

Система метрологического обеспечения измерений концентрации водорода в металлах — основа безопасности нефтегазовой отрасли

А. М. ПОЛЯНСКИЙ*, В. А. ПОЛЯНСКИЙ**, Ю. А. ЯКОВЛЕВ*

* НПК Электронные и Пучковые Технологии, С.-Петербург, Россия,
e-mail: info@electronbeamtech.com

** Институт проблем машиноведения РАН, С.-Петербург, Россия

Показано, что свойства металлов сильно зависят как от повышенной концентрации водорода, так и от его перераспределения по энергиям связи. По статистике аварий наличие водорода в металле является во многих случаях основной причиной разрушения металлоконструкций при возникновении внутренних напряжений. Сделан вывод, что отсутствие единой метрологической системы измерений концентрации водорода не позволяет широко внедрить эффективный и надежный метод технологического контроля и предупреждения аварий.

Ключевые слова: водородная хрупкость, государственные стандартные образцы, международные сличения, концентрация водорода.

It is shown that the metal properties strongly depend on the increased concentration of hydrogen as well as from its binding energies redistribution. According to the accidents statistics the hydrogen is the main cause of the metal constructions destruction at the occurrence of internal strains. The absence of the uniform metrology system of the hydrogen concentration measurement does not allow to widely implement an efficient and reliable method of process control and accidents prevention.

Key words: hydrogen fragility, certified reference materials, international comparisons, hydrogen concentration.

Водород содержится во всех металлах и сплавах. В отличие от большинства других компонентов сплава он оказывает очень сильное влияние на механические свойства материалов. По степени влияния малых концентраций водорода на свойства металлов с ним можно сопоставить только фосфор. Отсутствие необходимого контроля содержания водорода в металле выдвигает задачу измерения его концентраций в разряд первостепенных. По статистике за последние 30 лет причиной 62,7 % всех аварий нефтеналивных емкостей в нашей стране было хрупкое разрушение, связанное с накоплением водорода, и только 12,4 % аварий произошли вследствие возгорания и взрывов.

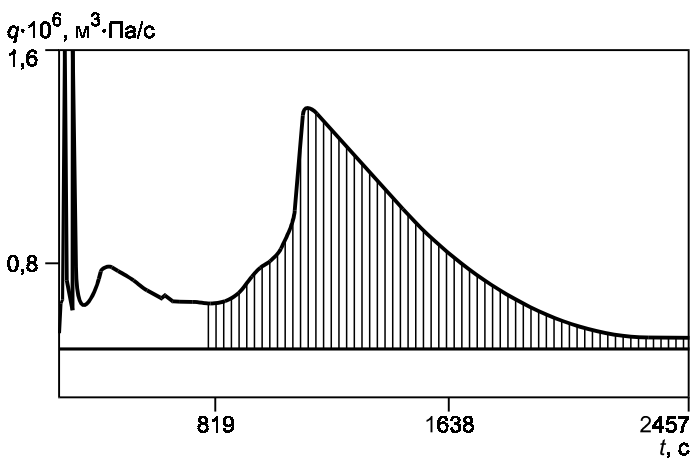


Рис. 1. Экстракционная кривая для образца сплава АМГ-5 — зависимость потока водорода от времени, приведенная к температуре 273,15 К

Практика исследования эксплуатируемых резервуаров показывает, что металл их стенок чаще всего подвержен глубокой язвенной коррозии, следствием которой является интенсивное локальное разрушение. На границе внутренних сварного шва и поверхности стенки наблюдается ножевая коррозия. Коррозия металла приводит к водородной хрупкости стали, из которой изготовлен резервуар. Водородная хрупкость и расслоение стенок — одна из основных причин аварийности на трубопроводных магистралях нефти и газа. Из-за значительных концентраций водорода в сырой нефти и газе трубопроводы на месторождениях приходится изготавливать из специальных дорогостоящих сортов сталей, но это лишь увеличивает срок службы, а проблема возникновения водородной хрупкости сохраняется.

