приоритет2030^
лидерами становятся

Коррозия в нефтяной и газовой промышленности

научно-техническая конференция

06.09.2022

г. Самара

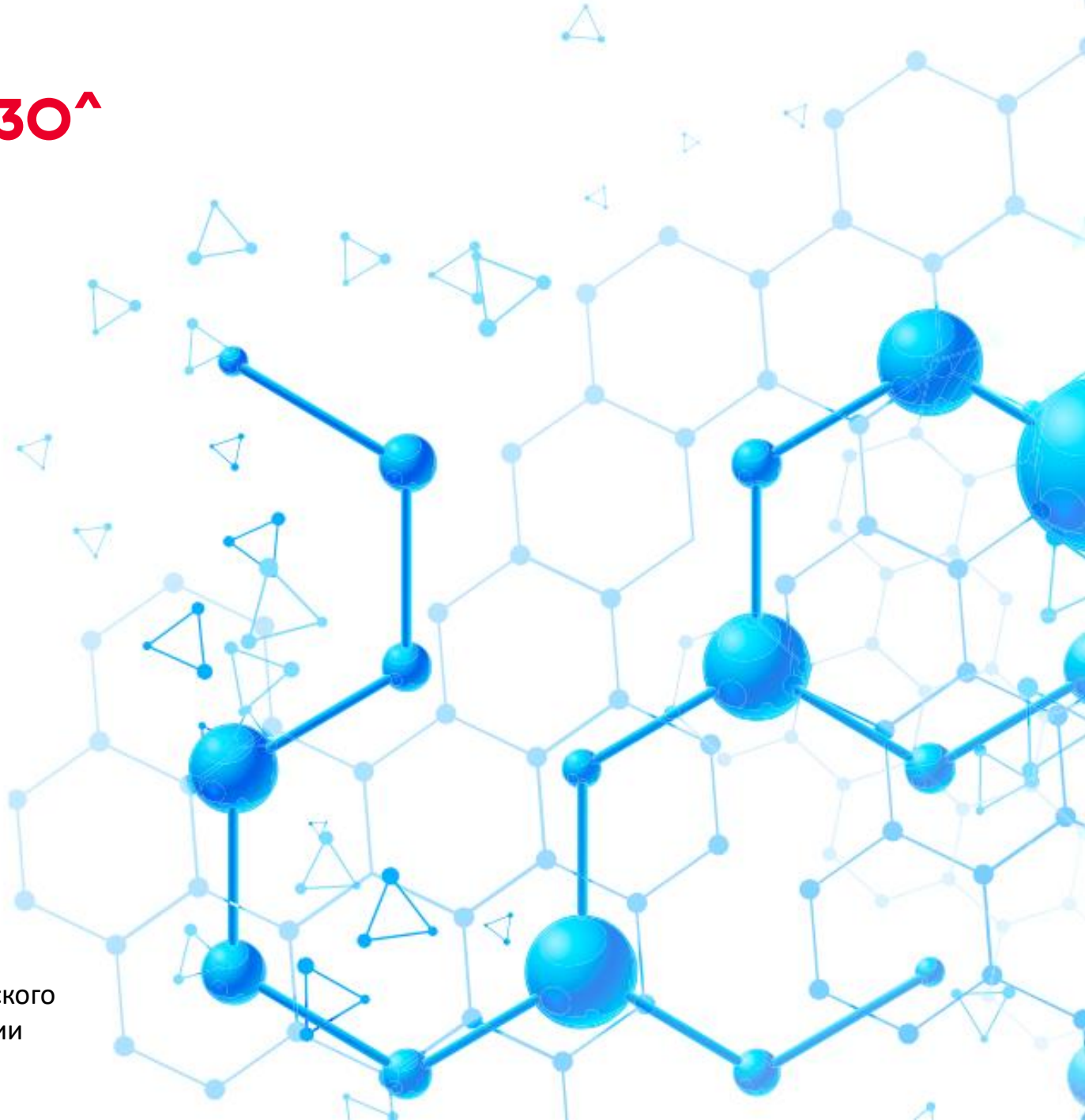
Обзорная лекция.

Водород в металлах.

к.т.н. Цветков Антон Сергеевич

tsvetkov_as@spbstu.ru

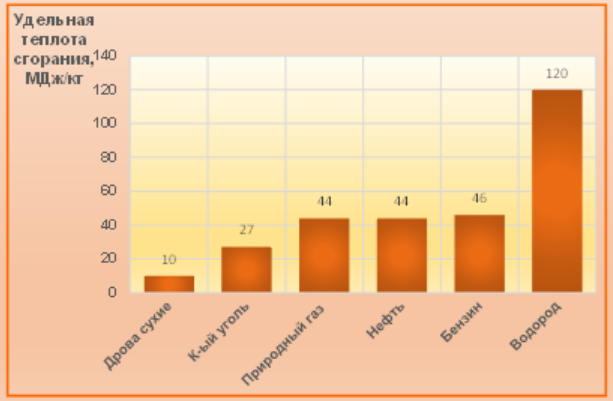
Проект выполнен при финансовой поддержке программы стратегического академического лидерства «Приоритет 2030» Российской Федерации (Договор 075-15-2021-1333 от 30.09.2021)



Преимущества водородного топлива

Водород - перспективный источник энергии. Основные преимущества:

Высокие энергетические показатели



Неисчерпаемость и разнообразие способов получения

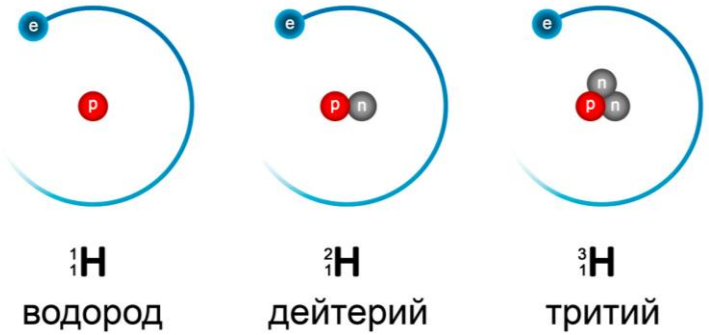
- Электролиз от ВИЭ: малая гидроэнергетика, энергия солнца и ветра
- Паровая конверсия с утилизацией углекислого газа
- Пиролиз/Крекинг природного газа
- Электролиз от атомной энергии
- Газификация угля
- Парогазовая конверсия

Экологичность

В результате сгорания не происходит образования углекислого и угарного газов







Водород

Самый распространенный элемент

В смеси
с воздухом или кислородом
(а также в присутствии
фтора и хлора) горюч и крайне
пожаро- и взрывоопасен.
При объёмном отношении
водорода и кислорода 2:1
или водорода и воздуха 2:5
образуется взрывоопасная смесь

Газообразный водород:
Без цвета, без вкуса, без запаха
в 14,4 раза легче воздуха,
плохо растворим в воде
Жидкий водород:
существует в очень узком интервале
температур от −252,76 до −259,2 °C.
Твёрдый водород;
температура плавления −259,2 °C,
снегоподобная масса

Водород хорошо растворим в металлах (Ni, Pt, Pd и др.). С растворимостью водорода в металлах связана его способность диффундировать через них; диффузия через сталь может сопровождаться ее разрушением, например вследствие взаимодействия водорода с углеродом. **В серебре водород практически не растворим.**

Наводороживание сталей:
Растворимость водорода в железе и сталях

наводороживание - внедрение водорода в металл из водных растворов или газонасыщенной среды, содержащей наводороживающий агент, под воздействием постоянного тока (гальваностатический режим), постоянного электродного потенциала (потенциостатический режим), путем коррозионных процессов или при взаимодействии с газовой средой при комнатной или повышенной температуре и при высоком давлении.

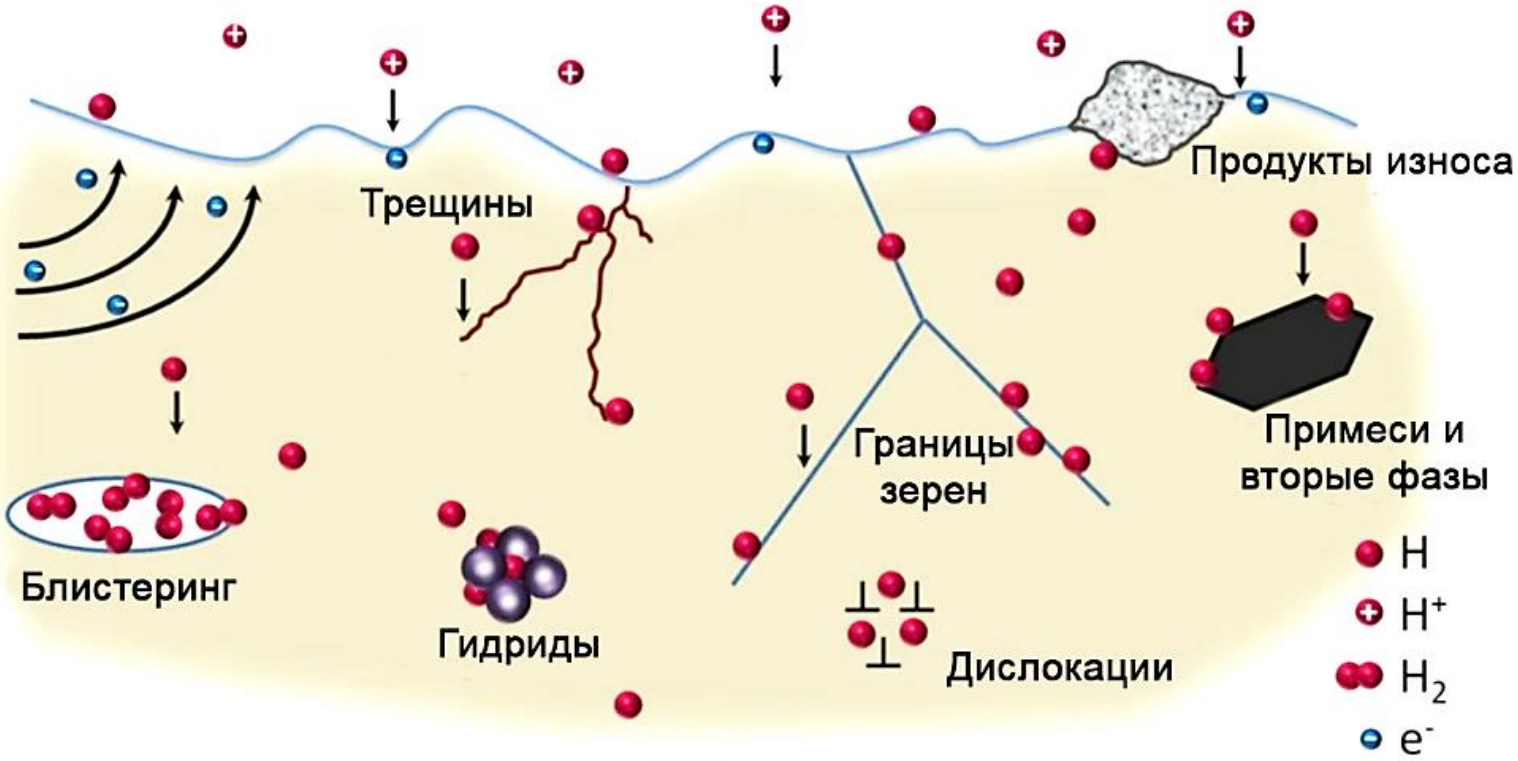
Атом водорода имеет чрезвычайно малый радиус, вследствие чего из всех химических элементов, растворяющихся в сплавах на железной основе, он имеет наибольшую диффузионную подвижность. **При комнатной температуре его коэффициент диффузии на 12 порядков выше по сравнению с другими примесными атомами**.

