

На правах рукописи

Вологжанина Светлана Антониновна

**ОЦЕНКА РЕСУРСА И ОБОБЩЕНИЕ ВЛИЯНИЯ
ПРОЦЕССОВ ДЛИТЕЛЬНОЙ ЭКСПЛУАТАЦИИ
НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА
ХЛАДОСТОЙКИХ СТАЛЕЙ**

Специальность – 05.02.01. Материаловедение (машиностроение)

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
доктора технических наук

Санкт-Петербург
2004

Работа выполнена в ГОУ ВПО «Санкт-Петербургский государственный университет низкотемпературных и пищевых технологий».

Научный консультант доктор технических наук
 профессор, Солнцев Ю.П.

Официальные оппоненты академик РАН
 доктор технических наук
 профессор Банных О.А.

 доктор технических наук
 профессор Малышевский В.А.

 доктор технических наук
 профессор Шахназаров Ю.В.

Ведущая организация ОАО «Ижорские заводы»

Защита состоится «21» декабря 2004 г в 14 часов на заседании диссертационного Совета Д 212.229.19 при ГОУ ВПО «Санкт-Петербургский государственный политехнический университет» по адресу 195251, Санкт-Петербург, ул. Политехническая, д.29.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ГОУ ВПО «Санкт-Петербургский государственный политехнический университет».

Автореферат разослан «_____» _____ 2004 г.

Ученый секретарь
Диссертационного Совета Д 212.229.19
Доктор технических наук, профессор

Востров В.Н.

Актуальность работы. Проблема продления ресурса криосистем является одной из наиболее острых задач низкотемпературного металловедения и к настоящему времени охватывает целый ряд отраслей оборонной и гражданской направленности. Это и ракетные космические стартовые системы, криоэнергетика, прецизионная техника и техника физики высоких энергий, системы по очистке и сжижению газов. В гражданских отраслях именно системы очистки и сжижения газов являются наиболее крупными и дорогостоящими технологическими объектами, замена которых потребовала бы многомиллионных капиталовложений. Проблема промышленной безопасности, охрана труда и снижение аварийности и травмоопасности производства особо остро встала в последнее десятилетие. Это связано с резким старением парка оборудования, отсутствием его плановых реноваций, повторным введением отдельных агрегатов и производств в целом в эксплуатацию после длительных – иногда многолетних простоев. Это потребовало разработки принципиально новых подходов к вопросам контроля металла оборудования, переосмысления широко известных классических работ по вопросам металловедения углеродистых и легированных сталей с учетом особенностей их эксплуатации в 90-е годы 20- века и в настоящее время, позволяющих повысить надежность низкотемпературного оборудования. Особое внимание вопросам надежности, безопасной эксплуатации и долговечности низкотемпературных систем начали уделять во второй половине 90-х годов XX века, что вызвано их старением и исчерпанием срока службы и принятием Федерального закона от 20.06.1997 г. «О промышленной безопасности опасных производственных объектов», резко ужесточившего требования к эксплуатации такого оборудования. Учитывая возросший уровень требований к оценке работоспособности оборудования, особенно за пределами его расчетного срока службы, и отсутствие технических и финансовых возможностей у отечественных предприятий по его замене, Международной Академией холода (МАХ) была разработана комплексная программа исследований, направленных на создание новых методов оценки надежности и долговечности оборудования низкотемпературной техники и техники, эксплуатируемой в условиях климатического холода, создание метода продления индивидуального ресурса криосистем.

Цель работы – оценка влияния длительной эксплуатации на превращения, физико-механические свойства, коррозионную стойкость сталей низкотемпературного оборудования и использование полученных результатов исследований при уточнении остаточного ресурса оборудования, отработавшего расчетный срок службы.

В работе были поставлены и решены следующие задачи:

1. Исследование фактического состояния металла вырезок из различных групп низкотемпературного оборудования (сосудов, колонн, трубопроводов, фильтров) и определение свойств хладостойких сталей после длительной низ-

котемпературной и термоциклической эксплуатации, установление причин, приводящих к снижению запасов пластичности и вязкости материала.

2. Выявление эксплуатационных факторов, влияющих на снижение надежности и срока службы основного и вспомогательного оборудования низкотемпературной техники.

3. Определение температурно-временных областей возникновения и развития зернограничных сегрегаций примесных элементов в границах зерен сталей низкотемпературного оборудования, оценка влияния зернограничных сегрегаций примесных элементов на механические свойства, переходную температуру хрупкости, малоцикловую усталость и коррозионную стойкость хладостойких сталей.

4. Использование результатов исследования опытных образцов и образцов из вырезок для разработки рекомендаций по повышению надежности и безопасности работы оборудования с учетом всех изменений, произошедших в оборудовании за время службы, и переходу от среднестатистической (среднепарковой) оценки запасов оборудования к созданию индивидуальных методов диагностики ресурса материалов низкотемпературной техники, выполнению на индивидуальной базе данных прочностных расчетов и выдаче рекомендаций по эксплуатации.

Научная новизна работы состоит в следующем:

– определены основные факторы риска, ответственные за снижение надежности и долговечности оборудования низкотемпературной техники;

– установлено, что кратковременные технологические разогревы (достигающие в сумме за период эксплуатации от 100 до 1000 ч) могут приводить к развитию зернограничных сегрегаций примесных атомов в материалах низкотемпературного оборудования, приводя к охрупчиванию материала при эксплуатации в области низких температур;

– уточнены температурно-временные области максимального развития зернограничных сегрегаций атомов фосфора, азота, серы, марганца, кремния и цветных металлов на границах зерен углеродистых и ряда легированных сталей;

– показано, что эксплуатация основного низкотемпературного оборудования в диапазоне температур 1000–4,2 К может приводить к возникновению коррозионных трещин по механизму межкристаллитной коррозии (МКК), а при температурах от 293 до 4,2 К – по механизму коррозионного растрескивания (КР);

– определены температурно-временные параметры технологических разогревов оборудования, не приводящие к возникновению склонности к МКК и развитию зернограничных сегрегаций примесных атомов в материалах низкотемпературного оборудования;

– уточнена взаимосвязь структуры, параметров эксплуатации, химического и фазового состава материала основного низкотемпературного оборудования с ее

магнитной проницаемостью;

– определена возможность применения полученных результатов при разработке рекомендаций по оценке фактического состояния и продления срока службы материалов основного и вспомогательного низкотемпературного оборудования, отработавшего расчетный срок службы в 100 тыс. ч;

Практическая значимость работы:

– выявлены основные факторы риска, снижающие надежность и долговечность низкотемпературного оборудования, отработавшего расчетный ресурс в 100 тыс. ч. Это позволит более обосновано назначать режимы термической обработки сталей и рассчитывать температурные режимы эксплуатации и технологических разогревов низкотемпературного оборудования;

– рекомендованы мероприятия, позволяющие повысить ресурс безопасной эксплуатации низкотемпературного оборудования, в зависимости от температурных условий эксплуатации: для вспомогательного оборудования, эксплуатируемого при температурах климатического холода, предложено применять низкоуглеродистые стали, микролегированные ванадием, ниобием или титаном и модифицированные РЗМ и силикокальцием; для основного низкотемпературного оборудования, эксплуатируемого по режиму 293–77 К, рекомендовано использование метастабильных аустенитных сталей;

– уточнена и дополнена методика для проведения неразрушающего контроля металла оборудования основных технологических линий получения и очистки жидких криопродуктов на предмет обнаружения зон потенциально склонных или поврежденных коррозией;

– разработана метастабильная аустенитная сталь 06X15N9Г8АФ (патент № 2173351);

– разработан способ диагностики и контроля качества материала трубопроводов (патент № 2193771).

Апробация работы: Материалы, составляющие основное содержание работы, докладывались и обсуждались на более, чем 20 международных и всероссийских конференциях и семинарах, в том числе: XIV Петербургских чтениях по проблемам прочности секции прочности и пластичности материалов им. Н.Н. Давиденкова Дома ученых Санкт-Петербурга, СПб, 2003 г.; международных научно-технических конференциях «Актуальные проблемы прочности материалов и конструкций при низких и криогенных температурах». СПб, 1995, 1997, 1998, 2000, 2002 гг; международном научно-техническом семинаре «Механические свойства и разрушение сталей при низких температурах», СПб, 1996 г; международных научно-технических конференциях «Прочность материалов и конструкций при низких температурах». СПб, 1998, 1999, 2000, 2001, 2002 гг; российской «Новые материалы и технологии», Москва, 1997 г; Первой уральской школе-семинаре металловедов – молодых ученых, Екатеринбург, 1999 г; научно-практических информационно-консультационных семинарах

«Материаловедение, пластическая и термическая обработка металлов», СПб, 1999, 2000 гг; научно-технической конференции «Материаловедение и технология обработки металлов», СПб, 2000 г; международных научно-технических конференциях «Проблемы ресурса и безопасной эксплуатации материалов», СПб, 2003, 2004 гг; международной научно-технической конференции «Низкотемпературные и пищевые технологии в XXI веке», СПб, 2003 г; международной научно-технической конференции «Современные металлические материалы и технологии и их использование в технике», СПб, 2004 г; научно-техническом семинаре «Неразрушающий контроль при производстве и эксплуатации объектов космической отрасли» в рамках международной выставки «Дефектоскопия 2004», СПб, 2004 г.

Публикации: По теме диссертации опубликовано 38 работ, библиографический список которых приведен в конце реферата.

Объем и структура работы: диссертация состоит из введения, семи глав, заключения и основных выводов. Основное содержание работы и выводы изложены на 289 страницах машинописного текста. Диссертация содержит 105 рисунков и 66 таблиц. Список литературы включает 338 наименований.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы, исходя из проблем ресурса низкотемпературной техники и оборудования, нормативов продления срока службы такого оборудования за пределы расчетного, показана научная новизна результатов работы и их практическая значимость.

В первой главе приведены сведения по анализу состояния существующих и развитию новых подходов к проблеме оценки остаточного ресурса машин и аппаратов низкотемпературной техники. Из анализа литературных источников было установлено, что к настоящему времени около 70 % эксплуатируемого с применением низкотемпературных технологий оборудования или исчерпали расчетный срок службы, или близки к нему. Так как подобное оборудование подпадает под действие Федерального закона «О промышленной безопасности опасных производственных объектов», других законодательных и нормативных актов Правительства РФ, ГГТН РФ, то для продления срока его эксплуатации за пределы расчетного необходимо применение ряда нормативных процедур, в частности, предусмотренных ПБ 10-115-96 «Правилами по устройству и безопасной эксплуатации сосудов, работающих под давлением»; РД 03-484-02 «Положением о порядке продления срока безопасной эксплуатации технических устройств и сооружений на опасных производственных объектах», других нормативно-технических актов. В ходе работы был проведен анализ всех основных нормативных документов, посвященных продлению срока службы оборудования опасных производственных объектов в РФ и за рубежом. Показано, что в данной документации, подробно описывающей все процедуры

цедуры контроля, наиболее слабым местом являются вопросы, посвященные эксплуатационным изменениям структуры и свойств материалов. Это, в частности, касается оборудования низкотемпературной техники, особенности конструкции которого – наличие сложных вакуумных изоляционных систем и т.п., практически исключают возможность проведения предусмотренных регламентом прямых механических испытаний металла оборудования на образцах вырезках.

Применяемые в этом случае технологии оценки ресурса основаны на косвенных методах пересчета свойств металла от исходного состояния к конечному. Это выполняется путем введения специальных понижающих коэффициентов, что приводит к неполной реализации ресурса оборудования, или наоборот, учитывая температурный цикл эксплуатации, основываются на гипотезе о неизменности свойств металла в ходе длительной эксплуатации. Такие подходы допустимы для оборудования, которое в ходе эксплуатации не подвергается технологическим или ремонтным разогревам. Однако, в том случае, когда такие разогревы происходят, корректность применения этих методов понижается. Об этом говорят материалы публикаций, описывающие выявленные в низкотемпературных системах дефекты – коррозионные повреждения, трещины, возникающие по механизму задержанного разрушения и т.п. В ходе литературного обзора не удалось обнаружить единой – общепринятой модели, описывающей влияние длительной низкотемпературной эксплуатации на механические свойства хладостойких сталей.

