{S_\gamma} = C(+0, t) / K_{S_\alpha}. \quad (3)$$

Прямые экспериментальные данные о константах растворимости и диффузии водорода для материалов основы и наплавки получены для температурном интервале от  $250^\circ\text{C}$  и выше. Но наибольший интерес вызывает поведение водорода в реакторе при температурах ниже  $250^\circ\text{C}$ . Поэтому экстраполировали от высокотемпературных значений [2–5]. В итоге получили:

для стали основы

$$K_{S_\alpha}(T) = \begin{cases} 78,4 \exp(-2980/T), & T \geq 573 \text{ К}, \\ 13,9 \exp(-1989/T), & T < 573 \text{ К}, \end{cases} \quad (4)$$

$$D_\alpha(T) = 2,06 \cdot 10^{-7} \exp(-2410/T) / [1 + 0,55 \cdot 10^{-4} \exp(3480/T)]; \quad (5)$$

для стали наплавки

$$K_{s_\gamma}(T) = 46,8 \cdot 10^{-6} \exp(-980/T), \quad (6)$$

$$D_\gamma(T) = 1,33 \cdot 10^{-6} \exp(-6610/T) / [1 + 3,62 \cdot 10^{-4} \cdot \exp(280/T)]. \quad (7)$$

Здесь величины  $K_S$  заданы в ppm/ $\sqrt{\text{МПа}}$ ; а  $D$  – в  $\text{m}^2/\text{s}$ .

Необходимо из решения задачи диффузии (1), (2) определить изменение концентрации  $C(x, t)$  в стенке реактора в процессе работы и после его остывания с постоянной скоростью  $\dot{T}$  до температуры  $T_1 = 17^\circ\text{C}$  при отсутствии контакта с водородом, т. е. при граничных условиях  $C(-x_\gamma, t) = C(x_\alpha, t) = 0$ . Распределение температуры по сечению полагаем однородным.

Задачу решали численно методом конечных элементов на основе процедуры Галеркина [6]. Для интегрирования по времени избрана одношаговая схема первого порядка с коррекцией шага [7]. Исследуемую область неравномерно разбили на линейные конечные элементы со сгущениями сетки в местах ожидаемых высоких градиентов концентрации.

В результате численного эксперимента установили (рис. 1 и 2), что нестационарное температурное поле обуславливает в стенке корпуса реактора пиковые концентрации, в несколько раз превышающие равновесные значения для наводороживания при высоких температуре и давлении. Причем с увеличением скорости охлаждения возрастают пики перенасыщения водородом металла конструкции и активизируется их образование. Поскольку зоны перенасыщения неравновесные и протекает процесс дегазации стенки, то эти пики после определенного времени (в данном случае после нескольких десятков тысяч часов) сглаживаются.

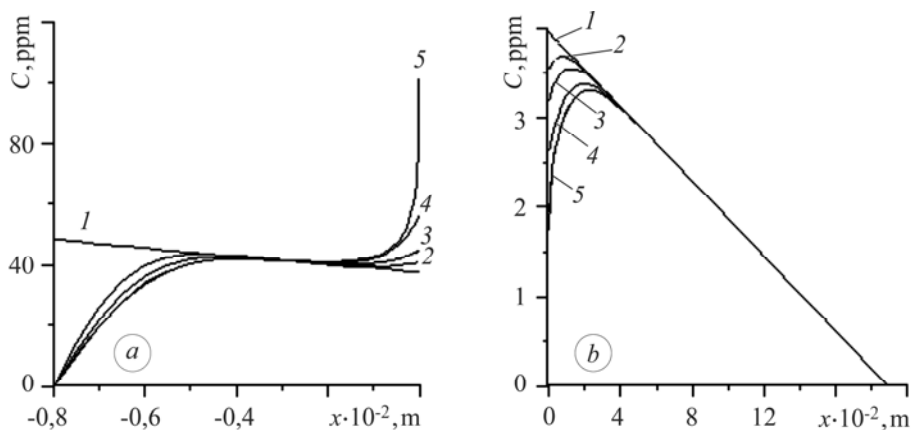


Рис. 1. Распределение концентрации водорода в металле наплавки (а) и основном металле (б) при скорости охлаждения  $18^\circ\text{C/h}$ : 1 –  $t = 0$ ; 2 – 10 h; 3 – 20; 4 – 40; 5 – 80 h.