Влияние водорода на свойства металлов исследуют уже более 150 лет. Случаи водородной хрупкости хорошо изучены, имеются экспериментальные данные о пороговых концентрациях водорода, при которых она возникает. Как правило, это очень малые концентрации в диапазоне $0,4\text{—}50\text{ млн}^{-1}$. Вместе с тем количественные данные не подкреплены общими эталонами и прослеживаемостью существующих стандартов к первичным эталонам, что приводит к существенному разбросу результатов при измерениях в различных лабораториях. Расхождения составляют от 0,2 до 2 раз, а в случае наноматериалов достигают 500 раз [1].

Современное измерительное оборудование, представленное на рынке, существенно различается и по способу извлечения водорода из пробы, и по принципу его регистрации. Измеренные концентрации водорода в одинаковых частях одной и той же пробы на разном оборудовании могут существенно расходиться [2], при этом система межлабо-

раторных сличений отсутствует как внутри России, так и в мировом масштабе.

Отсутствие единой метрологической базы не позволяет использовать информацию о концентрациях водорода при диагностике текущего состояния металлоконструкций. Фактически разработаны нормативы только на значения концентрации водорода в отливках и некоторых критических деталях, типа высокопрочных метизов. Отсутствуют также нормативы и для конечных изделий: проката, труб, деталей и узлов, полученных после механической и термической обработки. Не изучен вопрос накопления водорода в узлах металлоконструкций и трубопроводах в процессе их эксплуатации.

Экспериментальные исследования металлов проводили с применением анализатора водорода АВ-1. Этот прибор выпускается серийно, сертифицирован и эксплуатируется на ряде металлургических предприятий России. Основой измерений служит метод вакуум-нагрева. Образец исследуемого материала располагают внутри вакуумного экстрактора из кварцевого стекла. Экстрактор помещают в печь с заданной температурой экстракции, которая поддерживается с погрешностью 1 °С. Образец постепенно нагревается, при этом водород вместе с другими веществами диффундирует из образца в экстрактор. Газы, удаляемые из экстрактора вакуумной откачкой, поступают на вход масс-спектрометрического анализатора водорода, в котором измеряется его концентрация и фиксируется кривая зависимости потока водорода от времени (экстракционная кривая). Общее время анализа отмечают по моменту возвращения потока водорода к фоновым значениям.

Интеграл экстракционной кривой по времени определяет измеренное количество водорода, выделившееся из образца в процессе анализа. Типичная экстракционная кривая для алюминиево-магниевого сплава АМГ-5 приведена на рис. 1. Заштрихованная площадь соответствует количеству растворенного водорода, выделившемуся из образца. За нулевой уровень экстракционной кривой принимают фоновый поток водорода до и после проведения анализа. По массе образца и количеству экстрагированного водорода вычисляют относительную массовую концентрацию (содержание) водорода. Методику подготовки экстракционной системы, калибровку и проведение анализа содержания водорода выполняют согласно [3]. Были получены следующие результаты сходимости, выражаемые средним квадратическим отклонением (СКО), для государственных стандартных образцов (ГСО) алюминиевых сплавов: ГСО 1201, СКО 0,8 %; АД15-38-4, СКО 0,2 %; ГСО АМГ6, СКО 4,5 %; сплава 6082-26-391-2, СКО 1 %.

Было проведено одноосное растяжение образцов (размеры рабочей части 50×10×6 мм) трубной стали 35Г2, изготовленных из горячекатаной трубы Ø89×6 мм. После закалки при 850 °С образцы были отпущены в воде в течение 1 ч при температурах от 700 до 200 °С. Растяжение со скоростью деформирования $1,33 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$ проводили на универсальной испытательной машине 1231У-10 (опытный завод НИКИМП, Москва). Параллельно записывали параметры нагружения для определения механических характеристик образцов. Полученные при разрушении фрагменты образцов трубной стали 35Г2 разрезали на образцы массой 0,5–2 г [4].