В качестве объекта исследования в работе рассматривалось низкотемпературное оборудование. В процессе его эксплуатации, а также в технологическом цикле возможны различные уровни температур: климатический холод – до 233 К, до 77; ниже 77 К до 4,2 К. При технологических разогревах, связанных с процессами регенерации систем катализа и очистки, либо ремонтными работами, возможен разогрев материала оборудования до 1000 К. Кроме того, в процессе эксплуатации материал оборудования подвергается всему спектру воздействий эксплуатационных факторов риска: термоциклическим нагрузкам; локальным пластическим деформациям; релаксации остаточных напряжений и короблению конструкций после проведения ремонтных работ; воздействию коррозионных сред. Для изготовления оборудования вспомогательных производств используются качественные углеродистые стали 10 и 20. Для основного оборудования с температурой эксплуатации ниже 233 К до 4,2 К – чаще всего используют аустенитные стали типа 12X18Н10Т и 12X18Н12Т.

Материалы и методика исследований. Дано обоснование выбора материалов для исследования, описаны технологии и режимы их выплавки, термической и термомеханической обработки, технологии изготовления образцов для механических, усталостных и коррозионных испытаний, методики и инструментальные особенности испытаний образцов. В работе исследовались не-

сколько групп материалов, исходя из принятых температурных режимов эксплуатации: углеродистые качественные стали 10 и 20, используемые для изготовления вспомогательного оборудования; метастабильные Cr-Ni-Mn аустенитные стали, сталь 12X18H12T, используемые для основного оборудования низкотемпературной техники. Были использованы как стали промышленной выплавки, в частности материалы оборудования после длительной эксплуатации, так и опытные плавки, которые были выплавлены на ОАО «Ижорские заводы» в открытой высокочастотной индукционной печи с основной футеровкой. Всего было изготовлено более 40 плавок углеродистых и легированных сталей. Для получения различных по химическому составу материалов был применен метод отдельного легирования, когда при разливке стали в изложницы базовая плавка дошихтовывалась легирующими элементами до заданного уровня. Кроме того, для оценки роли зернограницных сегрегаций в формировании свойств Fe-C сплавов на кафедре черных металлов СПбГПУ были выплавлены 4 модельных плавки, содержащих 0,05, 0,10 и 0,20 % углерода и минимальное содержание примесных элементов, что было достигнуто применением особо чистых шихтовых материалов. Определение химических составов опытных плавок осуществляли как стандартными методами аналитической химии, так и на квантометре фирмы «Philips». Содержание азота в плавках определяли «мокрым» методом на ОАО «Обуховский завод». Проверку полученных результатов проводили методом вакуум-плавки на ОАО «Ижорские заводы». Металлографический анализ был выполнен на микроскопах ММР-2Р и «Neophot-21» при увеличениях от 100 до 650 крат. При тонких исследованиях микроструктуры – при увеличениях до 10000 крат был применен электронный микроскоп JEV-200А с ускоряющим напряжением 200 кВ. Топография изломов образцов изучалась на растворяющем электронном микроскопе JSM-35 с ускоряющим напряжением в 60 кВ и разрешающей способностью до 100 Å. Рентгеноструктурный анализ выполнялся на универсальном дифрактометре ДРОН-3. При химическом анализе поверхностей разрушения образцов использовали метод Оже-спектроскопии и метод эмиссионного спектрального микроанализа (ЭСМА). Исследования методом Оже-спектроскопии (ESCA/AES) были выполнены на установке PHS-548. Для построения концентрационных кривых распределения элементов в слоях свыше 1000 Å использовали метод электроразрядного поэлементного микроанализа, проводимого с помощью взрывного катодного распыления на установке УЭМ-1.

Во второй главе представлены данные по влиянию условий эксплуатации на материалы оборудования климатического холода, приведены результаты исследований процессов образования и развития зернограницных сегрегаций в низкоуглеродистых (0,05–0,20 % масс. углерода) Fe-C сплавах и анализ влияния сегрегационных процессов на механические свойства, усталостную прочность и коррозионную стойкость этих материалов. В процессе плавки часть

сплавов разливалась в кипящем состоянии, часть подвергалась раскислению кремнием, марганцем или алюминием. Это позволило оценить роль элементов-раскислителей на формирование зернограницных сегрегаций примесных атомов в границах зерен Fe-C сплавов и физико-механические свойства углеродистых сталей. Исследования проводили на образцах, которые были подвергнуты изотермическим выдержкам в диапазоне температур 473–1273 К. Время выдержек изменялось от 0,1 до 1000 ч и выбиралось с учетом возможных фактических разогревов металла оборудования низкотемпературной техники. За минимальную продолжительность выдержки принималось время, необходимое для проведения ремонтной сварочной операции, за максимальную – суммарный срок высокотемпературных технологических разогревов за срок службы систем очистки и сжижения газов, в частности, гелия. Это позволило оценить роль температуры и продолжительности нагрева в перераспределении углерода и примесных элементов в границы зерен Fe-C сплавов, проследить кинетику процесса образования, развития и рассасывания зернограницных сегрегаций примесных атомов в ходе длительных высокотемпературных обработок материалов низкотемпературной техники. Изучено распределение примесных элементов в границах наследственных (аустенитных) и действительных (ферритных) зерен (рис. 1).

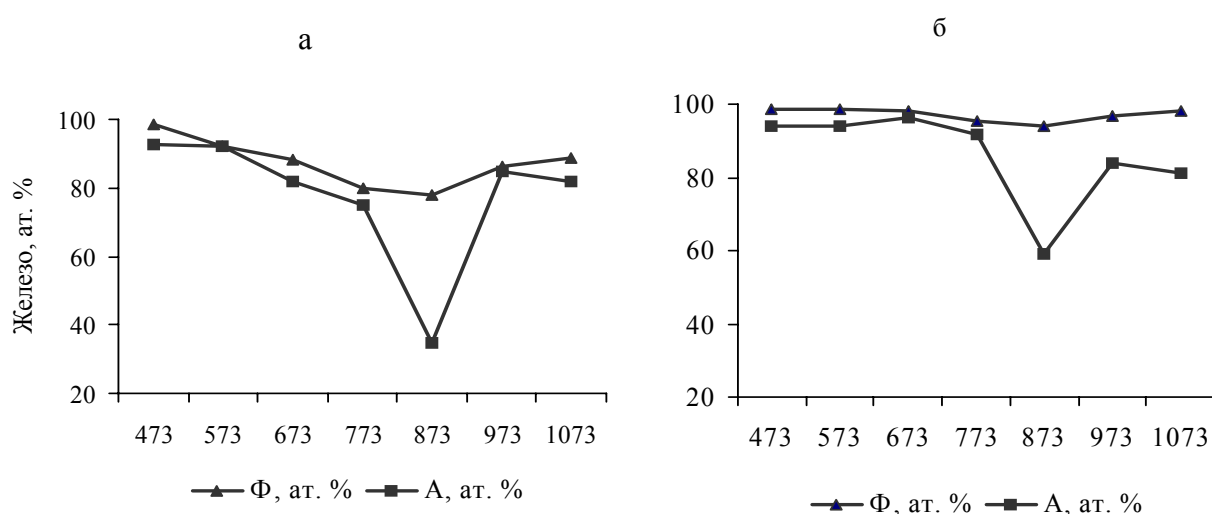


Рис. 1. Концентрация атомов железа в границах ферритных (Ф) и аустенитных (А) зерен Fe-C сплавов после изотермических выдержек при 473–1073 К:
а – плавка 1; б – плавка 2

Показано, что высокотемпературные разогревы материала вызывают обогащение границ зерен сталей атомами примесных элементов, образующих зернограницные сегрегации. Установлено, что перераспределение атомов примесных элементов из тела в границы зерен оказывает влияние на весь комплекс физико-химических и механических свойств Fe-C сплавов (рис. 2, 3, табл. 1).

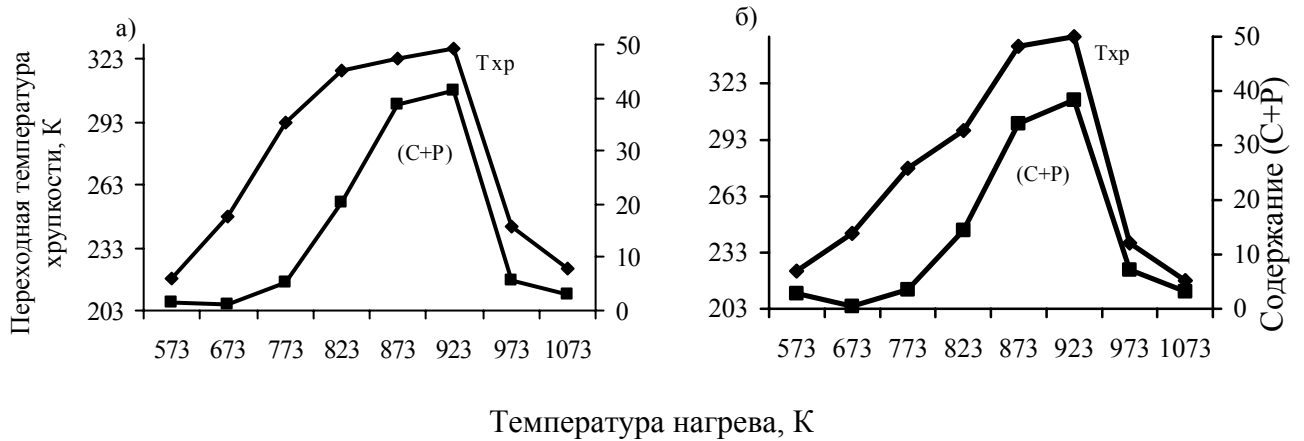


Рис. 2. Влияние температуры изотермической выдержки и зернограничной сегрегации атомов Р и С на переходную температуру хрупкости: а, в, д – плавка 3, б, г – плавка 4

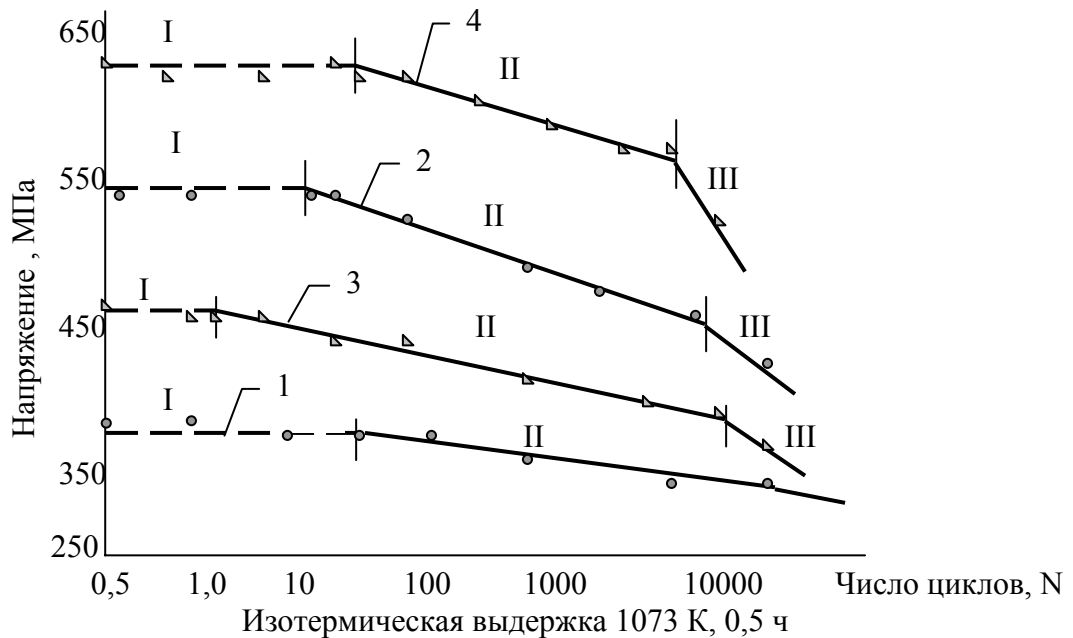


Рис. 3. Кривые малоциклового усталости Fe-C сплавов
1, 3 – при 293 К; 2, 4 – при 77 К; 1, 2 – плавка 2; 3, 4 – плавка 4

Таблица 1. Влияние температуры изотермической выдержки на глубину проникновения коррозионного дефекта

Плавка		Глубина проникновения коррозионного дефекта мкм/ч после изотермической выдержки, К							
		–	473	573	673	773	873	973	1073
1	Глубина	14,2	167,2	248,6	371,2	415,2	377,6	288,4	315,3
	Σ сегр.*	–	7,26	8,02	18,28	22,96	51,96	16,31	26,09
2	Глубина	118,6	131,2	151,2	150,8	162,8	297,3	186,5	180,1
	Σ сегр.*	–	3,66	4,32	3,71	5,50	30,21	8,02	7,35
4	Глубина	124,1	181,2	177,3	160,8	183,4	321,2	248,4	181,2
	Σ сегр.*	–	4,45	4,38	2,70	4,42	34,33	7,28	3,98

Σ сегр.* – суммарное содержание примесных атомов в границах аустенитных зерен плавки (% ат.)