Проникновение водорода в сталь может происходить при:
- выплавке, разливке, сварке и термической обработке,
- в ходе химических и электрохимических процессов (травление окалины, электроосаждение покрытий и пр.),
- при контакте металла с водородосодержащими средами при условии высоких температур и / или давлений.

При комнатной температуре растворимость водорода в кристаллической решетке незначительна.
Преимущественная концентрация наблюдается в областях металла с пониженной свободной энергией, в так называемых «водородных ловушках».
Роль водородных ловушек могут играть любые структурные неоднородности и дефекты металла. С ловушками каждого типа водород имеет разную энергию связи. Чем она выше, тем меньше вероятность выхода водорода из ловушки в кристаллическую решетку при прочих равных условиях (температура, давление, напряжение и т.д.).

Наводороживание сталей: Состояние водорода в металле

- частично экранированный протон H^+
- атом
- молекула
- ион в гидридных связях легирующих элементов
- адсорбироваться на поверхности микронесплошностей и частицах вторичных фаз, скапливаться в микропорах и коллекторах

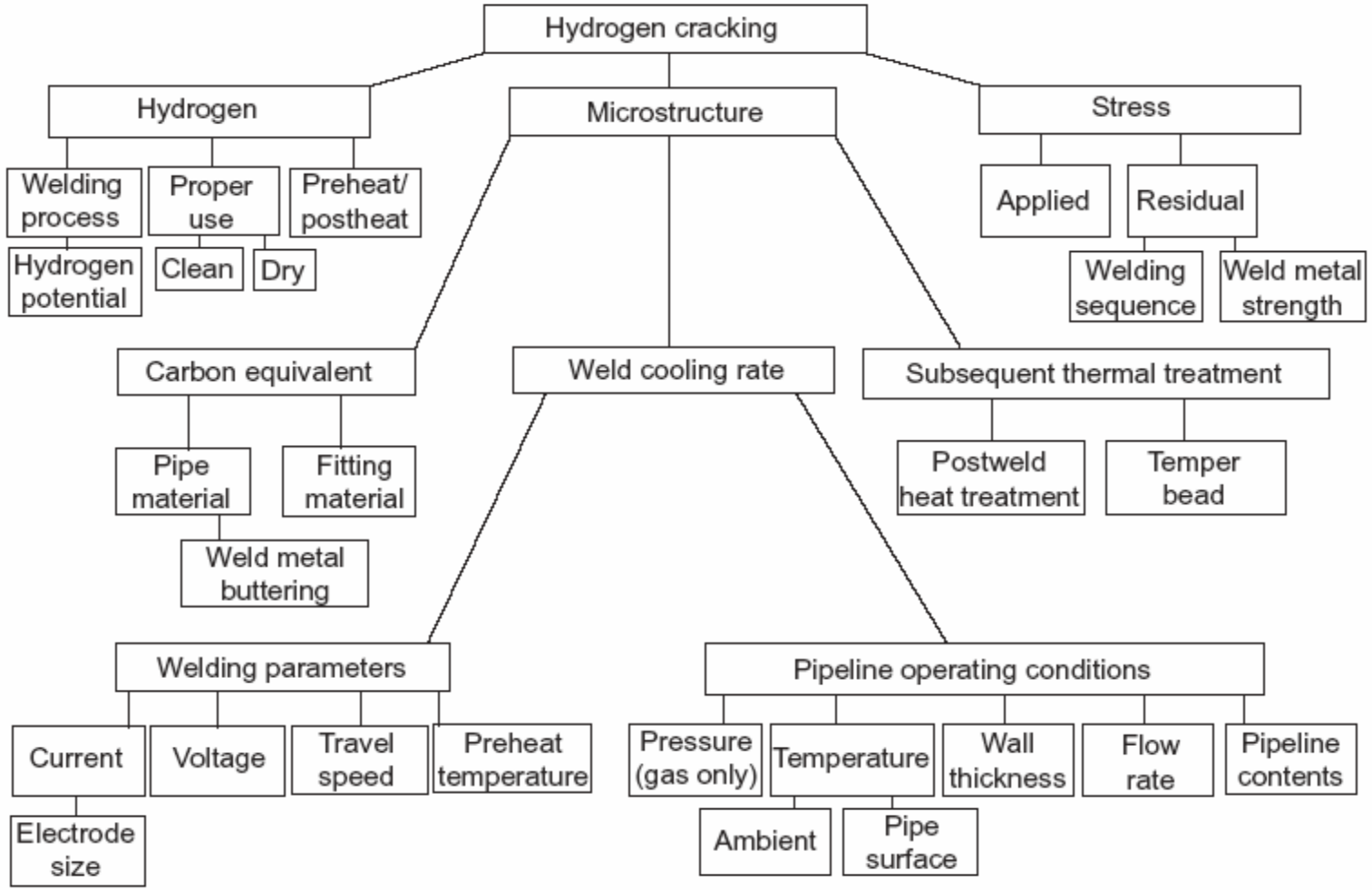


Физико-химическое воздействие водорода проявляется:
в увеличении равновесной концентрации вакансий
сильном росте диффузионной подвижности атомов компонентов стали (как замещения, так и внедрения).
Водород образует химические соединения и меняет кристаллическую структуру материала, вследствие гидридообразования с титаном, магнием, бериллием и др.
Водород, растворенный в материале, вызывает расширение кристаллической решетки. Соответственно, любые неоднородности и градиенты концентрации водорода, обусловленные внешними или внутренними факторами, приводят к появлению, перераспределению и релаксации внутренних напряжений, а также декогезии в межзереном пространстве поликристаллических металлов, что приводит к водородному растрескиванию.

Наводороживание сталей: Водородное охрупчивание

- процесс, ведущий к понижению вязкости или пластичности металла вследствие поглощения водорода.

Факторы, влияющие на водородное охрупчивание



Существует несколько видов водородного охрупчивания стали, которые подразделяются по обратимости процесса разрушения.

Основные типы воздействия:

- Обратимость первого рода связана с удалением водорода из металла.
- Обратимость второго рода – с устранением источников водородной хрупкости при снятии напряжений.

Последствия наводороживания сталей:
Необратимая водородная хрупкость сталей

Хрупкость первого рода – необратимая хрупкость, усиливается с увеличением скорости деформации:

1. **Водородная коррозия** – хрупкость, обусловленная продуктами взаимодействия водорода с примесями, с образованием внутри металла газа высокого давления. Наиболее подвержены: сталь, медь, серебро.
2. **Хрупкость, связанная с высоким давлением молекулярного водорода.** Предрасположены: сталь, никель, медь и марганец. При понижении температуры растворимость водорода уменьшается, а давление молекул водорода в дефектах увеличивается.
3. **Гидридная хрупкость** - образование гидридной фазы в металлах и сплавах на их основе: уран, тантал, ниобий, цирконий, титан. Растворимость водорода в этих металлах мала.
4. **Хладноломкость**, возникающая при искажениях решетки в процессе растворения водорода. Подвержены: ниобий, ванадий, α+β и β-титановые сплавы. Хрупкость начинает проявляться при концентрациях, недостаточных для образования гидридов.

Последствия наводороживания сталей:
Необратимая и обратимая водородная хрупкость сталей

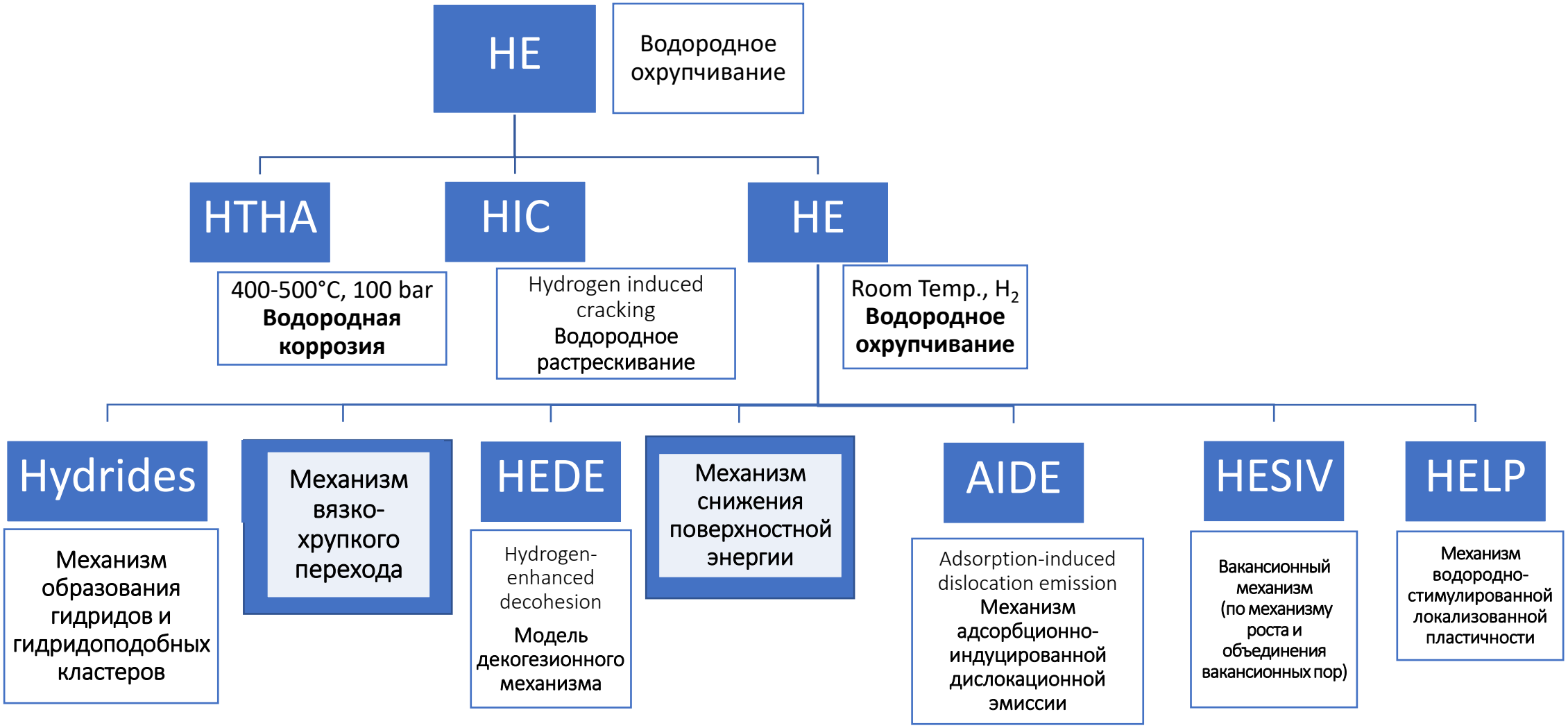
Хрупкость второго рода может быть обратимой и необратимой, проявляется в определённом интервале температур и скоростей деформации, обусловлена наличием в стали диффузионно-подвижного водорода:

1. **Необратимая хрупкость** появляется в результате распада пересыщенных относительно водорода твердых растворов. Предрасположены: цирконий, титан α+β и α-титановые сплавы. При больших скоростях деформации хрупкость не проявляется, однако при малой скорости пластической деформации твердые растворы распадаются либо с выделением молекулярного водорода, либо с образованием гидридов.
2. **Хрупкость, обусловленная взаимодействием атомов водорода с дислокациями**, является обратимой. Склонны все металлы с заметной растворимостью водорода.
3. **Обратимая хрупкость в результате направленной диффузии** атомов водорода. Подвержены все металлы с заметной растворимостью водорода.