Установлено резкое (до 4–5 раз) увеличение концентрации диффузно-подвижного водорода в зоне разрушения. Кроме того, выявлены корреляции между его начальной кон-

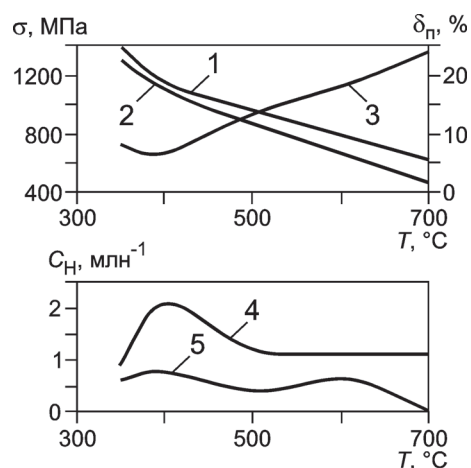


Рис. 2. Корреляции механических характеристик трубной стали и концентраций водорода при различных температурах отпуска T : $\sigma(T)$ — пределов прочности (1) и текучести (2); $\delta_n(T)$ — пластичности (3); $C_H(T)$ — концентрации диффузно-подвижного водорода (4) и водорода с большой энергией связи (5)

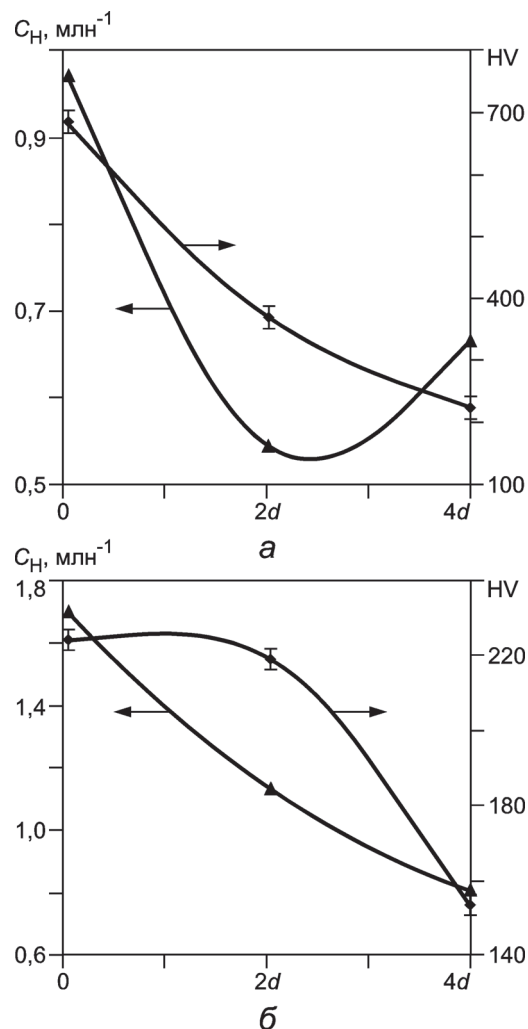


Рис. 3. Распределения твердости по Виккерсу HV и концентрация водорода C_H в образцах трубы Ø89×7 мм (а) и Ø114×9 мм (б) в зависимости от расстояния от устья трещины (d — характерная толщина стенки трубы)

центрацией в стали и механическими характеристиками, полученными при испытаниях. Соответствующие графики приведены на рис. 2.

Аналогичные результаты дало исследование металлопластиковой трубы с трещинами, образовавшимися в результате ее эксплуатации на нефтепромыслах [5]. Для анализа были вырезаны шесть образцов стали марки Ст20 из труб нефтепроводов $\varnothing 89 \times 7$ и $\varnothing 114 \times 9$ мм, находившихся в эксплуатации соответственно 9 и 14 лет. Измерение твердости образцов проводили по методу Виккерса с нагрузкой 100 г на твердоме HVS5. На рис. 3, а, б представлены совмещенные графики распределения твердости и концентрации водорода образцов, изготовленных из тела трубы вдали от трещины, в области трещины и в ее устье.

Трубки из титанового сплава диаметром 22 и толщиной стенки 2,6 мм длительное время подвергались неравномерному циклическому нагреву. Температура холодной части трубки составляла 100 °С, горячей — 300 °С, т. е. перепад температур на длине 15 см был около 200 °С. Закрепление концов трубки приводило к возникновению термомеханических напряжений. После примерно 15 000 циклов нагружения в точке с минимальной температурой образовались усталостные трещины. Из различных участков трубки были вырезаны образцы размером $3 \times 3 \times 2,6$ мм, в которых измеряли концентрацию водорода, результаты приведены в табл. 1.