Для каждого из примесных элементов установлен свой температурный интервал максимального содержания в границе зерна. Наибольшее снижение надежности и работоспособности Fe-C сплавов обнаруживается после изотермических выдержек, соответствующих максимальному развитию зернограничных сегрегаций фосфора, который следует считать наиболее опасной из сегрегирующих в границы зерен примесей.

В третьей главе изучена возможность распространения результатов исследований образования и развития зернограничных сегрегаций примесных атомов в Fe-C сплавах на углеродистые стали промышленного производства. Проведен анализ достоверности полученного с их помощью прогноза изменений комплекса физико-механических свойств углеродистых сталей после длительных высокотемпературных нагревов. С этой целью были проанализированы вырезки металла из вспомогательного оборудования энерготехнологического назначения (табл. 2). Были исследованы вырезки сталей 10 и 20 из 4-х паропроводов, эксплуатировавшихся в течение 130–249 тыс. ч при температурах 470–640 К и 4-х сосудов, работавших под давлением в течение 214–243 тыс.ч при 518–743 К. Оборудование было установлено на открытом воздухе в тех регионах страны, где средняя температура самой холодной пятидневки в году была ниже 233 К(–40 °С). Была показана идентичность диффузионных процессов, подтверждена неизменность кинетики и температурно-временных диапазонов образования и развития зернограничных сегрегаций примесных атомов в Fe-C сплавах и сталях промышленного производства.

Таблица 2. Параметры эксплуатации оборудования и химические составы вырезок

Марка стали и ее условное обозначение	Параметры эксплуатации			Химический состав вырезок, масс.%**					
	Температура, К	Время эксплуатации, тыс. ч	$\sigma/\sigma_{0,2}$	C	Mn	S	P	Sn	Pb
10 – 10-1	518	210,4	0,68	0,09	0,49	0,021	0,023	0,009	0,006
10 – 10-2	663	197,1	0,55	0,10	0,48	0,023	0,025	0,006	0,004
10 – 10-3	663*	0,1	–	0,09	0,45	0,019	0,028	0,008	0,006
20 – 20-3	470	130,8	0,70	0,20	0,44	0,024	0,024	0,008	0,007
20 – 20-4	573	249,2	0,70	0,19	0,45	0,018	0,028	0,006	0,007
20 – 20-5	640	197,7	0,65	0,20	0,39	0,019	0,028	0,004	0,007
20 – 20-6	723	243,4	0,60	0,22	0,45	0,018	0,028	0,005	0,004
20 – 20-7	743	212,6	0,65	0,19	0,50	0,022	0,025	0,004	0,008
20 – 20-8	743	0,1	–	0,21	0,40	0,021	0,026	0,003	0,006

* – для стали 10-3 температура нагревов выбиралась 518 и 663 К; для стали 20-8 – 473, 573, 640, 723, 743 К; ** – содержание азота в сталях 0,04 – 0,07 масс.%; остальные элементы – в рамках внутрмарочного состава

Выявлено, что более высокое содержание примесей в промышленных сталях приводит к количественно более высоким уровням концентрации примесных атомов в границах зерен. Установлено, что высокотемпературная экс-

платация образцов из стали 20-6 и 20-7 (температура эксплуатации 723 и 743 К соответственно) привела к тому, что ударная вязкость сталей при температурах 233 К и ниже оказалась меньше минимально допустимой, составляющей согласно Правил устройства и безопасной эксплуатации оборудования, подведомственного ГГТН РФ $KCV_{\min} \geq 0,25 \text{ МДж/м}^2$ (табл. 3).

Таблица 3. Ударная вязкость и работа развития трещины в образцах вырезок из оборудования, отработавшего расчетный срок службы (более 100 тыс. час)

Сталь	Ударная вязкость KCV, МДж/м ² , при температуре Т, К					Удельная работа развития трещины, МДж/м ² , при температуре Т, К				
	293	253	233	213	77	293	253	233	213	77
20-3	1,12	0,83	0,44	0,14	0,11	0,66	0,39	0,18	0,06	0,06
20-4	1,14	0,74	0,37	0,19	0,10	0,53	0,31	0,14	0,03	0,03
20-5	1,05	0,70	0,33	0,16	0,11	0,51	0,25	0,12	0,06	0,03
20-6	0,75	0,41	0,27	0,14	0,10	0,37	0,19	0,09	0,06	0,03
20-7	0,62	0,27	0,14	0,12	0,10	0,31	0,14	0,08	0,05	0,03

Анализ химического состава поверхностей разрушения образцов показал, что причиной исчерпания ресурса оборудования явилось диффузионное перераспределение в границы аустенитных зерен атомов примесных элементов (табл. 4). Хотя известно, что скорость диффузии атомов примесей при температурах 723–743 К невелика, однако длительности нагревов в 243,4 и 216,6 тыс. ч оказались достаточными для образования в границах сегрегаций атомов фосфора, свинца и олова.

Таблица 4. Результаты исследований поверхностей разрушения образцов сталей после длительной эксплуатации в диапазоне температур 723 – 743 К

Сталь	Температура разрушения образца, К	Тип излома*	Содержание элемента в изломе, ат. % (Оже-метод)				
			С	Mn	P	Sn	Pb
20-6	293	В	0,67	0,59	1,34	0,009	0,011
	253	В	0,62	0,60	1,21	0,010	0,10
	233	В-М	0,59	0,63	8,71	0,1	0,19
	77**	М	0,63	0,71	8,67	0,13	0,18
20-7	293	В	0,52	0,65	1,15	0,011	0,009
	253	В	0,60	0,71	1,09	0,009	0,009
	233	М	0,61	0,58	11,50	0,14	0,16
	77*	М	0,63	0,63	11,43	0,13	0,18
20-8 (743 К, 100 ч)	253	В	0,37	0,53	0,31	0,009	0,010
	233	В	0,39	0,51	0,29	0,009	0,009
	77	В	0,39	0,66	0,33	0,009	0,010
		М	0,42	0,65	5,21	0,009	0,08

* В – внутризеренный излом, М – межзеренный излом; ** Использованы образцы КСТ, где гарантированно были получены межзеренные изломы

Влияние сегрегаций атомов фосфора – самой опасной из сегрегирующих примесей, – в промышленных сталях дополнительно усиливается сегрегациями

атомов цветных металлов (мышьяка, олова и т.п.), температурный интервал максимального развития которых совпадает с интервалом развития сегрегаций атомов фосфора и приходится на 823–923 К.

Таким образом, установлено, что влияние зернограницных сегрегаций примесных атомов на свойства промышленных углеродистых сталей, качественно совпадая с влиянием на свойства опытных сплавов, количественно превосходит его из-за больших концентраций примесных элементов в составе сталей. Это подтверждают результаты исследований механических свойств, переходной температуры хрупкости, усталостной прочности и коррозионной стойкости промышленных сталей.

В изломах образцов сталей, эксплуатируемых при невысоких температурах, выявлено некоторое превышение над средним уровнем содержание примесных элементов (табл. 5).

Таблица 5. Результаты исследований поверхностей разрушения образцов сталей после длительной эксплуатации в диапазоне температур 470-640 К

Сталь	Температура разрушения образца, К	Тип излома*	Содержание элемента в изломе, ат. % (Оже-метод)					
			C	Mn	S	P	Sn	Pb
10-1	293	B*	0,36	0,97	0,39	0,25	0,009	0,014
	233	B	0,42	1,14	0,46	0,26	0,010	0,016
	77**	M	0,51	1,50	0,45	0,35	0,016	0,019
10-2	293	B	0,41	0,88	0,33	0,30	0,007	0,012
	233	B	0,44	1,06	0,37	0,29	0,009	0,011
	77	M	0,62	1,42	0,51	0,30	0,015	0,012
20-3	293	B	0,49	0,97	0,49	0,29	0,009	0,010
	233	B	0,53	1,32	0,48	0,37	0,010	0,010
	77	M	0,59	1,14	0,51	0,39	0,014	0,011
20-4	293	B	0,50	0,86	0,37	0,22	0,011	0,008
	233	B	0,53	1,20	0,44	0,37	0,014	0,009
	77	M	0,69	1,17	0,43	0,44	0,012	0,016
20-5	293	B	0,51	0,82	0,31	0,28	0,010	0,014
	233	B	0,50	1,19	0,37	0,29	0,012	0,014
	77	M	0,68	1,19	0,43	0,36	0,018	0,013
20-8 (470 К, 100 ч)	293	B	0,40	0,43	0,51	0,31	0,011	0,011
	233	B	0,41	0,48	0,39	0,34	0,010	0,011
	77	M	0,59	0,61	0,48	0,48	0,014	0,012
20-8 (573 К, 100 ч)	293	B	0,39	0,49	0,33	0,30	0,011	0,014
	233	B	0,41	0,50	0,40	0,33	0,012	0,016
	77	M	0,41	0,60	0,40	0,49	0,011	0,009
20-8 (640 К, 100 ч)	293	B	0,38	0,51	0,39	0,37	0,011	0,013
	233	B	0,37	0,50	0,41	0,38	0,009	0,014
	77	M	0,43	0,63	0,44	0,41	0,011	0,016

* В – внутризеренный излом, М – межзеренный излом; ** Использованы образцы КСТ, где гарантированно были получены межзеренные изломы

Анализ металла вырезок из оборудования, отработавшего расчетный срок службы – более 100 тыс. ч не только подтвердил полученные в главе данные о единстве сегрегационных процессов в опытных сплавах и сталях промышленного производства, но и позволил сделать ряд практических выводов. Это позволяет значительно сократить объем контроля фактического состояния металла оборудования, изготовленного из углеродистых сталей, при проведении работ по продлению срока его службы за пределы расчетного.

Показано, что все оборудование из углеродистых сталей можно разделить на две группы. Первая – ресурс-зависимое оборудование с температурой эксплуатации 673–748 К, ресурс которого должен быть ограничен в соответствии с Правилами устройства и безопасной эксплуатации объектов ГТН РФ (обычно 100 тыс. час.) Продление срока службы такого оборудования возможно только при проведении прямых испытаний механических свойств, так как при данных температурах сегрегационные процессы в сталях приводят к перераспределению примесных элементов в границы зерен, интенсивному развитию зернограницных сегрегаций фосфора и других примесных элементов и, как следствие, резкому снижению вязкости, пластичности, усталостной прочности и коррозионной стойкости.

Вторая – ресурс-независимое с температурой эксплуатации не выше 673 К. При этих температурах сегрегационные процессы в углеродистых сталях заторможены, изменения свойств материала в ходе длительной (свыше 100 тыс. ч) эксплуатации не происходит и достоверные данные о механических свойствах металла можно получить косвенным методом, например пересчетом результатов замеров его твердости. Таким образом, срок службы такого оборудования может быть продлен на основании анализа его фактического состояния только неразрушающими методами, что значительно упрощает и удешевляет стоимость работ, сокращает сроки их проведения.

Показана положительная роль микролегирования углеродистых сталей карбидообразующими элементами – ванадием, ниобием и титаном в концентрациях, не превышающих их предельной растворимости в твердом растворе. В этом случае наблюдается измельчение аустенитных зерен сталей, снижение уровня зернограницных сегрегаций примесных элементов, дополнительное дисперсионное упрочнение, повышение хладо- и трещиностойкости (табл. 6).