Обратимое охрупчивание устраняется при нагреве металла.
Поглощенный водород выделяется, а механические свойства восстанавливаются до исходных значений.

Необратимая водородная хрупкость термической обработкой не устраняется.

Теории и механизмы водородного охрупчивания:



механизмы хрупкого разрушения, в которых подразумевается, что водород тем или иным образом облегчает разрушение отрывом

механизмы, в которых основная роль водорода заключается в облегчении вязкого разрушения

Теории и механизмы водородного охрупчивания: Водородная коррозия

повреждение стали и ее охрупчивание под влиянием
длительного воздействия водородной среды при повышенных температурах эксплуатации
в результате физико-химического взаимодействия водорода с отдельными компонентами и/или фазами сплава.

Водородное повреждение при повышенных температурах связано
с обезуглероживанием и образованием продуктов
реакции между водородом и углеродом по типу :

$$Fe_3C + 2H_2 = 3Fe + CH_4$$

При повышенных температурах и давлениях возможно диссоциация карбидной составляющей и ухудшением свойств стали.

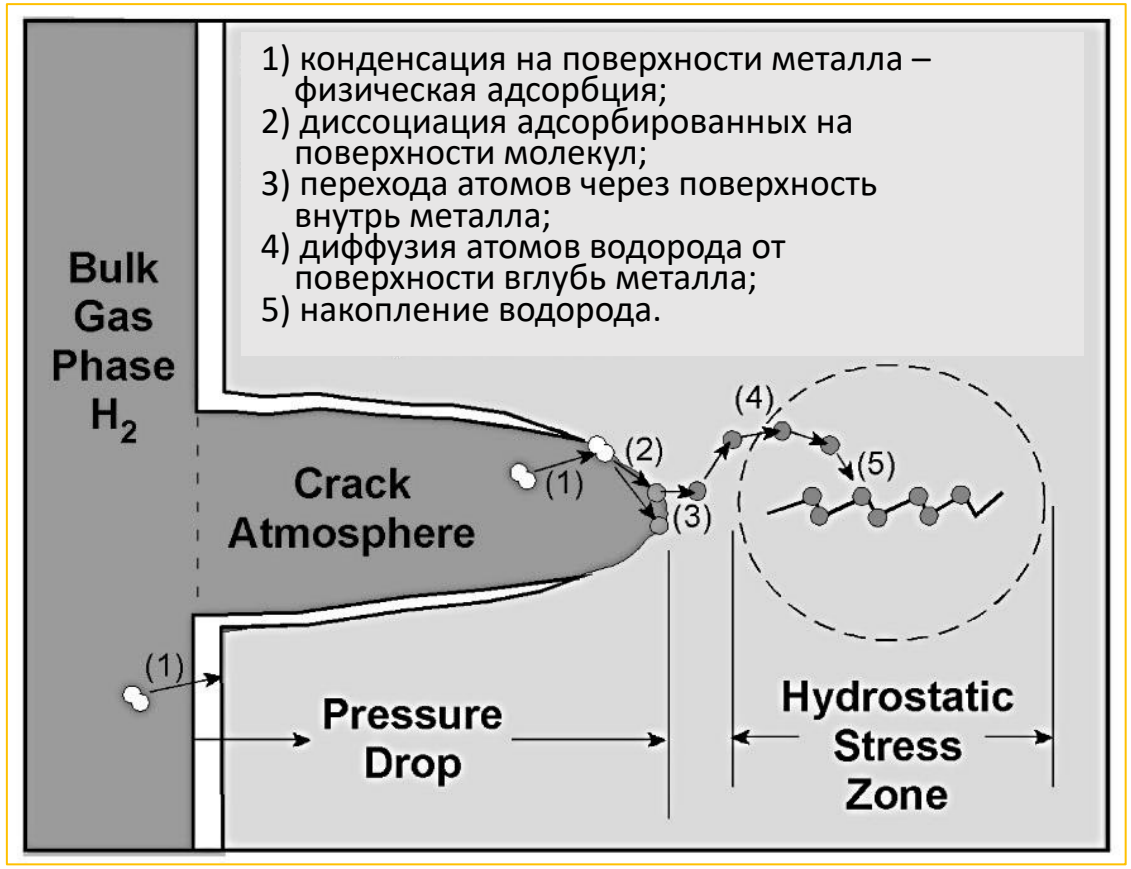
Теории и механизмы обратимой водородной хрупкости: Механизм высокого давления водорода

Самой первой из разработанных теорий водородной хрупкости является **теория высокого давления водорода**.

В металле всегда присутствуют различные несплошности, которые выполняют роль «коллекторов» или «ловушек водорода». **Диффундирующие по кристаллической решетке ионы рекомбинируются и превращаются в молекулы, не способные к обратному переходу в металл**.

В ходе этого процесса происходит накопление газа и увеличение давления в ловушках до нескольких атмосфер, что приводит к вздутиям на поверхности металла и трещинам внутри него (**HIC – Hydrogen induced cracking**).

Данная теория описывает появление пористости в материале, однако с помощью нее невозможно объяснить возникновение сколоподобного разрушения.



Теории и механизмы обратимой водородной хрупкости: Декогезионный механизм

Модель декогезионного механизма – **HEDE (hydrogen-enhanced decohesion)** – основана на гипотезе о том, что водород, растворенный в стали (и некоторых других металлах), **снижает силы межатомного взаимодействия в кристаллической решетке.**

Предполагается, что декогезия происходит непосредственно в зоне устья трещины, на расстоянии нескольких нанометров от ее конца, где при **воздействии нагрузки в среде газообразного водорода устанавливается максимальное напряжение**.

Ослабление прочности межатомных связей объясняется взаимодействием электронов между растворенным водородом и железом. Под действием растягивающих напряжений происходит разрыв связей, приводящий к хрупкому межзерновому или транскристаллитному разрушению.

Экспериментальные доказательства этого явления были получены в ходе опытов с ионным пучком полевого микроскопа. В качестве рабочего газа применялся водород.

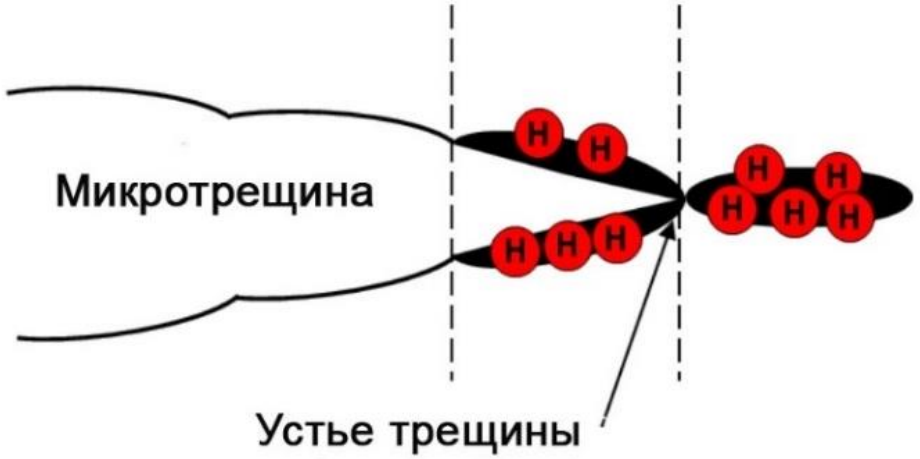
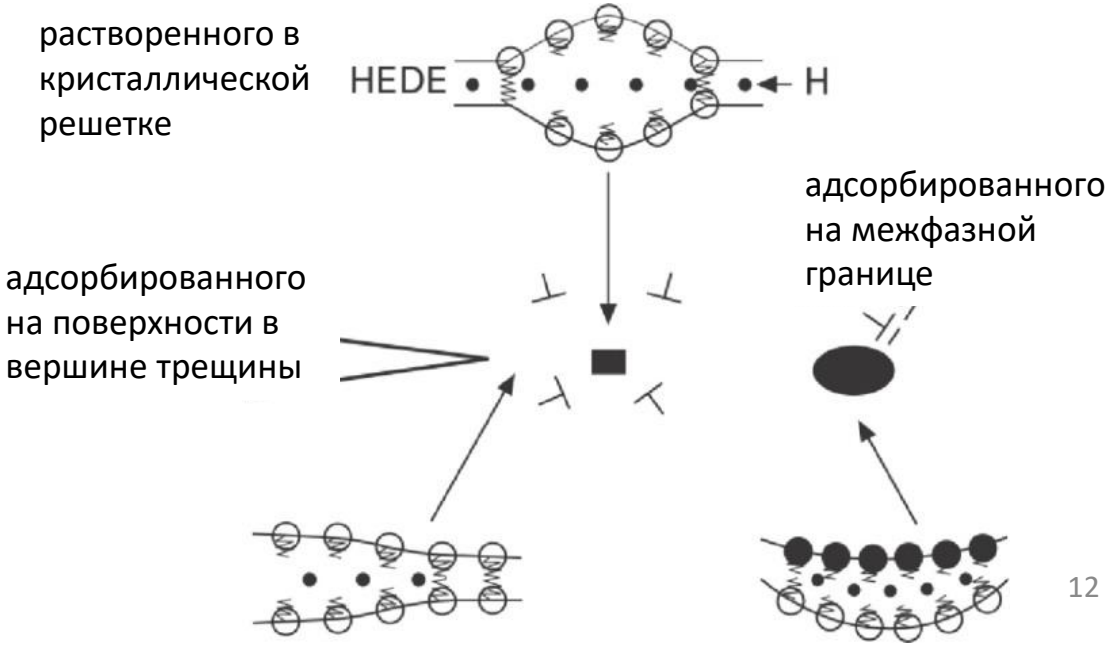


Схема механизма HEDE в среде водорода

разрыв ослабленных межатомных связей за счет водорода



Теории и механизмы обратимой водородной хрупкости: Механизм водородо-стимулированной локализованной пластичности (HELP)

Согласно данному механизму водород способен адсорбироваться на поверхности трещин и облегчать раскрытие, путем снижения их поверхностной энергии.
Водород в микрообъеме не охрупчивает металлы, а напротив, приводит к увеличению подвижности дислокаций.

Эта гипотеза легла в основу наиболее распространенной на данный момент теории водородно-стимулированной локализованной пластичности – **HELP (hydrogen enhanced localized plasticity)**.

Согласно теории, происходит **обогащение водородом отдельных участков металла, особенно вблизи устья трещин**.