Fig. 1. Distribution of hydrogen concentration in overlaying metal (a) and base metal (b) at cooling rate  $18^\circ\text{C/h}$ : 1 –  $t = 0$ ; 2 – 10 h; 3 – 20; 4 – 40; 5 – 80 h.

Продолжительность существования локального сверхравновесного перенасыщения металла весьма значительна. Таким образом, в металле реактора скрыто могут развиваться нежелательные водородные повреждения.

Металл склонен к водородной деструкции тогда, когда в локальной зоне такого максимального перенасыщения есть микрополость радиуса  $a$ , в которую будет диффундировать водород, создавая давление (рис. 3) [1]

$$P^2(t) = 41,2 \cdot 10^5 \frac{RT}{a} \int_0^t \left[ -D_\gamma(t) \frac{\partial C_\gamma(x,t)}{\partial x} \Big|_{x=0} + D_\alpha(t) \frac{\partial C_\alpha(x,t)}{\partial x} \Big|_{x=0} \right] dt. \quad (8)$$

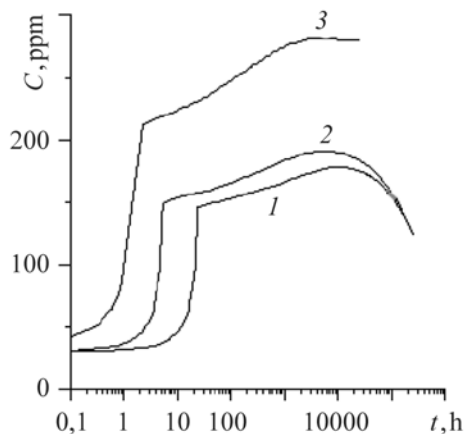


Рис. 2. Fig. 2.

Рис. 2. Кинетика развития пика водородного перенасыщения в окрестности зоны сплавления в биметаллической стенке реактора при различных скоростях охлаждения: 1 – при 18°C/h; 2 – 80; 3 – 300.

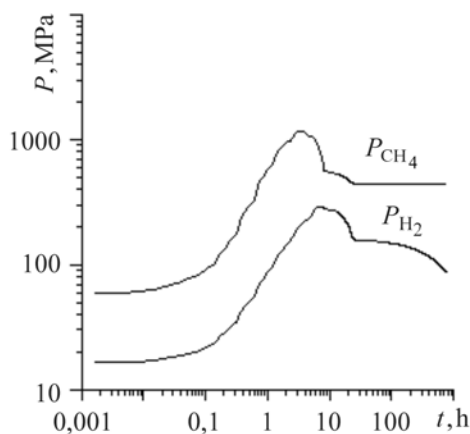


Рис. 3. Fig. 3.

Рис. 3. Расчетное изменение во времени давления водорода и метана в трещине.

Fig. 3. Calculated temporal variation of hydrogen and methane pressure in a crack.