Использование модификаторов из щелочноземельных и редкоземельных металлов способствует глобуляризации и дисперсности неметаллических включений. Следует рекомендовать применение силикокальция и ферроцерия для повышения хладостойкости сталей, работающих при низких температурах.

Проведенные исследования позволили рекомендовать для углеродистых и низколегированных сталей вновь вводимого в эксплуатацию оборудования, работающего в условиях климатических температур, замену режима термической обработки стали с нормализации на термоциклическую обработку; модифицирование стали редкоземельными металлами и силикокальцием;

рование стали редкоземельными металлами и силикокальцием; микролегирование стали титаном, ниобием или ванадием.

Таблица 6. Механические свойства, балл зерна и содержание вредных примесей в границах аустенитных зерен углеродистых сталей

№	Режим термической обработки	Сталь	Механические свойства				Балл аустенита	$\Sigma_{сер}^{**}$ (ат. %)
			σ_B	$\sigma_{0,2}$	δ_5	K_{Ic}^{293K}		
			МПа		%	МПа·м ^{1/2}		
1	Нагрев 1173 К, выдержка 2 ч, охлаждение на воздухе	20Л	485	270	19	48	5	24,3
		20МЛ	552	318	29	50	6	22,0
		20ФЛ-1***	610	410	28	51	8	16,0
		20ФЛ-2***	590	360	33	54	7–8	16,2
		20БЛ	610	375	31	54	7	16,8
		20ГЛ	600	370	30	55	7–8	16,6
2	Нагрев 1213 К, выдержка 2 ч, охлаждение в воде + отпуск при 873 К – 1 ч	20Л	473	251	14	60	–	19,4
		20МЛ	615	503	21	67	–	17,9
3	Гомогенизация при 1373 К – 2 ч + режим 2	20Л	525	280	23	54	–	17,0
		20МЛ	620	408	25	69	–	14,9
4	Гомогенизация при 1373 К – 2 ч + 4-кратное ТЦО в межкритическом интервале с охлаждением на воздухе – 1, 3 и 4 циклов и в воде после 2-го цикла*	20Л	563	351	24	70	9-10	11,6
		20МЛ	635	440	25	70	10-11	10,3
		20ФЛ-2***	640	460	28	74	12	8,8
		20БЛ	625	430	29	76	11–12	9,1
		20ФЛ-1***	640	470	26	69	11	9,0
		20ГЛ	655	480	28	74	12	9,1

* Режим, принятый на ОАО «Ижорские заводы»; ** Содержание примесных атомов в слое толщиной 10 Å; *** 20ФЛ-1 (0,15 % V), 20ФЛ-2 (0,12 % V). Содержание Nb – 0,06 %; Mo – 0,15 %, Ti – 0,03 %

В четвертой главе для основного оборудования низкотемпературной техники, эксплуатируемого по режиму 293–77–293 К без высокотемпературных технологических разогревов, предложено использование Cr-Ni-Mn метастабильных аустенитных сталей, дополнительно легированных ванадием и азотом. Исследование влияния легирующих элементов на механические свойства проводили на опытных плавках, прокатанных на лист 14 мм. За основу была принята Cr-Ni-Mn сталь, дополнительно легированная ванадием и азотом. Окончательная термообработка состояла из аустенитизации при 1323 К с охлаждением в воде и последующим старением при 963 К в течение 25 ч. Совместное легирование стали азотом и ванадием с последующим дисперсионным твердением дает возможность повысить уровень предела текучести при комнатной температуре. Высокие характеристики относительного удлинения и ударной вязкости при криогенных температурах могут быть сохранены благодаря деформационному мартенситному превращению. В качестве критерия интенсивности фазовых превращений принята средняя скорость образования α -мартенсита при

равномерной деформации статическим растяжением в заданных температурных условиях. Критерий $M = \alpha/\delta$ представляет собой отношение α – количества мартенсита, образовавшегося в зоне равномерной деформации образца при данной температуре к δ – относительному удлинению при той же температуре. Такой критерий наиболее полно связывает кинетику фазовых превращений с механическими свойствами метастабильных аустенитных сталей. На рис. 4 приведена зависимость прочности и ударной вязкости на образцах Шарпи от степени нестабильности аустенита при температурах 293, 77 и 20 К.

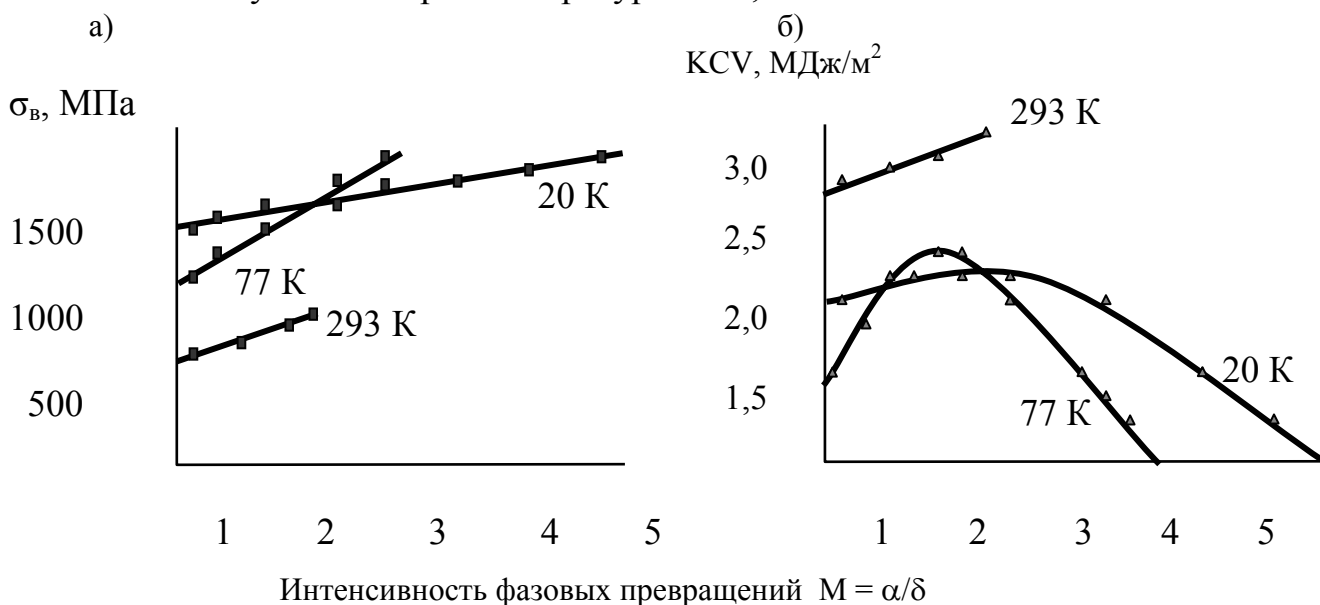


Рис. 4. Зависимость временного сопротивления (а) и ударной вязкости (б) от интенсивности фазовых превращений в Cr-Ni-Mn сталях при низких температурах

Максимальными значениями ударной вязкости обладают стали, характеризующиеся критерием интенсивности фазовых превращений около 1,2 и 1,8 при температурах 77 и 20 К соответственно. Отклонение от этих оптимальных значений в сторону как стабилизации, так и дестабилизации твердого раствора приводит к снижению ударной вязкости. Причем, если $M = \alpha/\delta$ при 77 К менее 1,2 и $M = \alpha/\delta$ при 20 К менее 1,8, шейка не успевает упрочниться настолько, чтобы престать быть самым слабым местом образца. При значениях $M = \alpha/\delta$ при 77 К более 1,2 и $M = \alpha/\delta$ при 20 К более 1,8 происходит слишком интенсивный ход мартенситного превращения, что может привести к преждевременному разрушению по мартенситной структуре, которая обладает меньшей пластичностью. Этим значениям критерия $M = \alpha/\delta$ отвечает условие $[V]/[N+C] = 3,1$, при соблюдении которого происходит наиболее полное связывание азота, углерода и ванадия в карбонитрид $V(C, N)$. В процессе старения одновременно протекают два противоположных процесса: разупрочнение твердого раствора в результате выведения из матрицы упрочняющего элемента – азота с одновременным повышением прочности материала за счет выделения карбонитридных фаз $V(C, N)$. Однако упрочняющее влияние карбонитридной фазы существенно

выше, чем разупрочняющее влияние выведения азота из твердого раствора. В результате этого временное сопротивление и особенно предел текучести стали после старения возрастают (рис. 5).

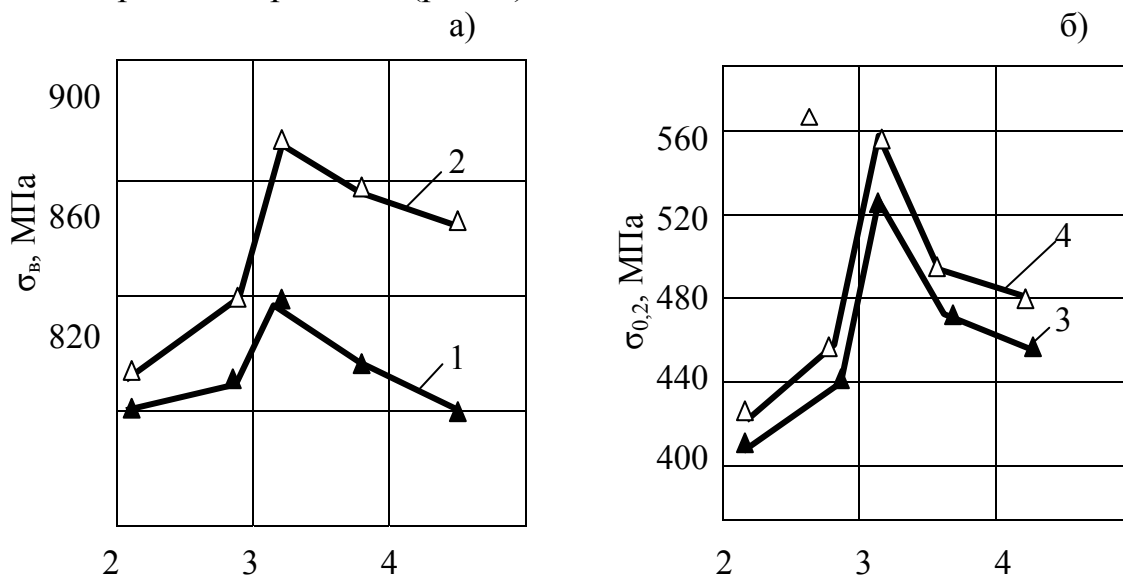


Рис. 5. Влияние отношения $V/(C+N)$ и режима старения на характеристики прочности σ_B (а) и $\sigma_{0,2}$ (б) исследуемых сталей: 1, 3 – аустенитизация с 1323 К, старение при 923 К в течение 25 ч; 2, 4 – аустенитизация с 1323 К, старение при 963 К в течение 25 ч

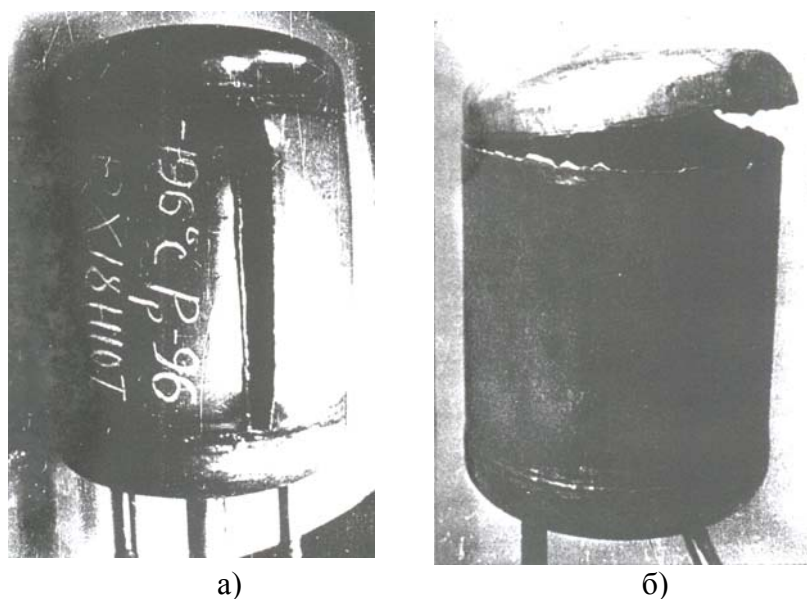


Рис. 6. Разрушение сосудов из стали 12X18H10T (а) и 06X15H9Г8АФ (б) после испытаний внутренним давлением при температуре 77 К

На основании исследований установлен оптимальный состав метастабильной аустенитной стали, % масс: не более 0,06 С; 14–16 Cr; 8,5–9,5 Ni; 7–9 Mn; 0,2–0,4 N; 1,0–1,5 V. На сталь получен патент № 2173351. Разработанная марка 06X15H9Г8АФ была доведена до практического внедрения – из нее были

изготовлены сосуды давления, механические свойства и натурные испытания которых показали значительно лучшие результаты по сравнению с сосудами из стали 12X18H10T (табл. 7, рис. 6).