В результате этого **трещина растет по вязкому механизму, однако пластическая зона впереди ее устья сокращается**.

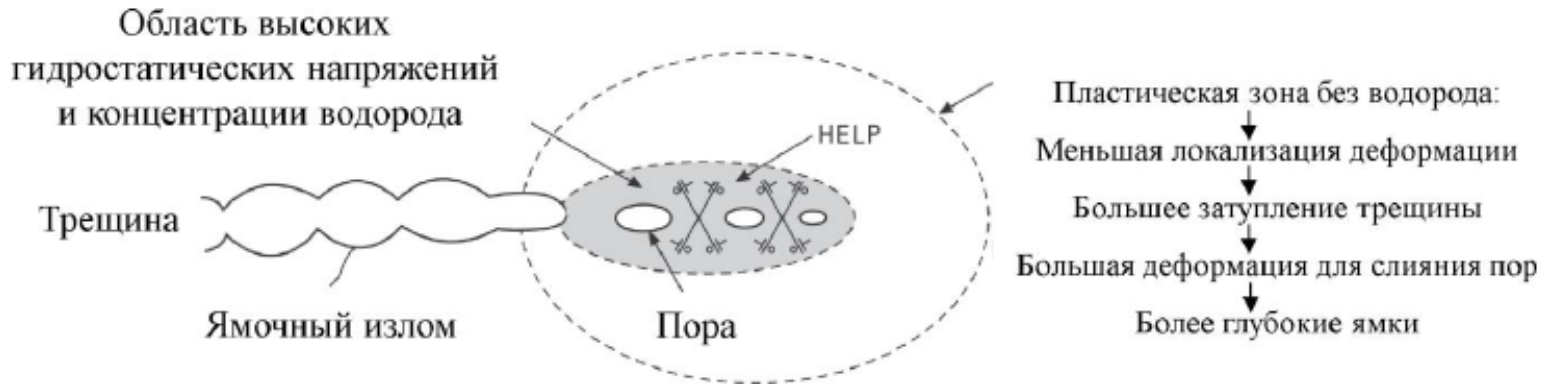


Схема HELP механизма

Теории и механизмы обратимой водородной хрупкости: Механизм адсорбционно-индуцированной дислокационной эмиссии (AIDE)

AIDE – adsorption-induced dislocation emission, по сути, представляет собой комбинацию механизмов HEDE и HELP.

Считается, что **атомы растворенного водорода адсорбируются на поверхности в области концентрации напряжений**, например, в вершинах трещин. Вследствие этого происходит **ослабление межатомных связей по механизму HEDE и рост трещин за счет эмиссии дислокаций по механизму HELP**.

Принципиальное отличие механизма AIDE от механизма HELP заключается в том, что для его реализации не требуется растворенный водород, достаточно лишь адсорбированного.

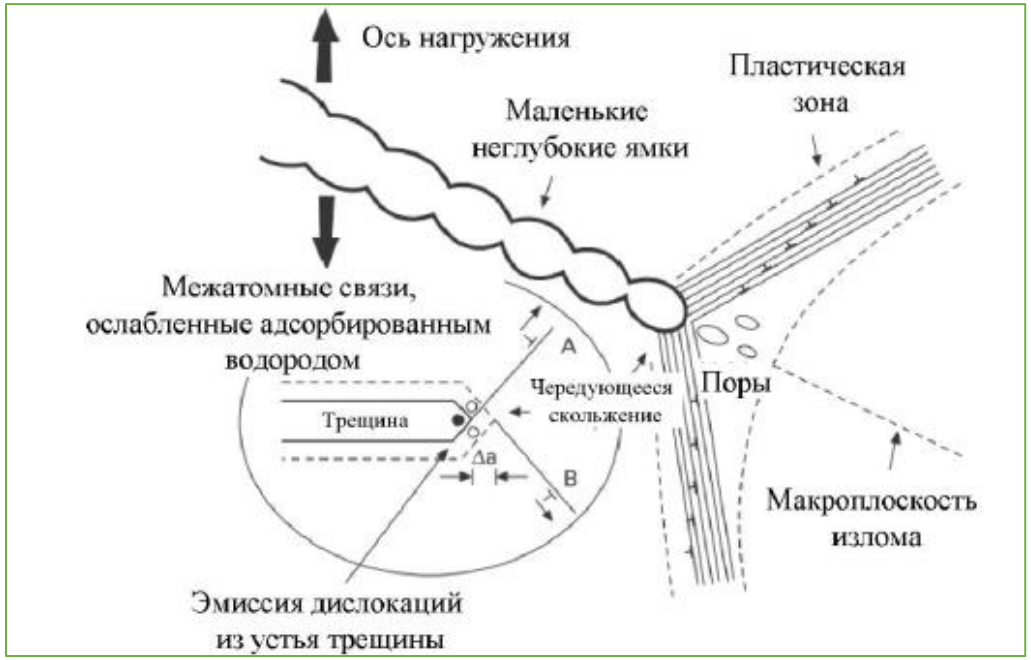


Схема AIDE механизма

водород, адсорбируясь на поверхности металла, в том числе в устье трещины, облегчает образование дислокаций за счет понижения поверхностной энергии и таким образом активирует эмиссию дислокаций из вершины трещины

Теории и механизмы обратимой водородной хрупкости:

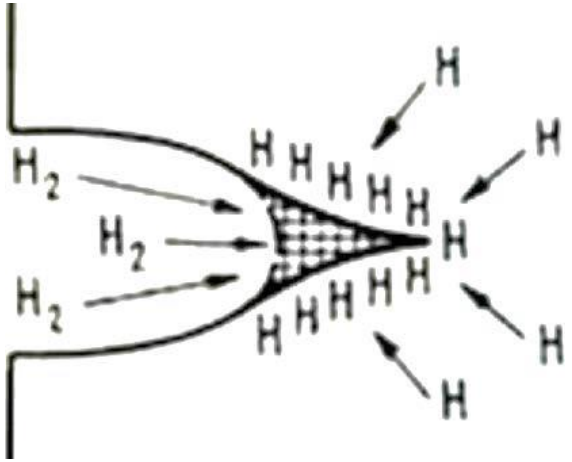
Вакансионный механизм (HESIV)

hydrogen-enhanced strain-induced vacancies (водородо-стимулированные деформационные вакансии).

Водород приводит к существенному увеличению концентрации вакансий, их стабилизации и снижению подвижности, а также способствует их объединению в кластеры, которые в дальнейшем служат зародышами пор. Механизм подразумевает, что **в процессе пластической деформации наводороженного материала, вследствие взаимодействия дислокаций (например, при их аннигиляции) образуется множество неравновесных вакансий**, которые, могут стабилизироваться при взаимодействии с ними водорода. **Скопления таких вакансий затем превращаются в нанопоры и в конечном итоге формируют вязкую трещину**.

Механизм снижения поверхностной энергии

водород, адсорбируясь на поверхности металла, и в том числе на поверхности трещины, снижает ее поверхностную энергию, что согласно теории хрупкого разрушения должно привести к облегчению развития трещины по хрупкому механизму отрыва



Механизм вязко-хрупкого перехода

водород, накапливаясь вокруг устья трещины, блокирует эмиссию дислокаций и, как следствие, препятствует пластическому затуплению трещины. Единственный механизм сброса напряжений в такой трещине – это **разрушение сколом при критической концентрации водорода**.

Последствия присутствия водорода в металле:

Охрупчивание металлов происходит **из-за проникновения водорода** в структуру.

Наибольшая интенсивность наблюдается в местах пластической деформации металлов (вмятинах, трещинах) и на участках напряженного состояния, таких как сварной шов.

Стали и сплавы, содержащие водород в междоузлиях, не всегда разрушаются. Они почти всегда теряют пластичность, но растрескивание возникает при одновременном воздействии высокого приложенного или остаточного напряжения. Растрескивание преимущественно происходит транскристаллитно.

Водородное охрупчивание металла в противоположность хладноломкости проявляется тем сильнее, чем медленнее материал подвергается деформации. Еще одной отличительной особенностью водородного охрупчивания является снижение пластичности, не приводящее, однако, к полному охрупчиванию.

Хрупкость водородного типа может сопровождаться увеличением временного сопротивления разрыву и снижением пластических характеристик (удлинения и сужения).

Последствия присутствия водорода в металле:

В условиях эксплуатации стальных трубопроводов наиболее часто встречаются комплексные воздействия нескольких механизмов водородного охрупчивания.

При наводороживании поверхностного слоя возможен механизм образования молекулярного водорода при избыточном внутреннем давлении и образование трещин или блистеров в приповерхностных дефектах (работает механизм декогезии).

Образование дефекта (либо его наличие) и диффузия водорода к концентратору напряжений возможно в соответствии с адсорбционной теорией, декогезионным механизмом, механизмом увеличения локальной пластичности и через захват водорода ловушками.

При достаточной пластичности, необходимой толщине и/или соответствующих нагрузках – дефект может затупиться и дальнейшее разрушение не пойдет.

Постепенное накопление водорода в вершине трещины при одновременных знакопеременных нагрузках, пульсации, растягивающих напряжениях и т.д. – в негативном случае приведет к растрескиванию.

Существует необходимость оценки водородного охрупчивания и изучения влияния водорода на структуру и свойства стали.