Металлографический анализ показал [8], что наплавка отслаивается вдоль границ зерен аустенитного нержавеющей металла возле границы раздела с выраженной карбидной грядой, обусловленной диффузией углерода в аустенитный наплавленный металл из основного перлитного металла во время термической сварки и послесварочной термической обработки. При высоких температурах и давлении водород взаимодействует с углеродом карбидов, образуя метан. Молекула метана слишком большая для удерживания в металлической решетке, поэтому предполагают, что его образование возможно лишь в микропорах на границах зерен. Заполняя так микропоры, метан создает значительно большее внутреннее давление, чем водород [9]. На определенной стадии, в результате объединения пор, возникает микротрещина. При циклическом изменении температуры (термоциклировании) повреждения могут развиваться до недопустимых размеров, что приводит к отслоению наплавки от основного металла. Причем процесс накопления повреждений протекает скрыто без приложения внешней нагрузки при условиях, далеких от экстремальных. Поэтому возникла необходимость экспериментальной оценки сопротивляемости к отслоению биметаллических соединений, используемых для изготовления корпусов реакторов гидрокрекинга нефти.

**Экспериментальное исследование стойкости наплавленного металла к отслоению.** При изготовлении современных реакторов гидрокрекинга нефтепродуктов в качестве основного конструкционного материала применяли

новую и перспективную сталь  $2\frac{1}{4}\text{Cr}-1\text{Mo}-\text{V}$  с антикоррозионным слоем, нанесенным тремя способами наплавки: однослойной электрошлаковой, ручной двухслойной и автоматической двухслойной. Наплавленные сварные соединения подвергают различным видам испытаний, в т. ч. испытаниям на сопротивляемость отслаиванию антикоррозионного слоя в среде водорода.

Для экспериментов изготовили двухслойные образцы, где в качестве основного металла использовали сталь  $2\frac{1}{4}\text{Cr}-1\text{Mo}-\text{V}$  марки SA336M F22V. Наплавливали тремя вышеописанными способами (образцы I, II и III партий соответственно), с помощью материалов типа 347 (однослойная электрошлаковая наплавка) и типа 309L + 347 (первый и второй слой – ручная и автоматическая двухслойная).

Образцы изготавливали в соответствии со стандартом ASTM G146-01: боковые поверхности в виде цилиндров диаметром 73 mm и высотой 44 mm с толщиной наплавки ~6 mm (однослойная электрошлаковая) и ~10 mm (ручная и автоматическая) обваривали аустенитными электродами. Затем их отпускали при 650...660°C в течение 4 h 45 min. Контрольный химический состав основного и наплавленного металлов полностью соответствует заданным требованиям. Перед испытаниями в водороде образцы окончательно отпускали при 700...715°C в течение 7 h 25 min.

Для исследований отобрали по три образца из каждой партии. Наводороживали в специальной камере (рис. 4) с возможностью контроля и регистрации рабочих параметров в соответствии с требованиями стандарта ASTM G146-01 и жесткими условиями эксплуатации реактора гидрокрекинга: скорость нагрева 80...100°C/h, температура выдержки 440...445°C, давление водорода 17,45...17,75 МПа, время выдержки  $48 \pm 1$  h, скорость охлаждения (от испытательной температуры до 200°C) 300...320°C/h. Одновременно в камере выдерживали по три однотипных образца.



Рис. 4. Камера и установка для наводороживания образцов.

Fig. 4. A chamber and equipment for specimens hydrogenation.

После цикла камеру с образцами извлекали из нагревательной печи и охлаждали на воздухе, поддерживая скорость охлаждения 300...320°C/h (до 200°C) (рис. 5). Время выдержки образцов после испытания при  $T = 24 \pm 2,5^\circ\text{C}$  перед УЗ-контролем – не менее семи суток.

УЗ-контроль осуществляли до и после наводороживания и выдержки образцов. Степень отслоения наплавки согласно стандарту ASTM G146-01 не должна превышать 5% площади образца.