Таблица 7. Механические свойства и результаты испытаний сосудов внутренним давлением из сталей 12X18H10T и 06X15H9Г8АФ

Сталь	σ_b ,	$\sigma_{0,2}$,	δ_5 ,	KCV,		Удельная проч- ность	Давление разрушения, МПа	Напряжения в стенке в момент разрушения, МПа	Место раз- рушения	
	МПа	МПа	%	МДж/м ²						
	при температуре, К									
293	293	77	20	77	20					
12X18H10T	660	260	37	32	3,0	2,8	30	9,8–13,2	490-660	Продольное сварное соединение
06X15H9Г8АФ	900	500	46	36	2,4	2,2	64	18,0-21,0	1038–1240	Кольцевое сварное соединение

В пятой главе проведен анализ фактического состояния материала основного оборудования очистки и сжижения газов, в частности, гелия, после длительной эксплуатации. В табл. 8 приведены параметры эксплуатации, температуры эксплуатации и межэксплуатационных разогревов, время суммарного простоя и химические составы, а в табл. 9 механические свойства металла вырезок из различных элементов оборудования.

Таблица 8. Параметры эксплуатации и время суммарного простоя оборудования и химический состав металла вырезок

№	Оборудование и место вырезки	T _{экс} , К	Время экс- плуатации, тыс. ч	Суммарный простой, тыс. ч	Число термо- смен	Химический состав, мас. %			
						C	Cr	Ni	Ti
1	Емкость хранения жидкого гелия (вырезка 1)	293- 4,2	83,4	16,1	372	0,11	18,1	11,6	0,31
2	Патрубок Ду 210 мм ввода трубопровода жидкого гелия (вырезка 2)	293- 4,2	83,4	16,1	372	0,12	17,9	12,1	0,27
3	Трубопровод жидкого гелия 108x8 мм (вырезка 3)	870- 4,2	81,6	12,3	219	0,11	17,5	12,0	0,33
4	Трубопровод жидкого гелия 108x8 мм (вырезка 4)	870- 4,2	81,6	12,3	219	0,11	17,5	12,0	0,33
5	Корпус колонны (вырезка 5)	550- 4,2	97,5	16,0	197	0,12	18,0	11,9	0,32
6	Корпус фильтра жидкого гелия (вырезка 6)	950- 4,2	92,0	19,0	161	0,11	17,9	11,7	0,29

Определены эксплуатационные факторы риска для материалов основного низкотемпературного оборудования, эксплуатируемого по циклу 293–4,2–293 К. Это термоциклические нагрузки; пластические деформации, возникающие в локальных объемах оборудования, которые могут быть связаны с монтажными дефектами, например, нарушением трассировки трубопроводов, механическими повреждениями – забоина, риска и др.; релаксация остаточных напряжений и коробление конструкций после проведения ремонтных работ; коррозионные среды, воздействие которых возможно либо за счет повреждения или разрушения защитных кожухов криосистем, либо при длительном простое оборудования из-за скопления агрессивного конденсата в опасных зонах.

Таблица 9. Механические свойства и вид разрушения металла вырезок при 293 и 4,2 К

Образцы из вырезки №	Температура испытания К	Механические свойства				Вид разрушения
		$\sigma_{0,2}$	σ_B	δ_5	KCV	
		МПа		%	МДж/м ²	
Сталь 12X18H12T (исходное состояние)	293	280	600	55	3,0	Вязкое, внутризеренное
	4,2	625	1450	40	2,4	
Вырезка 1	293	270	575	46	2,6	Вязкое, внутризеренное
	4,2	610	1515	37	2,1	
Вырезка 2	293	315	580	16	1,4	Квазихрупкое, внутризеренное по трещине КР
	4,2	600	1180	4	0	Хрупкое внутризеренное по трещине КР
Вырезка 3	293	420	785	31	1,7	Вязкое-квазихрупкое зернограничное по карбидной сетке
	4,2	785	1870	14	0,7	Квазихрупкое зернограничное по карбидной сетке
Вырезка 4	293	415	715	19	0,8	Квазихрупкое зернограничное по трещинам МКК и карбидной сетке
	4,2	770	1200	9	0	Хрупкое зернограничное по трещинам МКК и карбидной сетке
Вырезка 5	293	315	595	47	2,5	Вязкое, внутризеренное
	4,2	625	1700	22	0,9	Квазихрупкое внутризеренное
Вырезка 6	293	375	780	29	1,7	Вязкое-квазихрупкое зернограничное
	4,2	720	1870	14	0,6	Квазихрупкое зернограничное

Для оборудования, эксплуатируемого по циклу 293–4,2–473–1000–293 К, к вышеперечисленным факторам риска добавляется еще один – высокотемпературное воздействие, связанное с технологическими разогревами, необходимыми для восстановления работоспособности оборудования систем очистки и сжижения газов. Для уточнения процессов, происходящих в сталях в ходе высокотемпературных разогревов, в работе были исследованы механические свойства опытных плавок стали 12Х18Н12Т, выплавленных и термообработанных в соответствии с требованиями ГОСТ 5632-89. Для исключения влияния способа выплавки на свойства опытных сталей, что могло бы внести искажения в результаты экспериментов, и при анализе данных, полученных на разных плавках, все опытные стали были выплавлены по единой технологии.

Механические свойства стали 12Х18Н12Т после различных режимов технологических разогревов приведены на рис. 7. В ходе исследований были обнаружены три температурно-временные зоны технологических разогревов, приводящие к охрупчиванию материала.

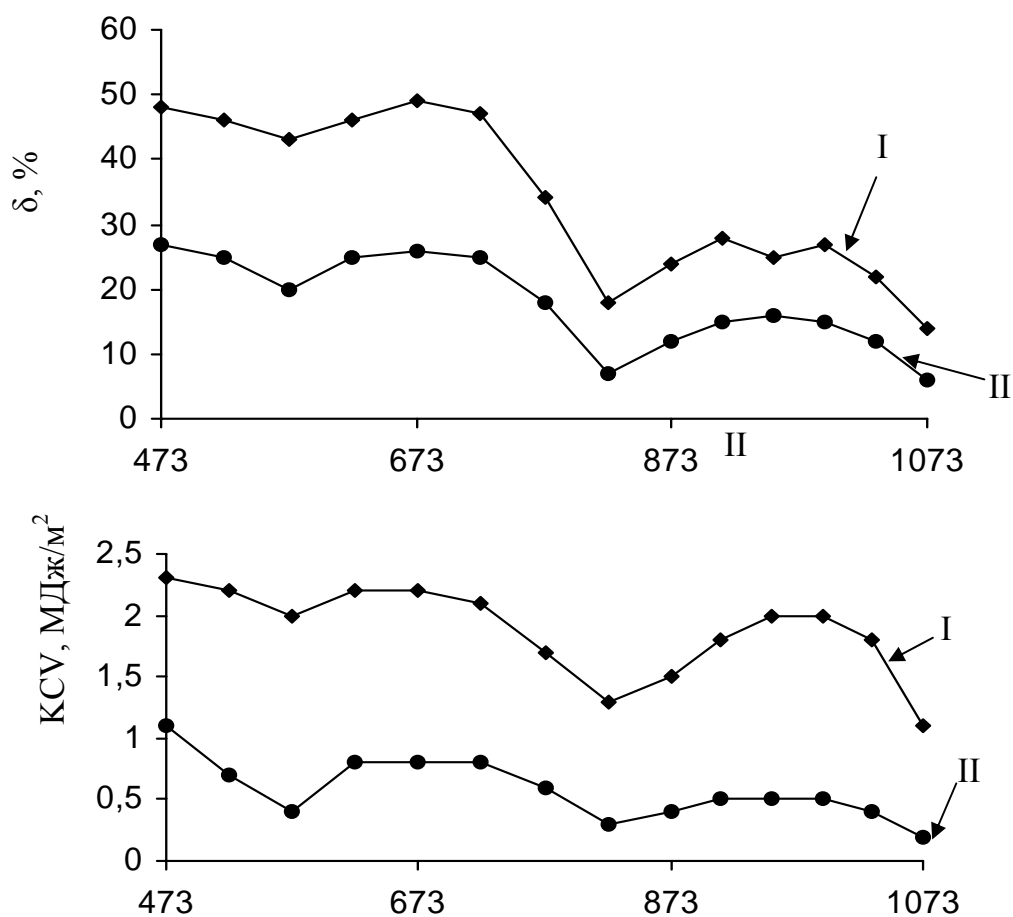


Рис. 7. Влияние температуры нагрева (100 ч) на пластичность и ударную вязкость в границах зерен стали 12Х18Н12Т: I – 293 К, II – 4,2 К

Длительность технологических разогревов за время срока службы оборудования составляет сотни часов, что может приводить к выделению из твердого

раствора карбидов типа $Me_{23}C_6$, располагающихся обычно по границам зерен. Это способствует снижению содержания хрома в зернограничном твердом растворе, приводя к увеличению склонности стали 12X18H12T к межкристаллитной коррозии. Установлено, что высокотемпературные нагревы способствуют формированию и развитию зернограничных сегрегаций примесных элементов, в частности, фосфора. Как было обнаружено, никель, основной элемент, обеспечивающий низкотемпературные свойства стали, в то же время способствует повышению скорости диффузии фосфора в γ -твердом растворе. Появление зернограничных сегрегаций фосфора в ходе длительной эксплуатации низкотемпературного оборудования также вносит свой вклад в снижение работоспособности и надежности систем очистки и сжижения газов.

При отсутствии технологических разогревов необходимо учитывать воздействие на материал оборудования ряда эксплуатационных факторов, таких как термоциклические, деформационные, коррозионные. При термоциклических воздействиях в структуре стали, особенно с минимальным содержанием никеля возможно $\gamma \rightarrow \alpha$ превращение. На рис. 8 приведены данные об изменениях магнитной проницаемости опытных плавок стали 12X18H12T после различного числа термосмен, позволяющие опосредованно оценить появление новых фаз в структуре стали. Установлено, что в ходе первых десяти термосмен в стали с 11 % никеля наблюдается некоторый рост величины магнитной проницаемости, фиксирующий возникновение в ней сильномагнитных фаз. При дальнейшем увеличении числа термосмен величина магнитной проницаемости стали постепенно стабилизируется.