Санкт-Петербургский
политехнический университет
Петра Великого

Научно-технологический комплекс
новые технологии и материалы

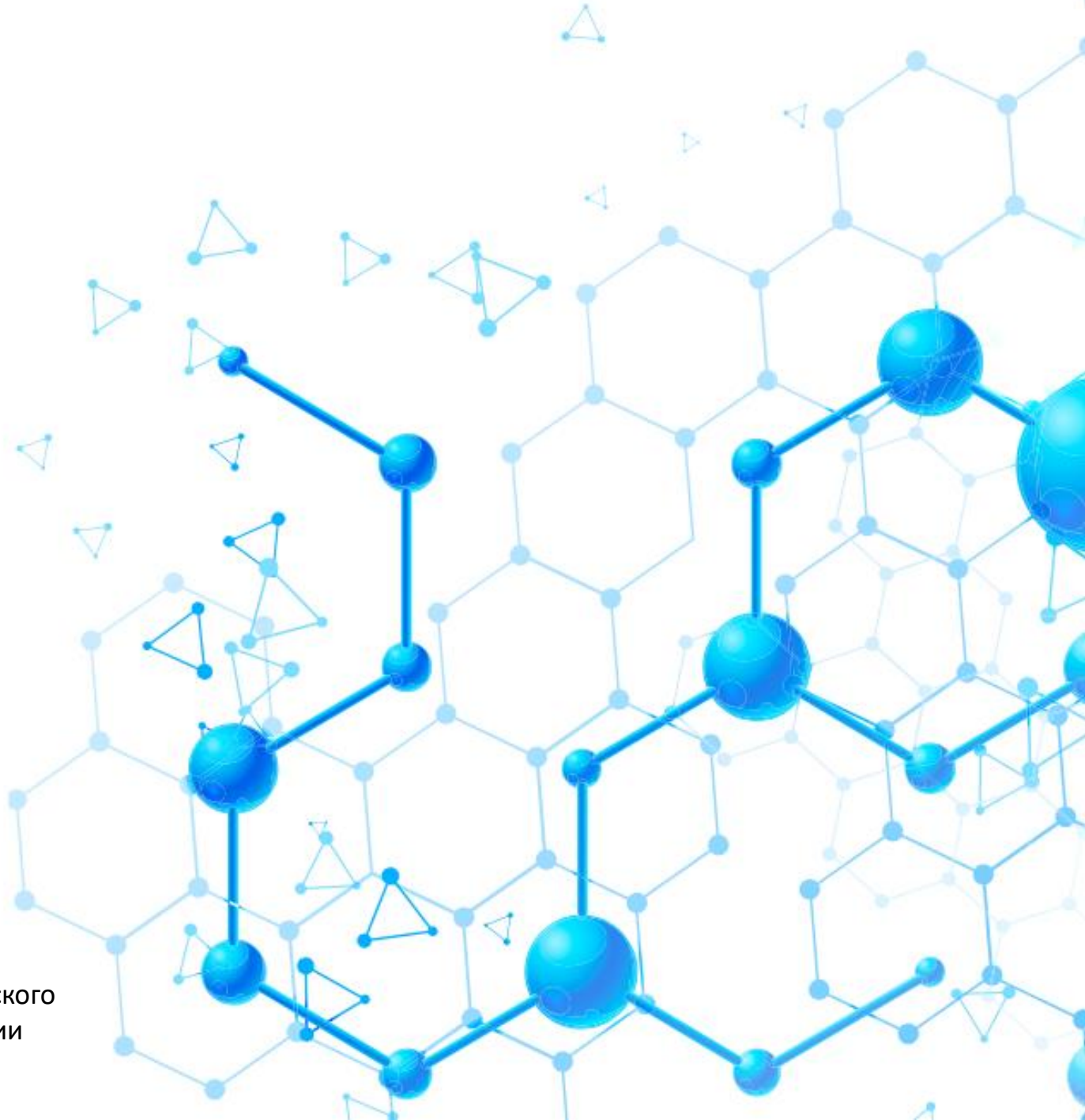
Спасибо за внимание!

к.т.н. Цветков Антон Сергеевич

tsvetkov_as@spbstu.ru

приоритет2030^
лидерами становятся

Проект выполнен при финансовой поддержке программы стратегического академического лидерства «Приоритет 2030» Российской Федерации (Договор 075-15-2021-1333 от 30.09.2021)



НПЦ САМАРА

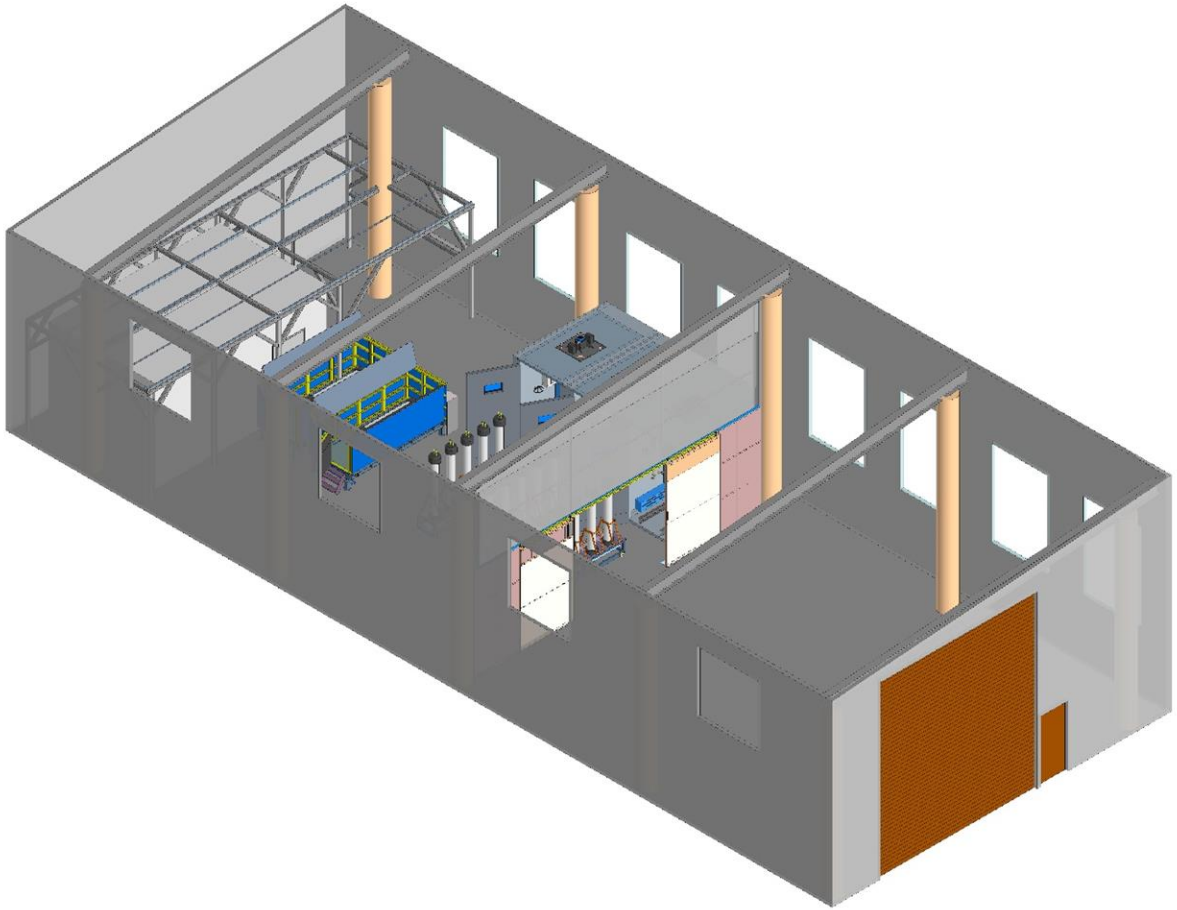
Стендовые испытания трубных сталей в среде газообразного водорода

Докладчик:
Веревкин Александр Григорьевич
Директор по развитию, к.х.н

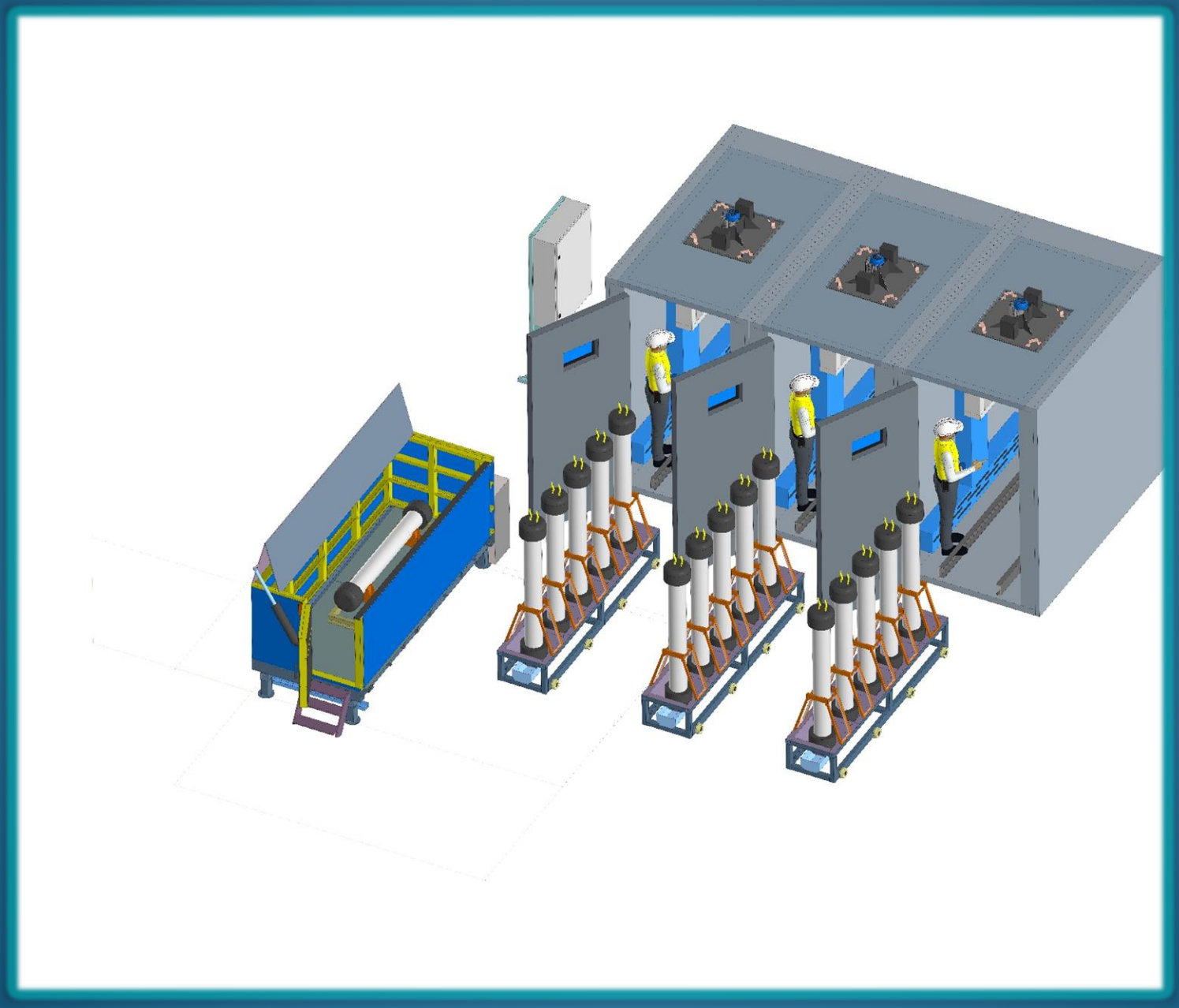
ООО «НПЦ «Самара» сегодня:

- С 2005 года оказываем наукомёмкие услуги и производим высокотехнологичное оборудование;
- Более 50 высококвалифицированных сотрудника в Самаре (7 кандидатов наук) + 40 сотрудников отдела инспекционного контроля;
- Более 100 комплексных исследований и 50 судебных экспертиз в год;
- Аккредитация Федеральной службой по аккредитации, НИИ «Транснефть», Интергазсерт, Арбитражные суды;
- Один из крупнейших центров по исследованиям сталей и покрытий нефтегазопроводных труб;
- Более 50 научных работ в области защиты от коррозии, 9 патентов, внедренных на производстве, и приносящих прибыль заказчику;
- Область присутствия от Европы (Германия, Англия) до Азии (Узбекистан, Казахстан);
- Собственный конструкторский отдел и производство;