Таблица 1

Результаты измерения концентрации водорода в титановых образцах

Образец, вырезанный из различных участков трубки	Суммарная концентрация водорода, млн ⁻¹
Из зоны разрушения	561,39
На расстоянии одного диаметра трубки от зоны разрушения	367,78
На расстоянии трех диаметров трубки от зоны разрушения	212,71

Измеренные концентрации водорода в 10—30 раз превышают результаты, полученные для этой же партии трубок с завода-изготовителя («металлургический» водород). Следовательно, в процессе эксплуатации под действием периодических нагрузок происходит постепенное насыщение материала трубок водородом. Кроме того, в зоне разрушения концентрации водорода в 2,5 раза выше, чем в остальных участках трубки.

Таким образом, приведенные данные показывают, что в ряде технологических процессов концентрации водорода постепенно увеличиваются и по ним можно определить срок службы и остаточный ресурс металла.

Важной информацией является корреляция энергии связи водорода и его концентрации [6]. Даже грубое разделение на диффузно-подвижный и сильно связанный водород позволяет точно предсказать разрушение материала и оценить его исходные характеристики. Между тем, в имеющихся стандартах отсутствует единство терминологии. Например, в [7] диффузно-подвижным водородом называется та его часть в металле, которая выделяется при температуре экстракции 120 °С. В [3] такой водород считается частью поверхностного. По мнению авторов этой статьи и некоторых других, наибольшее влияние на свойства сталей оказывает

водород, выделяющийся при температурах до 450 °С. Низкотемпературный водород согласно [7] характеризует поверхность открытых микротрещин.

В соответствии с [8] были исследованы высокопрочные метизы производства КНР. Одна из проблем, с которой столкнулись специалисты монтажных организаций, состояла в большом разбросе механических характеристик болтов от партии к партии. Вторая проблема — определение концентрации водорода в теле болта. В [8] содержится требование вытачивать образцы из центральной части тела болта и определять только суммарную концентрацию водорода. Были проведены измерения с разделением водорода на диффузно-подвижную и сильно связанную части; кроме того, исследованы различные участки метизов, в том числе содержащие антикоррозионное покрытие. Результаты исследований приведены в табл. 2.

Таблица 2

Результаты анализа концентрации водорода в метизах

Образец	Температура экстракции T , °С	C_H , млн ⁻¹	Суммарная концентрация C_H , млн ⁻¹
Внутренняя часть болта	530	0,911	1,112
	800	0,201	
Часть болта с резьбой	530	2,407	3,298
	800	0,641	
	800	0,250	

Суммарная концентрация водорода в теле болта оказалась около 1 млн⁻¹, что соответствует требованиям стандарта [8]. Вместе с тем, содержание водорода в антикоррозионном покрытии толщиной 10 мкм, выполненном по технологии «Dakromet», превысило 1000 млн⁻¹. Даже в случае равномерного распределения всего избыточного водорода из покрытия в теле болта его средняя концентрация составит около 3 млн⁻¹ (выше, чем указано в [8]). Необходимо учесть, что механические напряжения в различных частях болта будут существенно различаться, следовательно, будет происходить локальное накопление водорода в местах максимальных напряжений и развитие в них классической водородной хрупкости. Обнаружена также повышенная концентрация диффузно-подвижного водорода, обычно она составляет 0,05—0,2 млн⁻¹. Одной из возможных причин пятикратного увеличения концентрации диффузно-подвижного водорода является слишком большая доля металлолома в стали, из которой изготавливают эти метизы. При использовании данного крепежа существует потенциальная опасность массового выхода болтов из строя и обрушения конструкций мостов уже через 5—10 лет с начала их эксплуатации. Известно, например, что растяжка крыши велотрека в Крылатском (Москва) лопнула через 20 лет после монтажа вследствие водородной хрупкости, развившейся в результате диффузии водорода из слоя антикоррозионного цинкового покрытия.

С использованием анализатора АВ-1 были исследованы пластины из алюминий-магниевого сплава толщиной 4 мм, в которых при циклическом нагружении образовались усталостные трещины. После разрезания пластин на образцы шириной 7 и длиной 15 мм в них была определена концентрация водорода. Установлено, что на линии образова-

ния трещины она в 1,5 раза выше фоновой концентрации. Расстояние, на котором наблюдается градиент концентрации водорода, составляет примерно три толщины пластины. Повышенное содержание водорода имеется на линии трещины и ее продолжении, где она не видна.