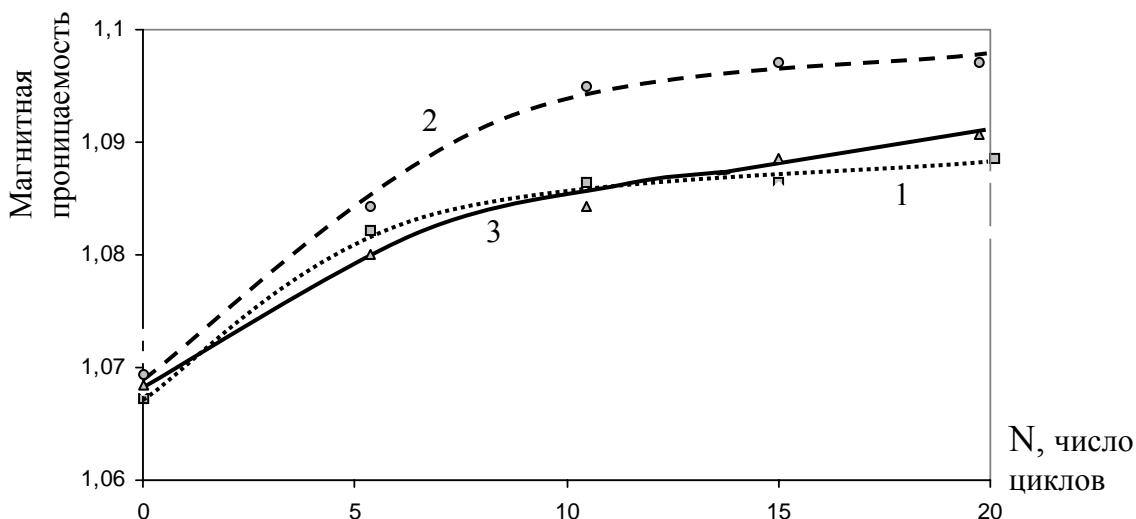


Рис. 8. Влияние числа термоциклов в режиме 293-4,2-293 К на магнитную проницаемость стали опытной плавки № 1 в магнитном поле напряженностью 39 кА/м: 1— 293 К (начало работы), 2 — 4,2 К (эксплуатация), 3 — 293 К (отогрев)

Хромоникелевые стали относятся к группе коррозионностойких материалов, поэтому принято считать, что внешние среды не способны нанести замет-

ный ущерб целости низкотемпературного оборудования. В большинстве случаев это действительно так. Аустенитизированный металл устойчиво сопротивляется коррозионному воздействию внешних сред. Однако, в случае одновременного воздействия напряжений и коррозионной среды, в поверхности материалов криосистем возможно зарождение и развитие трещин по механизму коррозии под напряжением – коррозионное растрескивание (КР). Опасность появления таких дефектов подтверждается данными табл. 10.

Таблица 10. Механические свойства образцов стали 12Х18Н12Т, поврежденных трещинами КР

Образец	Плавка	Температура испытания, К	Свойства		
			σ_b	$\sigma_{0,2}$	δ , %
			МПа		
Аустенитизация + + надрез	1	293	600	295	48
		20	1470	305	41
		4,2	1450	305	41
Аустенитизация + + $\varepsilon=10\%$ + надрез	1	293	640	320	46
		20	1550	690	29
		4,2	1550	685	29
Аустенитизация + + $\varepsilon=10\%$ +КР	1	293	635	320	29
		20	1240	670	9
		4,2	1240	670	7
Аустенитизация + + $\varepsilon=20\%$ +КР (трещина коррозионного растрескивания)	1	293	645	340	24
		20	1150	680	8
		4,2	1150	680	7
Аустенитизация + + $\varepsilon=30\%$ +КР	1	293	660	350	20
		20	1050	650	6
		4,2	1100	630	3
Аустенитизация + + $\varepsilon=30\%$ +КР	3	293	670	355	27
		20	1200	660	11
		4,2	1200	660	9
Аустенитизация + + КР под напряжением и деформацией	1	293	640	340	18
		20	1000	-	0
		4,2	1000	-	0
Аустенитизация + + КР под напряжением и деформацией	3	293	645	350	19
		20	1100	650	4
		4,2	1080	650	3

Проведенными исследованиями было установлено, что наиболее опасными зонами низкотемпературного оборудования, где возможно появление КР, являются зоны максимальных механических напряжений и пластических деформаций, которые могут быть определены в ходе замеров отклонений реальных геометрических размеров оборудования от проектных (паспортных) вели-

чин. К таким измерениям относятся замеры овальностей и прогибов сосудов, емкостей и колонн, отклонений в трассировках трубопроводов в реперных точках. При обнаружении зон, в которых отмечены изменения геометрических размеров элементов оборудования, необходимо выполнить дополнительный объем контроля – визуальный контроль основного металла, сварных соединений – швов и околошовных зон, обращая особое внимание на изменение состояния поверхности металла – появление на нем слоя отложений, язв, других дефектов, в том числе механического характера – рисок, забоин, царапин. Такие дефекты могут служить инициаторами возникновения трещины КР.

В шестой главе исследовано влияние длительной эксплуатации на склонность к возникновению коррозионных дефектов в материалах основного оборудования низкотемпературной техники. Коррозионные дефекты, вызванные процессами, протекающими во время межэксплуатационных остановов криогенного оборудования, вносят значительные изменения в состояние металла криосистем, снижают запасы пластичности и прочности. Поэтому при расчете остаточного ресурса и параметров безопасной эксплуатации криогенных сосудов, емкостей и трубопроводов необходимо учитывать длительность простоев, обуславливающих объем и интенсивность коррозионных повреждений. К числу наиболее опасных видов коррозии относятся межкристаллитная коррозия и коррозия под напряжениями – стресс-коррозия. Испытания по определению влияния скорости деформирования на механические свойства опытных сталей представлены в табл. 11.

Таблица 11. Механические свойства стали 12Х18Н12Т при испытаниях в воздушной и коррозионной среде

Скорость деформирования (% в час)	Испытания в воздушной среде				Испытания в коррозионной среде			
	σ_b	$\sigma_{0,2}$	S_k	δ_5	σ_b	$\sigma_{0,2}$	S_k	δ_5
	МПа			%	МПа			%
314	265	585	1170	41	265	585	1170	41
100	265	585	1170	41	265	585	1165	40
10	255	575	1140	39	255	500	865	29
1	250	565	1100	37	250	–	610	3,7
0,1	245	565	1070	34	245	–	505	1,9
0,01	242	555	995	29	242	–	415	1,0

Образцы, испытанные при высоких скоростях нагружения сохраняют свои свойства и в коррозионной среде и на воздухе или эти изменения проявляются крайне незначительно. В случае малых скоростей деформирования влияние коррозионной среды на механические свойства стали становится преобладающим. Такое влияние коррозионной среды может быть объяснено возникновением и ростом в образце трещины КР, которая принципиально изменя-

ет всю картину разрушения материала. При возникновении и росте трещин КР на поверхности трещины накапливаются сильномагнитные продукты коррозии, что вносит вклад в величину магнитной проницаемости на поврежденном дефектами КР участке материала, что подтверждается данными табл. 12.

Таблица 12. Магнитная проницаемость в магнитном поле Земли образцов стали 12Х18Н12Т, поврежденных КР

Режим обработки образца, место замера	Магнитная проницаемость в магнитном поле Земли		
	минимальная	максимальная	Средняя
Аустенитизация (А)	1,047	1,069	1,052
А + деформация (Д) = 10 %	1,063	1,079	1,067
А + Д = 20 %	1,069	1,091	1,077
А + Д = 30 %	1,071	1,122	1,088
А + Д = 40 %	1,077	1,130	1,096
А + Д = 10 % + трещина КР	1,147	1,296	1,245
А + Д = 10 % вне зоны трещины	1,077	1,141	1,116
А + Д = 20 % + трещина КР	1,160	1,306	1,252
А + Д = 20 % вне зоны трещины	1,082	1,151	1,124
А + Д = 30 % + трещина КР	1,184	1,305	1,257
А + Д = 30 % вне зоны трещины	1,100	1,160	1,137
А + Д = 40 % + трещина КР	1,181	1,312	1,260
А + Д = 40 % вне зоны трещины	1,102	1,175	1,141

Межэксплуатационные технологические разогревы стали 12Х18Н12Т, выполняемые в температурной области 823–1023 К приводят к образованию в структуре стали новой магнитной карбидной фазы (рис. 9).

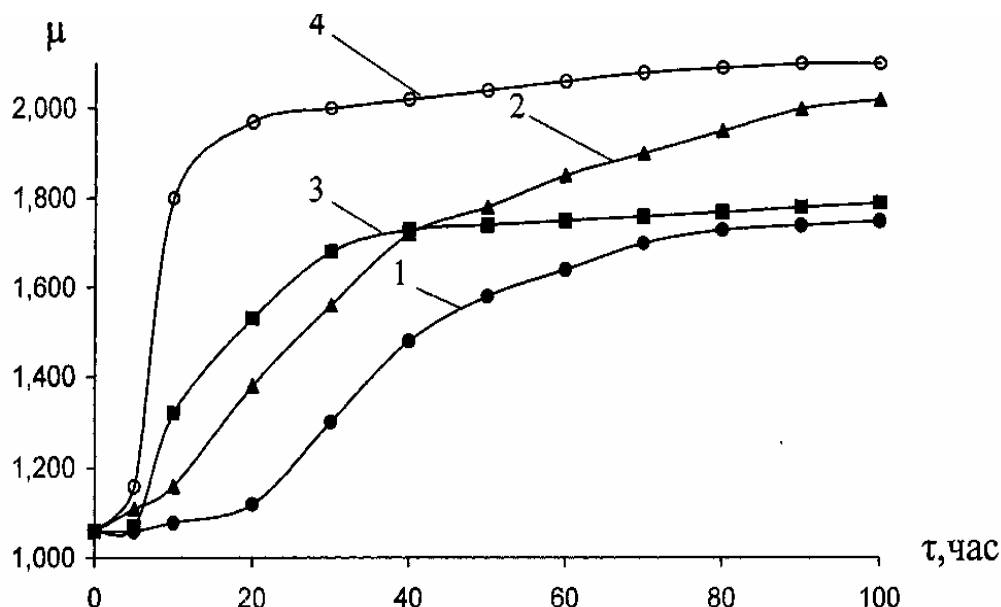


Рис. 9. Влияние температуры (1, 2 – 873 К; 3, 4 – 923 К) и времени разогревов на магнитную проницаемость стали 12Х18Н12Т: 1, 3 – при 293 К; 2, 4 – при 4,2 К

Располагаясь в первую очередь по границам зерен, карбидные частицы способствуют обезлегированию зернограничного твердого раствора по хрому,

вплоть до потери им коррозионной стойкости. Одновременно с процессом зернограничного карбидообразования во вновь образуемую межфазную границу «твердый раствор – карбид» идет интенсивное вытеснение примесных атомов, в частности, атомов фосфора. Суперпозиция процессов обезлегирования твердого раствора границ по хрому и обогащение их атомами фосфора резко снижает когезию границ, способность их сопротивления коррозионному воздействию внешних агрессивных сред, то есть в стали возникает склонность к МКК. Следует отметить, что возникновению этой склонности соответствует определенный объем карбидного превращения, который определяется по изменению величины магнитной проницаемости стали. Таким образом, возникновение в стали 12Х18Н12Т количества карбидной фазы, необходимого для возникновения склонности к МКК, может быть зафиксировано путем измерения ее магнитной проницаемости.

В результате исследований удалось определить закономерности изменения магнитной структуры стали 12Х18Н12Т под действием эксплуатационных факторов риска. Магнитная структура хромоникелевых сталей при комнатных температурах неупорядочена и представляет собой парамагнитную матрицу с распределенными в ней кластерами антиферромагнитной и ферромагнитной фаз. При понижении температуры в стали происходит постепенное магнитное упорядочение и к 20 К магнитная структура стали представляет собой полностью упорядоченную по антиферромагнитному механизму матрицу. Величина магнитной проницаемости стали 12Х18Н12Т в аустенитизированном – исходном состоянии – зависит от количества и типа упорядочения кластерных зон. С увеличением в стали содержания никеля растет число ферромагнитных взаимодействий атомов Ni-Ni и Ni-Fe, что повышает магнитную проницаемость стали. Прочие легирующие и примесные элементы не имеют в стали 12Х18Н12Т собственных магнитных моментов, а, следовательно, не оказывают столь существенного влияния на ее магнитную проницаемость. Таким образом, по химическому составу стали можно рассчитать величину ее магнитной проницаемости в исходном состоянии.