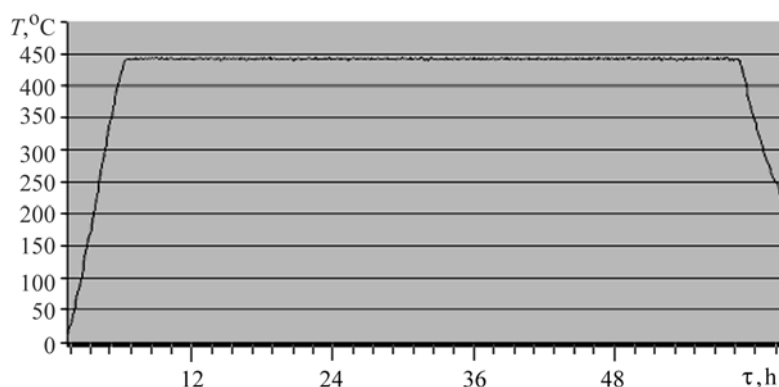


Рис. 5. Контроль температуры при наводороживании образцов.

Fig. 5. Control of the temperature under specimen hydrogenation.

Так как на наводороженных образцах после УЗ-контроля не выявлено каких-либо нарушений связей в зоне сплавления наплавленного слоя с основным металлом, их разрезали по центру и изготавливали макрошлифы. Во время макроконтроля зоны сплавления антикоррозионного слоя с основным металлом дефектов не обнаружено (рис. 6).

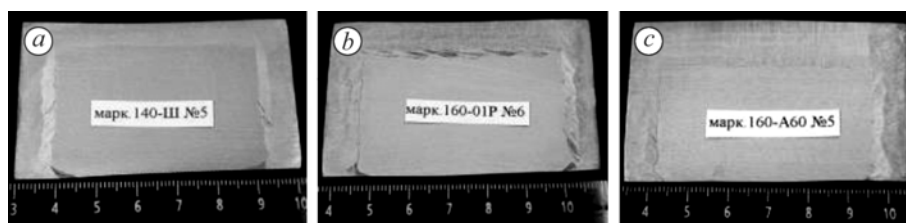


Рис. 6. Макроструктура образцов разных партий наплавки:  
*a* – I партия; *b* – II партия; *c* – III партия.

Fig. 6. Microstructure of specimens of different overlaying batches:  
*a* – batch 1; *b* – batch 2; *c* – batch 3.

Согласно стандарту ASTM G 146-01 исследовали зоны сплавления до и после травления при 200-кратном увеличении. Отслоений или других дефектов не обнаружено, зона сплавления типичная для соединения перлитного основного металла с аустенитной наплавкой (рис. 7).

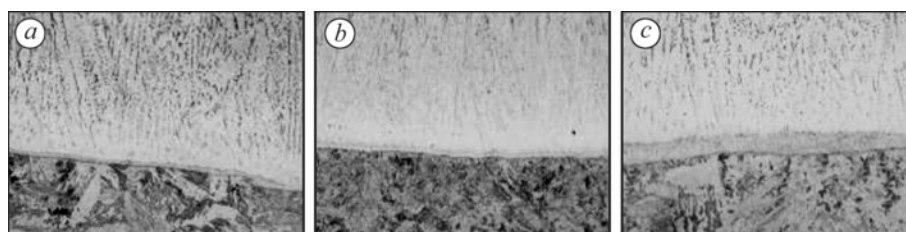


Рис. 7. Зона сплавления образцов разных партий после травления в реактиве Марбле при увеличении в 200 раз: *a* – I партия; *b* – II; *c* – III.

Fig. 7. Melting zone of specimens of different batches after etching in Marble reactive, magnification  $\times 200$ : *a* – batch 1; *b* – batch 2; *c* – batch 3.

## ВЫВОДЫ

Получены аналитические зависимости для описания распределения водорода в биметаллическом соединении. Показано, что максимальная его концентрация в зоне сплавления в несколько раз превышает таковую при равновесном состоянии. Экспериментально установлена высокая сопротивляемость отслаиванию в газообразном водороде аустенитных антикоррозионных покрытий, выполненных на перлитной стали  $2\frac{1}{4}\text{Cr}-1\text{Mo}-\text{V}$  методами однослойной электрошлаковой, двухслойной ручной и автоматической наплавки. Условия и результаты испытаний соответствуют требованиям стандарта ASTM G146-01 к биметаллическим соединениям и жестким условиям эксплуатации реакторов гидрокрекинга нефти.