Стендовые испытания неметаллических труб

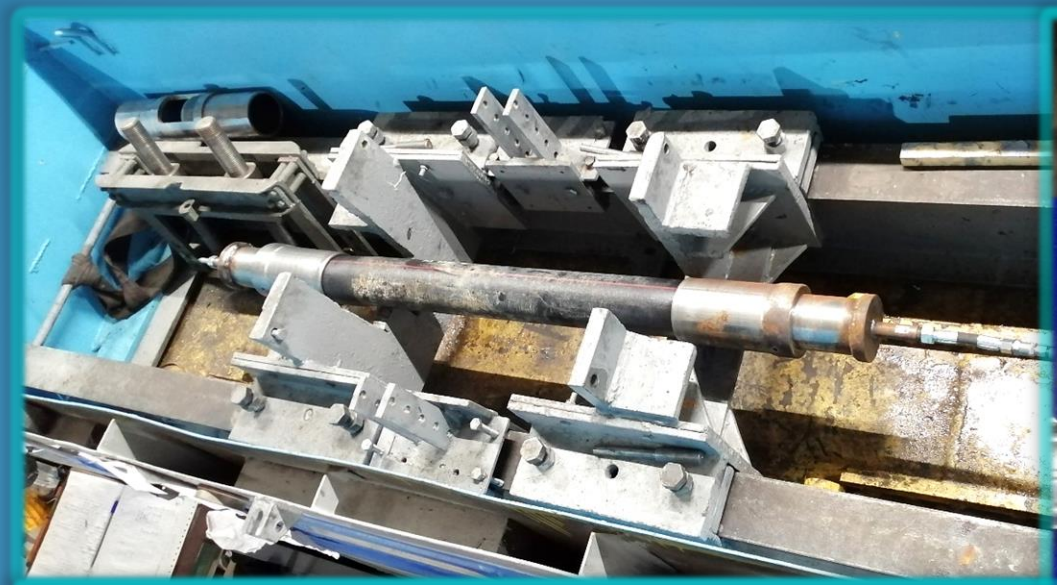


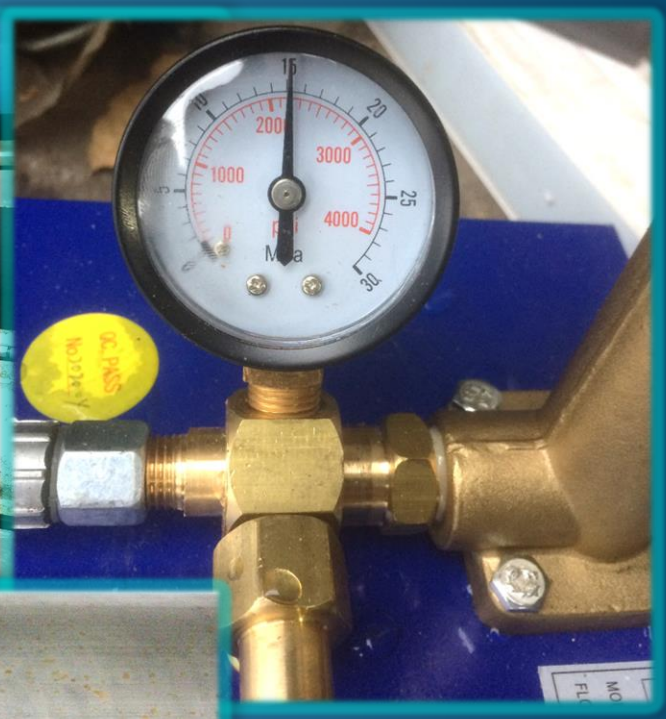
Стендовые испытания неметаллических труб



Стендовые испытания неметаллических труб









Стендовые испытания неметаллических труб



Испытательный стенд на стойкость к декомпрессионному схлопыванию МПТК

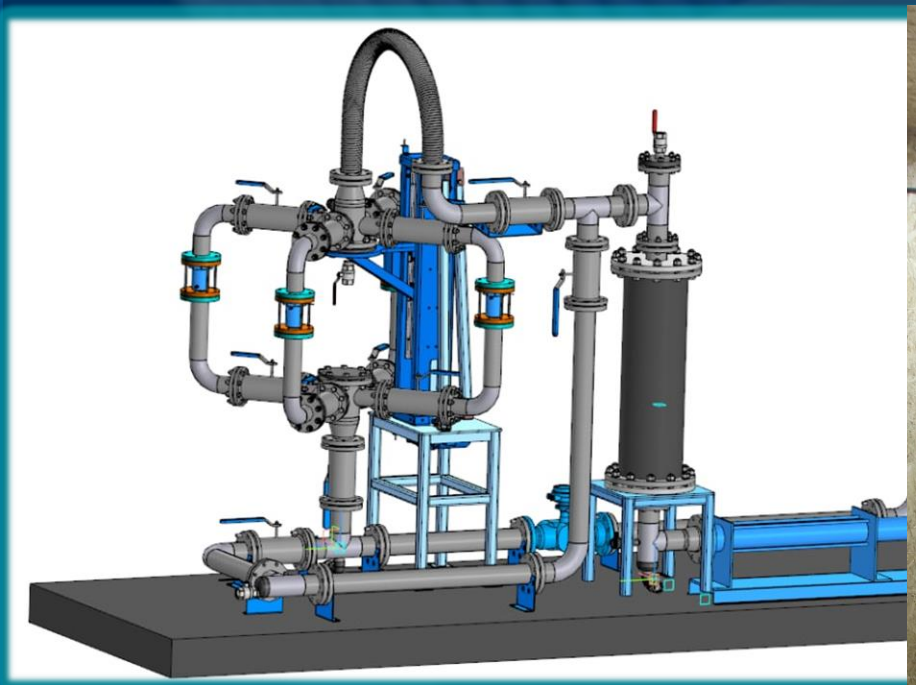


Определение стойкости ПАТ к воздействию внутреннего гидравлического давления проводилось на шести патрубках в состоянии поставки

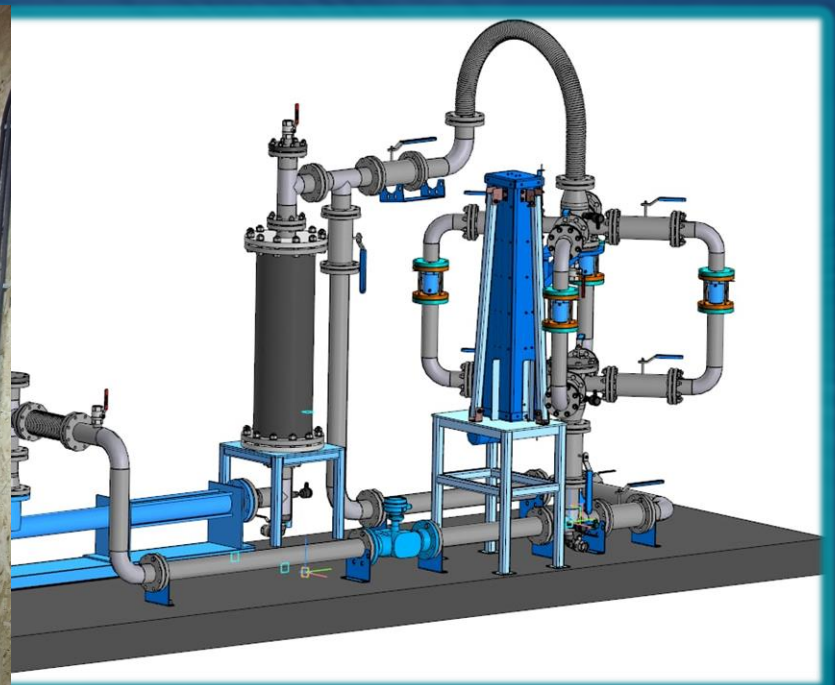


Гидравлические испытания образца трубопровода после ОПИ и идентичного образца, отобранного от исходной трубы без эксплуатации

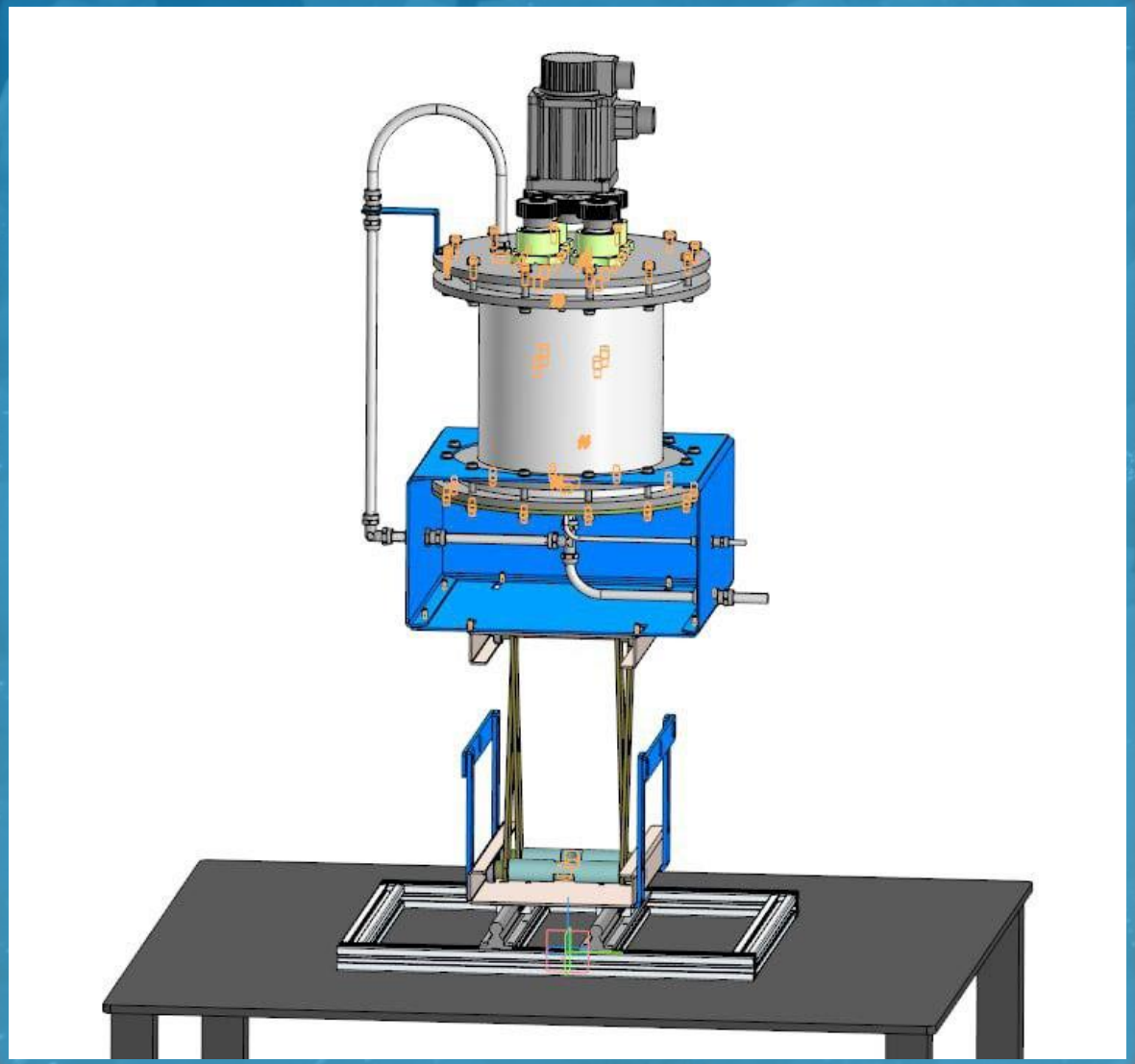
Анализ возможности применения защитных покрытий для предотвращения АСПО