Пластическая деформация повышает величину магнитной проницаемости стали 12Х18Н12Т. Показано, что величина магнитной проницаемости изменяется эквидистантно степени пластической деформации. Рассчитав величину магнитной проницаемости стали в исходном состоянии, можно, сравнивая исходное (расчетное) и реальное (измеренное) значения магнитной проницаемости, определить степень пластической деформации локального микрообъема стали. Влияние пластической деформации на свойства стали 12Х18Н12Т после технологических разогревов по деформационной оси можно разбить на несколько участков. Первый – до образования зернограничных микротрещин, характерен резким нарастанием напряжений в твердом растворе стали и резким ростом ее магнитной проницаемости. При превышении критической степени деформации в границах зерен возникают деформационные микротрещины, при-

водящие к частичной релаксации напряжений и снижению скорости роста магнитной проницаемости. Зная химический состав стали и параметры технологических разогревов оборудования, представляется возможным рассчитать величину ее пластической деформации, а следовательно, прогнозировать изменение ее механических свойств в ходе длительной эксплуатации, вероятность зарождения и роста деформационных микротрещин. Эти трещины способствуют ускоренному проникновению коррозионных дефектов вглубь материала и дальнейшая эксплуатация оборудования с такими дефектами недопустима. Данная методика дает возможность отбраковать такое оборудование, определить места и объемы поврежденных зон, сроки и объемы необходимого ремонта и замены.

Исходя из вышеизложенного, следует считать, что переход стали 12X18H12T в состояние склонности к МКК происходит вследствие совместного воздействия эксплуатационных факторов риска. Степень такого воздействия надежно и просто определяется магнитометрическим методом – ростом магнитной проницаемости поврежденного микрообъема стали. Такое повышение обуславливается возникновением и развитием карбидной фазы, ростом искажений кристаллической решетки под действием пластической деформации и при возникновении сильномагнитных продуктов коррозии. Проведенные нами исследования позволяют полуэмпирическим путем определить уровень магнитной проницаемости стали, превышение которого сигнализирует о наступлении в стали 12X18H12T склонности к МКК. Предложенный критерий $\mu_{кр}$ – критическая величина магнитной проницаемости, сигнализирующая о наступлении в стали склонности к МКК, обобщает все виды эксплуатационных воздействий факторов риска на материал оборудования низкотемпературной техники. Количественные показатели $\mu_{кр}$ будут изменяться в зависимости от температуры измерения, напряженности магнитного поля, в котором проводились исследования, изменения в стали концентрации никеля.

В седьмой главе предложены методика и прибор магнитометрического контроля, позволяющие оценивать фактическое состояние материала низкотемпературного оборудования в зонах, потенциально склонных к возникновению коррозионных дефектов.

Обнаружение таких зон позволит резко сократить объем обследований материала оборудования и сроки контроля во время плановых остановов.

Проверка работоспособности метода магнитометрии была проведена во время планово-ремонтной остановки оборудования при исследовании трубопровода системы сжижения гелия диаметром 108 мм с толщиной стенок 8 мм, изготовленного из стали 12X8H12T, содержащей 0,11 % углерода и 12,2 % никеля. Время работы трубопровода при температуре 4,2 К на момент контроля составляло 72108 ч. Время технологических разогревов металла трубопровода до температур 925 К – 82,5 часа, время простоя в процессе межэксплуатационных остановок криосистемы при температуре ~ 300 К – около 12 000 часов.

На основании анализа документальных данных была составлена карта-схема контроля гiba трубопровода (рис.10).

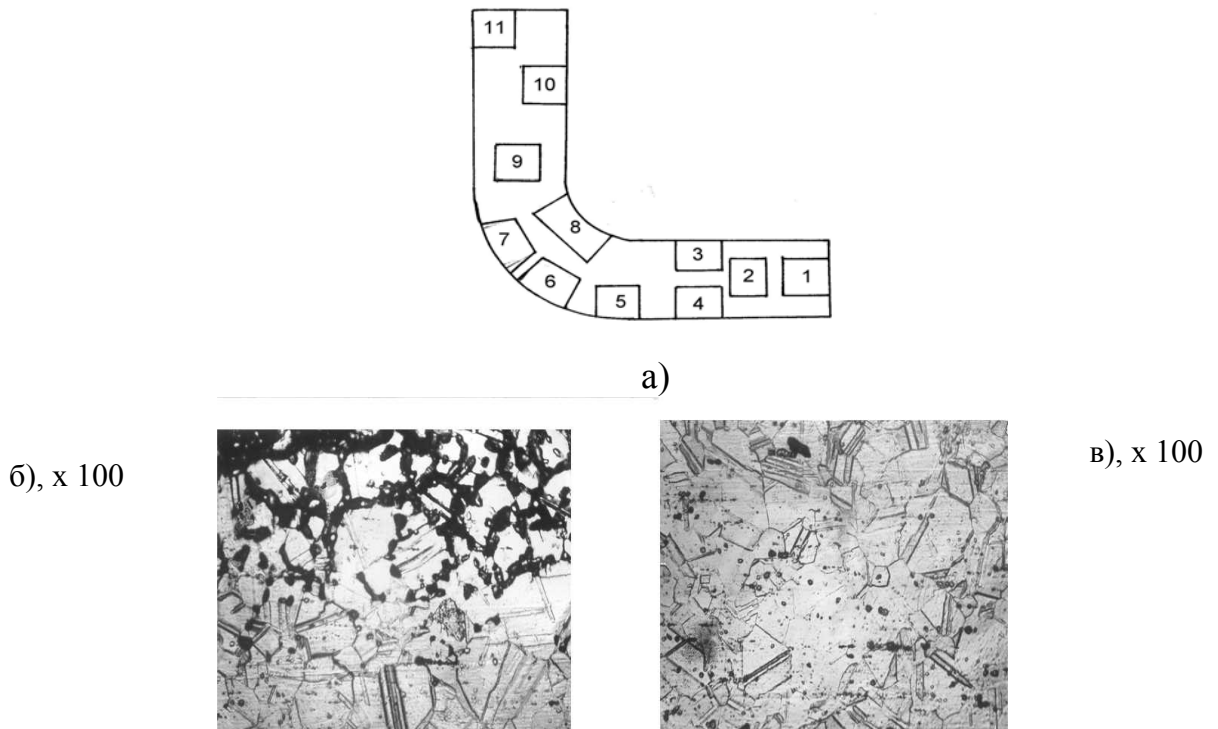


Рис 10. Схема контроля гiba 108x8 мм криотрубопровода (а) из сталей 12Х18Н12Т и микроструктура внутренней поверхности металла гiba трубопровода жидкого гелия из сталей 12Х18Н12Т: б – зона 6, в – зона 5

При исследовании внутренней поверхности гiba трубопровода датчик крепился на конце волоконно-оптического эндоскопа, который вводился внутрь трубопровода на заданное расстояние через расположенный рядом с гибом вентиль. Замер магнитной проницаемости совмещался с одновременным визуальным осмотром внутренней поверхности гiba, 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 магнитной проницаемости стали до эксплуатации составляла: в магнитном поле Земли – 1,023, во внешнем магнитном поле – 1,029. Критическое значение магнитной проницаемости для стали с 12,2 % никеля, определенное на основании экспериментальных данных работы, составляет $\mu_{кр} = 1,435$ в поле Земли и $\mu_{кр} = 1,470$ в поле напряженностью 40 кА/м. Данные по определению магнитной проницаемости в различных зонах гiba приведены в табл. 13. Анализ данных таблицы показывает, что в зонах 2, 3, 4, 8, 9, 10 величина фактической магнитной проницаемости отличается небольшим ее увеличением по сравнению с исходной магнитной проницаемостью.

Таблица 13. Величина магнитной проницаемости в зонах гiba трубопровода жидкого гелия

№ зоны	Магнитная проницаемость (средняя по 5-ти измерениям)			
	в поле Земли		во внешнем магнитном поле напряженностью 40 кА/м	
	$\mu_{кр}$	$\mu_{факт}$	$\mu_{кр}$	$\mu_{факт}$
	1,435		1,470	
1		1,126		1,163
2		1,099		1,099
3		1,099		1,105
4		1,098		1,100
5		1,236		1,277
6		1,926		1,985
7		1,262		1,283
8		1,097		1,090
9		1,099		1,110
10		1,097		1,102
11		1,119		1,133

Более отчетливо ее повышение наблюдается в зонах 1, 5, 6, 7 и 11В зоне 6 фактическое значение магнитной проницаемости значительно превышает ее критическое значение $\mu_{факт} \gg \mu_{кр}$ и составляет в магнитном поле Земли $\mu_{факт} = 1,926$; во внешнем магнитном поле напряженностью 40 кА/м $\mu_{факт} = 1,985$. Следовательно, согласно сделанных ранее выводов, зона 6 является наиболее опасной, склонной к коррозионным повреждениям, понижающим запас прочности металла.

Совокупность обобщенных в диссертации результатов исследований представляет собой решение актуальной проблемы по оценке состояния материалов низкотемпературной техники после длительной эксплуатации. Отдельные участки оборудования находятся под действием локальных пластических деформаций, вызванных либо монтажными работами, либо изменениями трассировки трубопроводов. Кроме того, большая часть оборудования подвергается воздействию агрессивных внешних сред. В результате на участках, находящихся в зоне пластической деформации, возможно образование дефектов от коррозии под напряжением (КР), а в зонах, подвергающихся технологическим разогревам возможно появление трещин межкристаллитной коррозии (МКК). Под действием технологических разогревов, достигающих 1000 К, возможно протекание процессов образования и развития зернограницных сегрегаций (ЗС), приводящих к охрупчиванию материалов. Такие воздействия были названы эксплуатационными факторами риска. В ходе исследований были выявлены изменения уровня магнитных характеристик материала в процессе эксплуатации низкотемпературного оборудования. Это позволило предложить магнитометрию в качестве инструмента для оценки состояния материала после длительной

эксплуатации. Преимуществом этой методики являются малые масса и размеры датчика, что дает возможность исследования материала внутри установки с помощью гибких эндоскопов. Таким образом, проведенные исследования позволили разработать новый подход к оценке фактического состояния материала оборудования низкотемпературной техники. Исследование фактического ресурса криогенной гелиевой установки, работающей в наиболее сложных условиях, анализ условий эксплуатации всего комплекса оборудования и обработка документации позволяют выявить участки оборудования, которые должны быть обследованы более тщательно. С помощью метода магнитометрии могут быть определены зоны, потенциально опасные к возникновению дефектов коррозионного растрескивания, межкристаллитной коррозии, зернограничных сегрегаций, приводящие к охрупчиванию материала оборудования. При необходимости может быть рекомендовано локальное вскрытие изоляции и дополнительные исследования, позволяющие выявить изменения в структуре и необходимость проведения ремонтных работ.

Основные результаты, выводы и практические рекомендации работы состоят в следующем:

1. На основании анализа нормативно-технической документации и причин выхода из строя оборудования выявлено, что существующий контроль, экспертиза и расчет остаточного ресурса оборудования низкотемпературного оборудования осуществляется без учета условий фактической эксплуатации материала оборудования и тех изменений, которые произошли с ним в ходе длительного срока службы. Переход от расчетов по средневзвешенным значениям к методу оценки фактического состояния металла оборудования, основанный на проведении прямых исследований физико-механических свойств и коррозионной стойкости опасных зон, способен значительно повысить срок службы оборудования.

2. Показано, что одной из основных причин охрупчивания сплавов на основе Fe, эксплуатируемых при низких температурах, являются зернограничные сегрегации примесных атомов, в основном фосфора и цветных металлов. Для каждого из примесных элементов установлен свой, наиболее опасный, температурный интервал развития зернограничной сегрегации.

3. Уточнено влияние элементов, входящих в состав сталей, на механизм образования зернограничных сегрегаций и на комплекс свойств сталей. Механизмы протекания процессов формирования и развития зернограничных сегрегаций примесных атомов подтверждены исследованиями углеродистых сталей промышленного производства. Рассмотрен механизм формирования зернограничных сегрегаций фосфора в материале основного оборудования – стали 12X18H12T в ходе высокотемпературных технологических разогревов.

4. Предложено разделение вспомогательного низкотемпературного оборудования, изготовленного из углеродистых сталей, на две группы. Первая – ресурсо-зависимое оборудование с температурой эксплуатации 673–748 К. Его

ресурс должен быть ограничен Правилами устройства и безопасной эксплуатации объектов ГГТН РФ. Для определения возможности продления срока службы такого оборудования требуются исследования механических и коррозионных свойств металла. Вторая – ресурсо-независимое оборудование, температура эксплуатации которого не превышает 673 К. Срок службы данной группы может быть продлен за пределы среднепаркового ресурса на основании анализа его фактического состояния неразрушающими методами без проведения механических испытаний и прочностных расчетов.