Дополнительным индикатором разрушения является распределение водорода по его энергии связи. Изменения при усталостном нагружении происходят, в основном, при высоких концентрациях водорода с большой диффузионной подвижностью (энергия связи водорода 0,46 эВ), накапливается также водород с энергией связи 0,6 эВ. В остальных ловушках (пиках экстракционной кривой) содержание водорода изменилось в значительно меньшей степени (табл. 3).

Таблица 3

Распределение водорода по ловушкам различной природы в нагруженном и ненагруженном образцах

Номер пика экстракционной кривой	Содержание водорода, млн ⁻¹	
	в ненагруженных образцах	на линии трещины
1	0,178	0,428
2	0,267	0,295
3	0,534	0,483
4	0,238	0,376
5	0,207	0,349

Таким образом, при механическом циклическом нагружении и других видах нагрузок происходит как накопление водорода в зоне разрушения, так и его перераспределение по энергиям связи. В любом случае определение абсолютных значений концентрации водорода и его распределения по энергиям связи позволяет оценить характеристики готового изделия с достаточной для практики надежностью. Можно оценить влияние таких факторов, как выбор материала и способа нанесения защитного покрытия, и надежно предсказать ресурс работы изделия, что практически невозможно сделать только с учетом данных обычных механических испытаний.

Выводы. Результаты приведенных исследований показывают, что достоверные измерения концентраций водорода и его распределения по энергиям связи являются мощным инструментом входного контроля, диагностики и технического контроля состояния металлов и изделий из них. Особенно это актуально для нефтегазовой отрасли, где водородная хрупкость — основная причина всех аварий. Использование высокопрочных сталей в газопроводной системе привело к изменению характера разрушения трубопроводов. Оно происходит по сценарию хрупкого разрушения без видимых предвестников. Особенно это опасно для морских участков, где коррозия в морской воде и низкая температура эксплуатации увеличивают вероятность хрупкого разрушения

стенок трубопроводов. Наиболее критична область восприимчивых к водороду сварных швов.

Несмотря на то, что водород представляет такую большую опасность, его концентрацию измеряют обычно на этапе производства отливок и изредка в готовой продукции. Водородный мониторинг газопроводной системы практически не применяется. Отсутствуют соответствующие процедуры контроля при оценке и продлении ресурса работы готовых металлоконструкций. Разработке соответствующей базы знаний мешает отсутствие единой метрологической системы, международных сличений эталонов и методов измерений, нет единого определения концентрации водорода в металлах. В некоторых стандартах методы извлечения водорода из пробы не отделены от конкретных приборов для измерения концентрации водорода. Создание метрологической системы для измерения концентраций водорода и его распределения по энергиям связи позволит упорядочить имеющиеся знания, создать систему водородного мониторинга, что существенно увеличит надежность эксплуатации металлоконструкций в нефтегазовой отрасли.

Литература

1. Нечаев Ю. С. О природе, кинетике и предельных значениях сорбции водорода углеродными наноструктурами // УФН. 2006. Т. 176. № 6. С. 582—610.
2. Полянский А. М., Полянский В. А., Яковлев Ю. А. Исследование полноты дегазации образцов при анализе содержания водорода в алюминиевых сплавах // Металлург. 2011. № 4. С. 87—92.
3. ГОСТ 21132.1—98. Алюминий и сплавы алюминиевые. Методы определения водорода в твердом металле вакуум-нагревом.
4. Мерсон Д. Л. и др. Связь механических характеристик стали 35Г2 с содержанием водорода и параметрами акустической эмиссии // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2008. № 2. Т. 74. С. 57—61.
5. Гареев А. Г. и др. Откуда берутся трещины // Технадзор. 2011. № 11(60). С. 18—21.
6. Походня И. К. Физическая природа обусловленных водородом холодных трещин в сварных соединениях конструкционных сталей // Автоматическая сварка. 1997. № 5 (530). С. 3—12.
7. ГОСТ 23338—91. Сварка металлов. Методы определения содержания диффузионного водорода в наплавленном металле и металле шва.
8. ГОСТ Р 52643—2006. Болты и гайки высокопрочные и шайбы для металлических конструкций. Общие технические условия.

Дата принятия 20.11.2012 г.