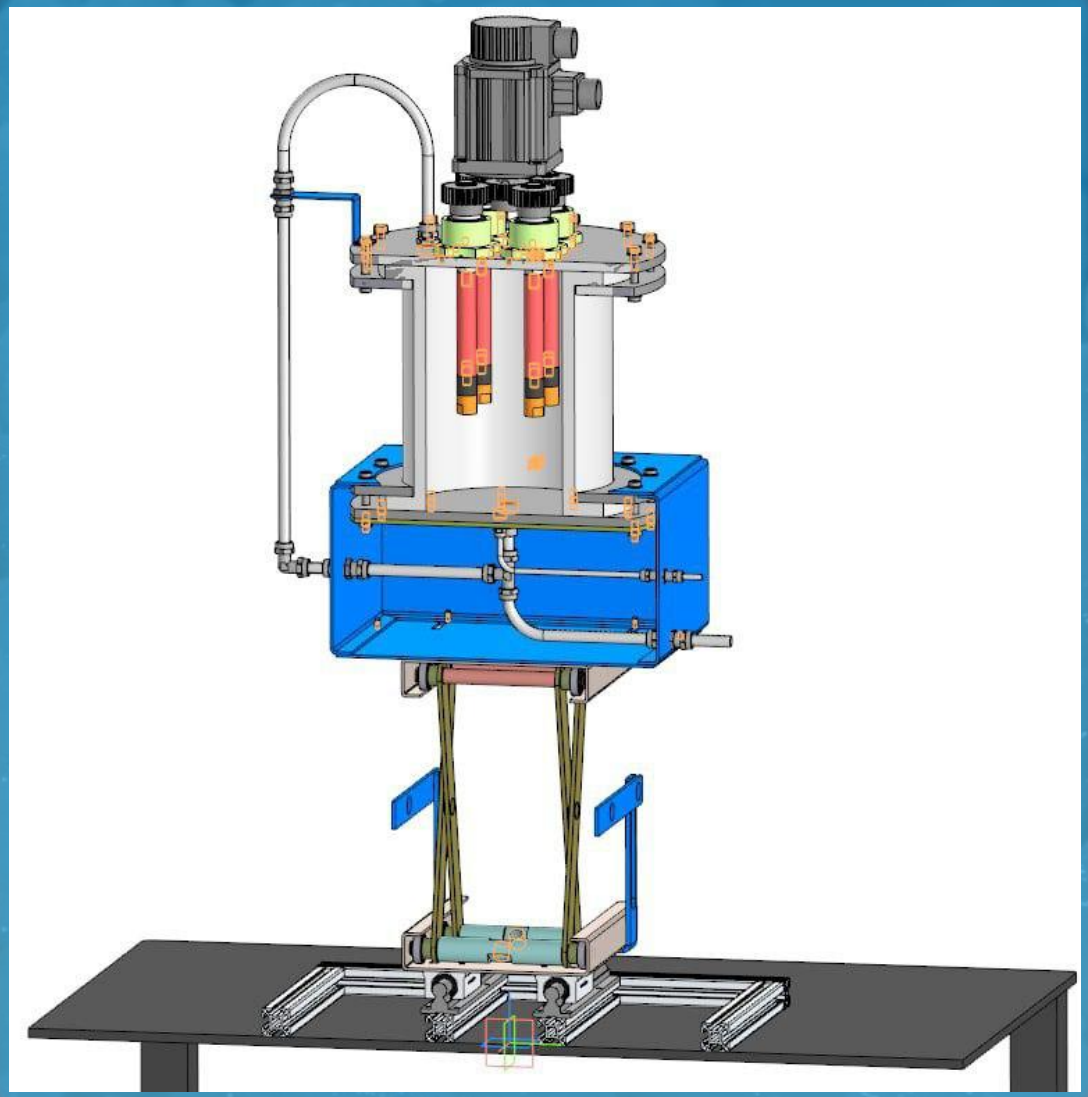






Стенд для испытаний покрытий на стойкость к процессам солеотложения



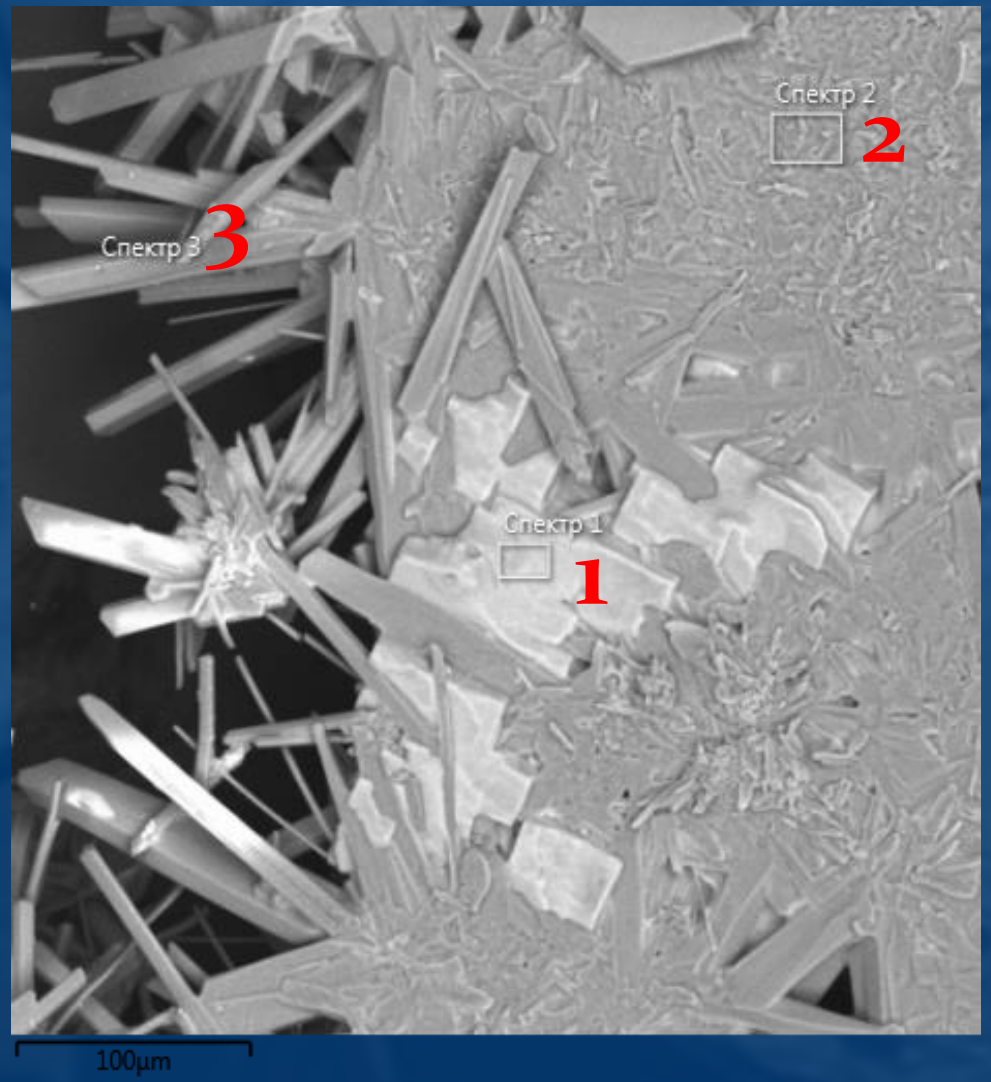


Моделирование солеотложения в динамических условиях (метод вращающихся цилиндров)