*РЕЗЮМЕ.* Наведено приклад чисельного моделювання перерозподілу водню в елементах конструкцій із захисними наплавками внаслідок нестационарних теплових впливів. Встановлено, що тепломіни впливають на дифузію водню в біметалічних елементах конструкцій, створюючи нерівноважні перенасичення воднем локальних об'ємів зони сплавлення. Надійність наплавки тут залежить, зокрема, від кінетики теплових процесів. Експериментально досліджено наводнювання металевих зразків з антикорозійним шаром, наплавленим трьома способами. Наводнювання імітувало повний цикл роботи реактора гідрокрекінгу нафти. Результати УЗ, а також макро- і мікроконтролю зони сплавлення свідчать про відсутність дефектів у біметалічному з'єднанні.

*SUMMARY.* An example of numerical modelling of hydrogen redistribution in structural elements with protection overlays caused by non-stationary heat effect has been presented. It has been found that temperature transition has an influence on the hydrogen diffusion process in bimetal elements of structures, forming in this case, non-equilibrium hydrogen oversaturation of local volumes of the melting zone. A reliability of overlayer in this case depends, in particular, on heat processes kinetics. Experimental investigations of hydrogenation of steel specimens with corrosion-resistant layer welded by three types of surfacing were conducted. Hydrogenation simulated a whole cycle of the oil hydrocracking reactor work. Ultrasonic test results as well as macro-and micro checking of the melting zone showed the absence of defects in a bimetal joint.

1. Андрейків О. С., Гембара О. В. Механіка руйнування та довговічність металічних матеріалів у водневмісних середовищах. – К.: Наук. думка, 2008. – 344 с.
2. Hydrogen induced disbonding of stainless steel overlay weld / K. Ohniski, R. Chiba, Y. Watanabe et al. // Pressure Vessels Research Committee Meeting. New York, September 1980. – New York, 1980. – P. 1–38.
3. Hydrogen attack in austenitic stainless weld overlay / T. Imanaka, J. Shimomura, S. Nakano, K. Yasuda // Kawasaki steel Techn. Rep. – 1985. – № 13. – P. 109–119.
4. Matsuda F., Nakagawa H., and Tsuruta S. Proposal of hydrogen blistering mechanism associated with disbonding between 2.25Cr-1Mo steel and type 309 overlaid metal // Trans. JWRI. – 1986. – 15, № 2. – P. 207–208.
5. Effects of strip overlay welding conditions on resistance to hydrogen-induced disbonding / K. Ohniski, A. Fuji, R. Chiba et al. // Quartely J. Japan Weld Soc. – 1983. – 1, № 3. – P. 75–82.
6. Зенкевич О., Морган К. Конечные элементы и аппроксимации. – М.: Мир, 1986. – 318 с.
7. A unified set of single step algorithms. Part 1: General formulation and applications / O. C. Zienkiewicz, W. L. Wood, N. W. Hine, R. L. Taylor // Int. J. Numer. Meth. Eng. – 1984. – 20, № 3. – P. 1529–1552.
8. Повышение стойкости нержавеющей металла, наплавленного на сталь 10Х2ГНМА, против отслоения при эксплуатации в среде водорода // В. К. Каленский, Е. Ю. Николенко, А. Н. Козин и др. // Автомат. сварка. – 1990. – № 12. – С. 27–33.
9. Andreykiv O., Gembara O., and Skalsky V. Fracture of bimetallic structural elements under hydrogen – temperature interaction // 14<sup>th</sup> European Conf. on Fracture ECF-14 “Mechanics Beyond 2000”, 8–13 September 2002, Cracow, Poland. – Cracow, 2002. – 1. – P. 73–80.

Получено 14.07.2009