5. Показано, что основное низкотемпературное оборудование, так же как и вспомогательное, в зависимости от условий эксплуатации, следует разделять на две группы. Первая – оборудование, которое эксплуатируется без технологических разогревов. Для такого оборудования факторами риска являются: термоциклические нагрузки; локальные пластические деформации, возникающие в результате некачественного монтажа или в процессе эксплуатации; коррозионные воздействия, возникающие вследствие нарушения целостности защитных кожухов или скопления конденсата в опасных зонах в ходе длительных простоев. Вторая – оборудование, в технологическом цикле которого возможны высокотемпературные разогревы до температур около 1000 К, связанные с технологическим циклом и ремонтными операциями. Суммарная длительность таких разогревов за время службы оборудования может достигать до 100 и более часов. Для этого оборудования к факторам риска, характерным для первой группы, дополнительно относится МКК.

6. Для оценки состояния материала оборудования предложен критерий критического значения магнитной проницаемости, определяемый в зависимости от содержания в стали никеля. Появление в стали магнитных карбидных фаз и продуктов коррозии, приводит к резкому повышению магнитной проницаемости, что свидетельствует о возможном появлении дефектов, охрупчивающих сталь. Предложены методика и прибор магнитометрического контроля, позволяющие изучить фактическое состояние материала низкотемпературного оборудования в зонах, потенциально склонных к возникновению коррозионных дефектов.

7. Для вновь вводимого в эксплуатацию низкотемпературного оборудования рекомендованы мероприятия, позволяющие повысить надежность и безопасность его эксплуатации. Предложено для вспомогательного низкотемпературного оборудования, эксплуатируемого при температурах климатического холода, применять стали, микролегированные ванадием, ниобием или титаном и модифицированные РЗМ и силикокальцием; заменить применяемый режим термической обработки – нормализацию – на термоциклическую обработку. Для основного низкотемпературного оборудования, эксплуатируемого по режиму 293–77 К разработана и предложена метастабильная аустенитная сталь 06X15N9Г8АФ (патент № 2173351).

Список основных публикаций по работе

1. Вологжанина С.А., Ермакова Т.В. Солнцев Ю.П. К вопросу о формировании зернограницных сегрегаций примесных атомов в сплавах Fe-C // *Металлы*. – 2004, № 2. – С. 86–94.
2. Вологжанина С.А., Ермакова Т.В. Солнцев Ю.П. Концептуальная модель поведения материалов при длительной эксплуатации в области низких температур. Разработка модели образования сегрегаций в Fe-C сплавах // *Изв. Вузов. Черная металлургия*. – 2004, № 5. – С. 59-63.
3. Солнцев Ю.П., Ермаков Б.С., Вологжанина С.А., Колчин Г.Г, Штернин С.Л. Регулирование свойств метастабильных хромоникельмарганцевых сталей для топливных баков жидкого водорода // *Изв.вузов. Черная металлургия*.- 1996.- № 1. – С.58–59.
4. Солнцев Ю.П., Ермаков Б.С., Вологжанина С.А., Колчин Г.Г, Штернин С.Л. Влияние скорости нагружения на фазовые превращения метастабильных хромоникельмарганцевых аустенитных сталей // *Изв.вузов. Черная металлургия*.- 1996.- № 3.- С.43–45.
5. Ермаков Б.С., Солнцев Ю. П., Вологжанина С.А., Козаченко А.В. Влияние фосфора на низкотемпературные свойства стали 12X18H10T в условиях МКК // *Изв.вузов. Черная металлургия*, 2000, № 9. – С. 50–53.
6. Солнцев Ю.П., Ермаков Б.С. Вологжанина С.А., Козаченко А.В. Эксплуатация хромоникелевых сталей в условиях межкристаллитной коррозии при температурах от 4,2 до 900 К // *Изв.вузов. Черная металлургия*, – 2001, № 1. – С. 40–43.
7. Солнцев Ю.П. Вологжанина С.А., Ермаков Б.С. Козаченко А.В. Контроль межкристаллитной коррозии криогенного оборудования методом магнитометрии // *Металлообработка*, № 1, 2002, – С. 35–41.
8. Солнцев Ю.П., Ермаков Б.С. Вологжанина С.А. Новые разработки кафедры технологии металлов и металловедения СПбГАХПТ // *Прочность материалов и конструкций при низких температурах*. – С-Пб.: СПбГАХПТ, 1999. – С. 3–13.
9. Солнцев Ю.П., Ермаков Б.С., Вологжанина С.А., Козаченко А.В. Исследование деформированных марганцовистых сплавов методом ядерной γ -резонансной спектроскопии // *Прочность материалов и конструкций при низких температурах*. – СПб: СПбГАХПТ, 1999. – С. 30–36.
10. Ермаков Б. С., Прудникова В.В. Вологжанина С.А. Влияние магнитных превращений на свойства и разрушение аустенитных сталей при криогенных температурах // *Прочность материалов и конструкций при низких температурах*. – СПб: СПбГАХПТ, 1999. – С. 40–53.
11. Вологжанина С.А., Козаченко А.В. Ермаков Б. С. Роль примесных атомов в процессе охрупчивания аустенитных сталей криогенного назначения в

условиях МКК // Прочность материалов и конструкций при низких температурах. – СПб: СПбГАХПТ, 1999. – С. 53–57.

12. Солнцев Ю. П., Ермаков Б. С., Вологжанина С.А. Способ текстурного упрочнения стабильных Fe-C-Mn-Al сплавов // Материаловедение, пластическая и термическая обработка металлов. – СПб: СПбГТУ, 2000. – С. 29–35

13. Ермаков Б.С., Козаченко А.В., Вологжанина С.А. Влияние пластической деформации на коррозионную стойкость стали 12Х18Н12Т // Прочность материалов и конструкций при низких температурах». – СПб: СПбГАХПТ, 2000. – С. 107–110.

14. Ермаков Б.С. Вологжанина С.А., Козаченко А.В. Коррозионное разрушение металла криосистем // Прочность материалов и конструкций при низких температурах. – СПб: СПбГАХПТ, 2000. – С. 104–107.

15. Солнцев Ю.П., Вологжанина С.А., Ермакова Т.В. Анализ химического состава изломов закаленной хладостойкой стали в условиях задержанного разрушения // Прочность материалов и конструкций при низких температурах». – СПб: СПбГАХПТ, 2000. – С. 36–40.

16. Вологжанина С.А., Ермакова Т.В. Влияние молибдена на формирование зернограницных сегрегаций в аустенитных зернах закаленных конструкционных сталей // Материаловедение, пластическая и термическая обработка металлов». – СПб: Политехника, 2001. – С. 22–23.

17. Ермаков Б.С. Вологжанина С.А., Козаченко А.В. Способ неразрушающего контроля криогенных сосудов и трубопроводов // Материаловедение, пластическая и термическая обработка металлов. – СПб: Политехника, 2001. – С. 31–32.

18. Вологжанина С.А., Ермаков Б.С. Солнцев Ю.П. Борзенко Е.И. Инженерные методы прогнозирования индивидуального ресурса оборудования низкотемпературной техники // Прочность материалов и конструкций при низких температурах. – СПб: СПбГАХПТ, 2002. – С. 3–5.

19. Солнцев Ю.П., Вологжанина С.А., Ермакова Т.В. Влияние структурных изменений на надежность и ресурс материала криогенного оборудования // Прочность материалов и конструкций при низких температурах. – СПб: СПбГАХПТ, 2002. – С.7–26.

20. Солнцев Ю.П. Ермаков Б.С. Вологжанина С.А., Козаченко А.В. Коррозионное растрескивание как фактор риска криогенных конструкций // Прочность материалов и конструкций при низких температурах. – СПб: СПбГАХПТ, 2002. – С.78–85.

21. Солнцев Ю.П. Вологжанина С.А. Метастабильная аустенитная сталь. // Прочность материалов и конструкций при низких температурах.– СПб: СПбГАХПТ, 2002. – С. 137-141.

22. Вологжанина С.А., Ермакова Т.В. Влияние молибдена и фосфора на замедленное разрушение закаленной хладостойкой стали // Прочность материалов и конструкций при низких температурах. – СПб: СПбГАХПТ, 2002. – С.153–154.

23. Солнцев Ю.П., Вологжанина С.А., Ермаков Б.С. Ермакова Т.В. Эксплуатационные изменения в структуре углеродистых сталей после длительной наработки в диапазоне 210–500 К // Актуальные проблемы механики, прочности и теплопроводности при низких температурах. – СПб.: СПбГУНиПТ, 2002. – С.104–108

24. Вологжанина С.А., Ермаков Б.С. Ермакова Т.В. Причины задержанного разрушения сварных соединений криосистем // Актуальные проблемы механики, прочности и теплопроводности при низких температурах. – СПб.: СПбГУНиПТ, 2002. – С.115–119.

25. Вологжанина С.А., Ермакова Т.В., Солнцев Ю.П. Анализ зернограничного твердого раствора материалов оборудования после длительной эксплуатации // Проблемы ресурса и безопасной эксплуатации материалов.. – С.Пб, СПбГУНиПТ, 2003. – С. 3–11.

26. Вологжанина С.А., Ермаков Б.С. Козаченко А.В. Развитие коррозионных дефектов в материалах оборудования криогенных систем // Проблемы ресурса и безопасной эксплуатации материалов. – С.Пб, СПбГУНиПТ, 2003. – С. 44–47.

27. Вологжанина С.А., Крутиков Н.В. Гутовский И.Б. Влияние металлургических факторов на повышение свойств хладостойких сталей // Проблемы ресурса и безопасной эксплуатации материалов.– С.Пб.: СПбГУНиПТ, 2003. – С. 66–70.

28. Вологжанина С.А., Ермаков Б.С. Козаченко А.В. Коррозионная стойкость стали 12Х18Н12Т в условиях длительной эксплуатации оборудования // Низкотемпературные и пищевые технологии в XXI веке. – СПб.: 2003. – С. 119–122.

29. Вологжанина С.А., Ермакова Т.В. Солнцев Ю.П. Причины задержанного разрушения сварных соединений // Низкотемпературные и пищевые технологии в XXI веке. – СПб.: 2003. – С. 122–125.

30. Солнцев Ю.П., Ермаков Б.С., Вологжанина С.А. Перспективные направления низкотемпературного металловедения // Балтийские металлы, 2000, № 5. – С. 16–18.

31. Солнцев Ю.П., Вологжанина С.А., Ермаков Б.С. Козаченко А.В. Разработка способа контроля криогенного оборудования методом магнитометрии // Балтийские металлы, № 5, 2002. – С. 8–14.

32. Вологжанина С.А., Ермакова Т.В. Влияние структурных изменений на свойства Fe-C сплавов // Промышленная безопасность труда № 6, 2003. www/alf.center.com

33. Вологжанина С.А., Ермакова Т.В. Влияние зернограничных сегрегаций на свойства сталей после длительной эксплуатации // Промышленная безопасность труда № 6, 2003. www/alf.center.com

34. Вологжанина С.А., Ермакова Т.В. Исследование свойств материала трубопровода // Промышленная безопасность труда № 6, 2003. www/alf.center.com

35. Вологжанина С.А., Ермаков Б.С. Солнцев Ю.П. Козаченко А.В. Разработка способа контроля МКК криогенного оборудования методом магнитометрии //Известия СПбГУНиПТ, № 1, 2003. – С. 32–40.

36. Вологжанина С.А., Ермакова Т.В. Ермаков Б.С. Солнцев Ю.П. Оценка индивидуального ресурса оборудования криогенной техники //Известия СПбГУНиПТ, № 2, 2003. – С. 45–49.

37. Метастабильная аустенитная сталь. Патент № 2173351. Оpubл. 10.09.2001, Бюл. № 25. Вологжанина С.А., Солнцев Ю.П., Кривцов Ю.С., Штернин С.Л.

38. Способ диагностики и контроля качества материала трубопроводов. Патент № 2193771. Оpubл. 27.11.2002, Бюл. № 33. Вологжанина С.А., Ермаков Б.С. Солнцев Ю.П.