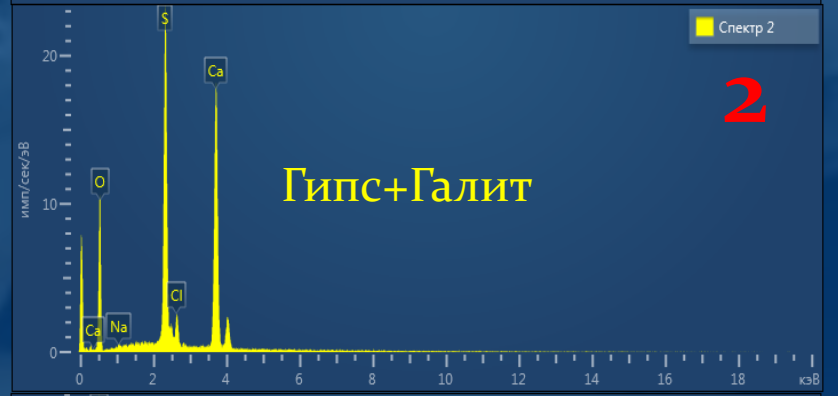


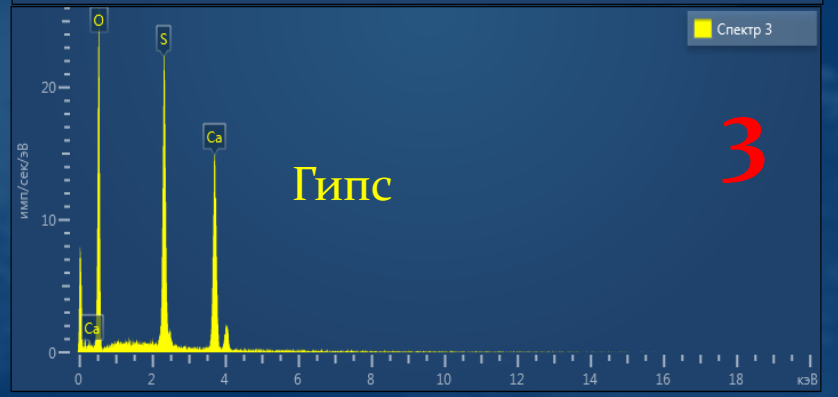


Определение типа солеотложения

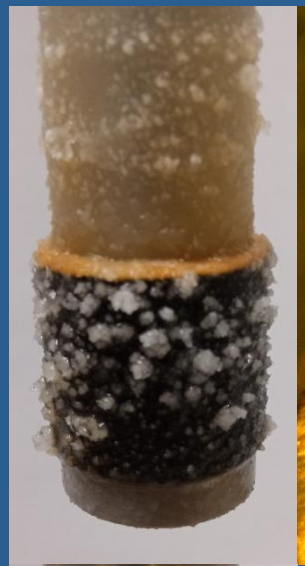


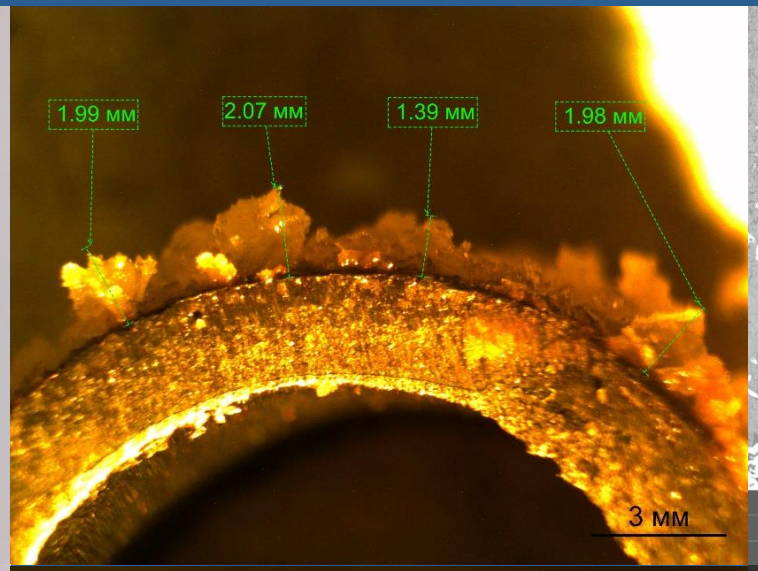


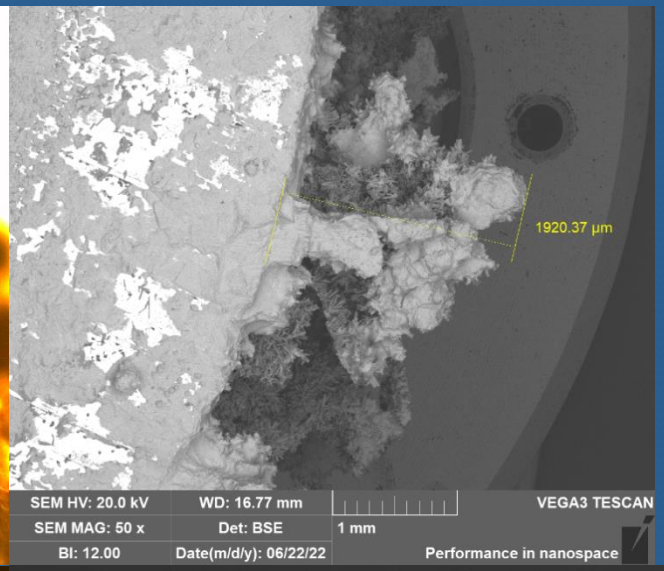




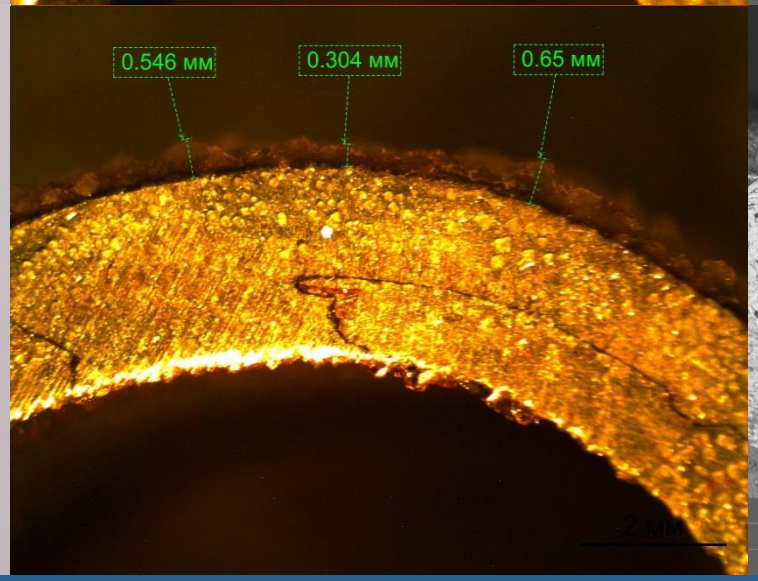
Зависимость толщины слоя солеотложения от скорости потока

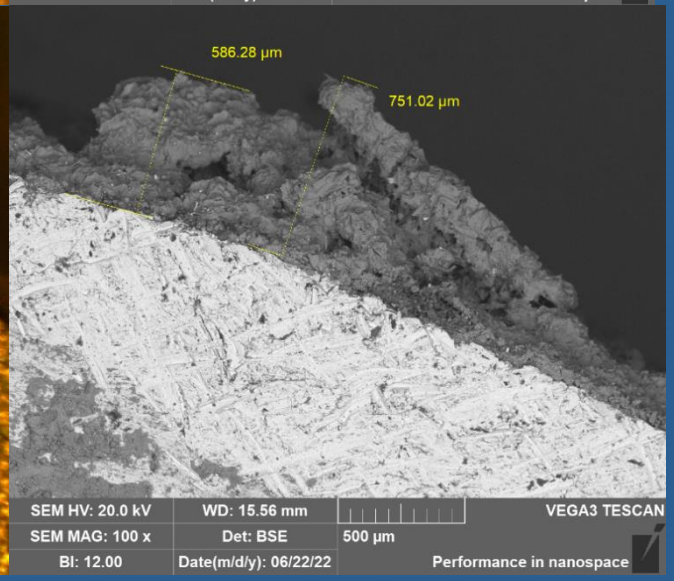








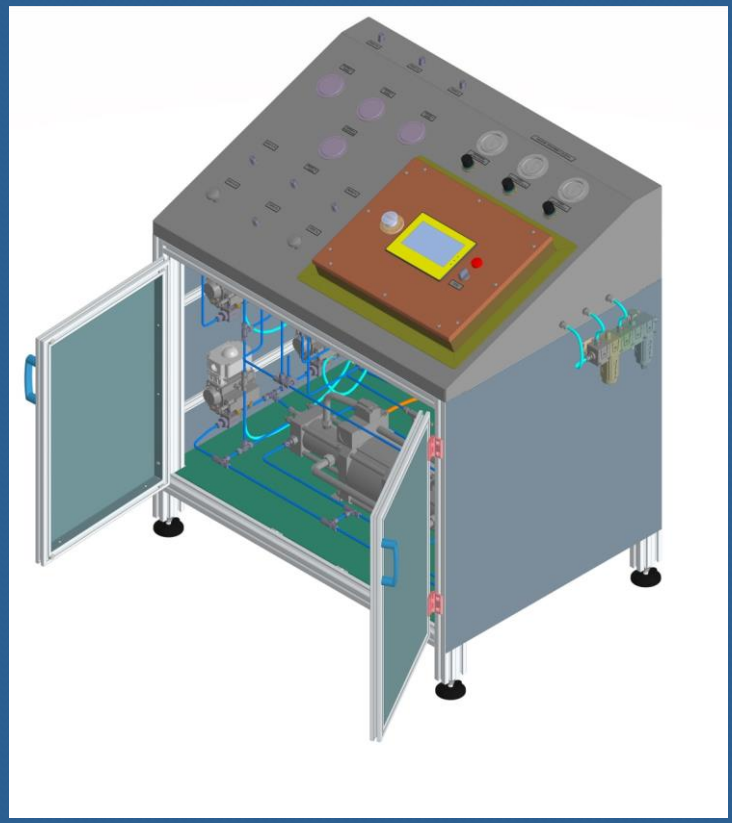




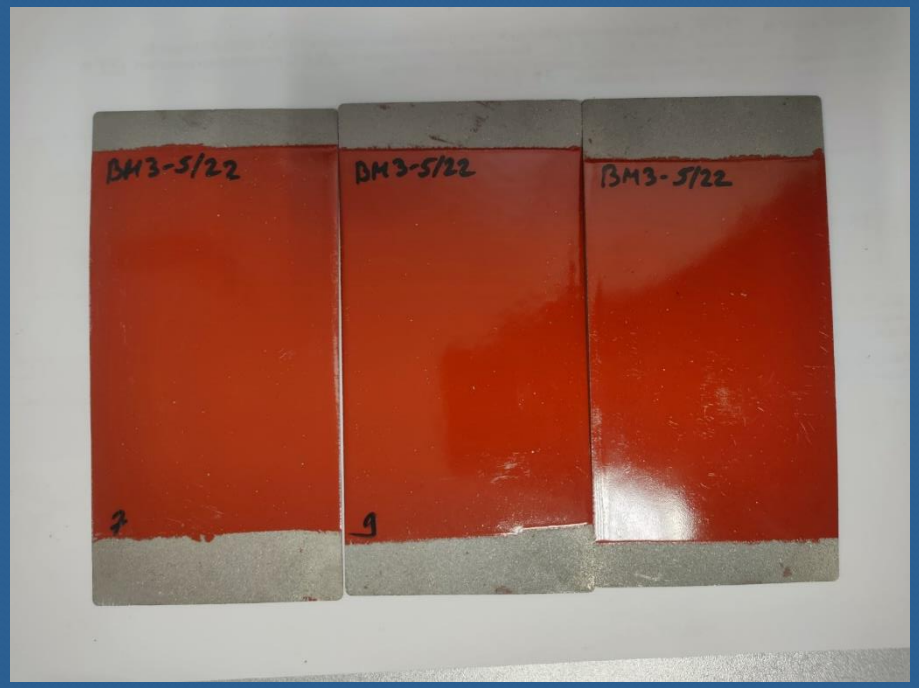
Стенд для испытаний трубных сталей, полимерных материалов и защитных покрытий в среде газообразного водорода покрытий

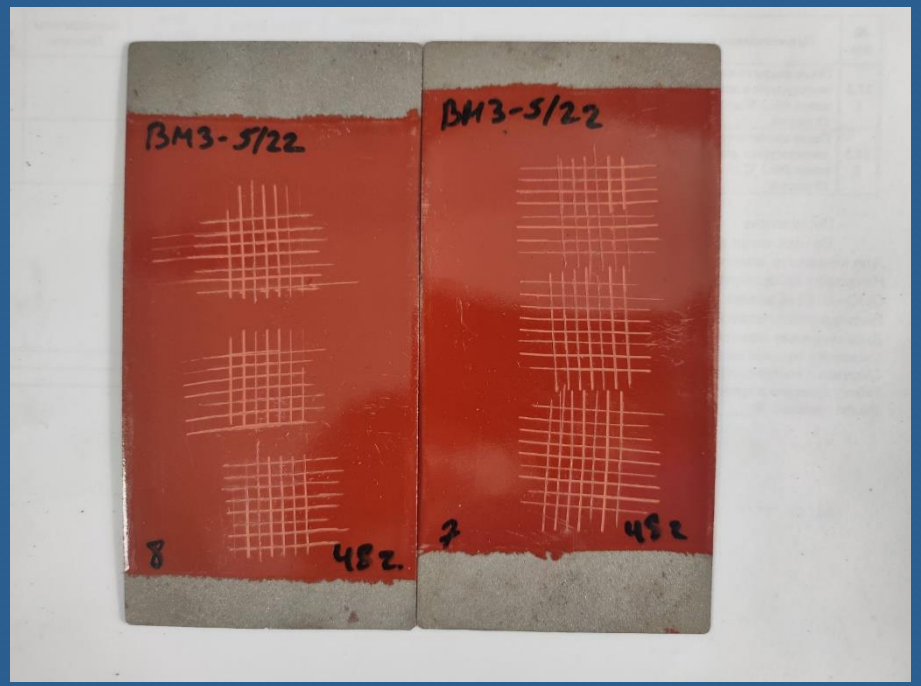
- Конструкционное исполнение;
- Материалы корпуса и системы подачи/сброса;
- Защищенное исполнение;
- Система быстрого открытия для переноса образцов на замер степени наводороженности;
- Система безопасного сброса водорода.





Стенд для испытаний трубных сталей, полимерных материалов и защитных покрытий в среде газообразного водорода покрытий





Благодарю за внимание!

приоритет2030^
лидерами становятся

Коррозия в нефтяной и газовой промышленности

научно-техническая конференция

06.09.2022

г. Самара

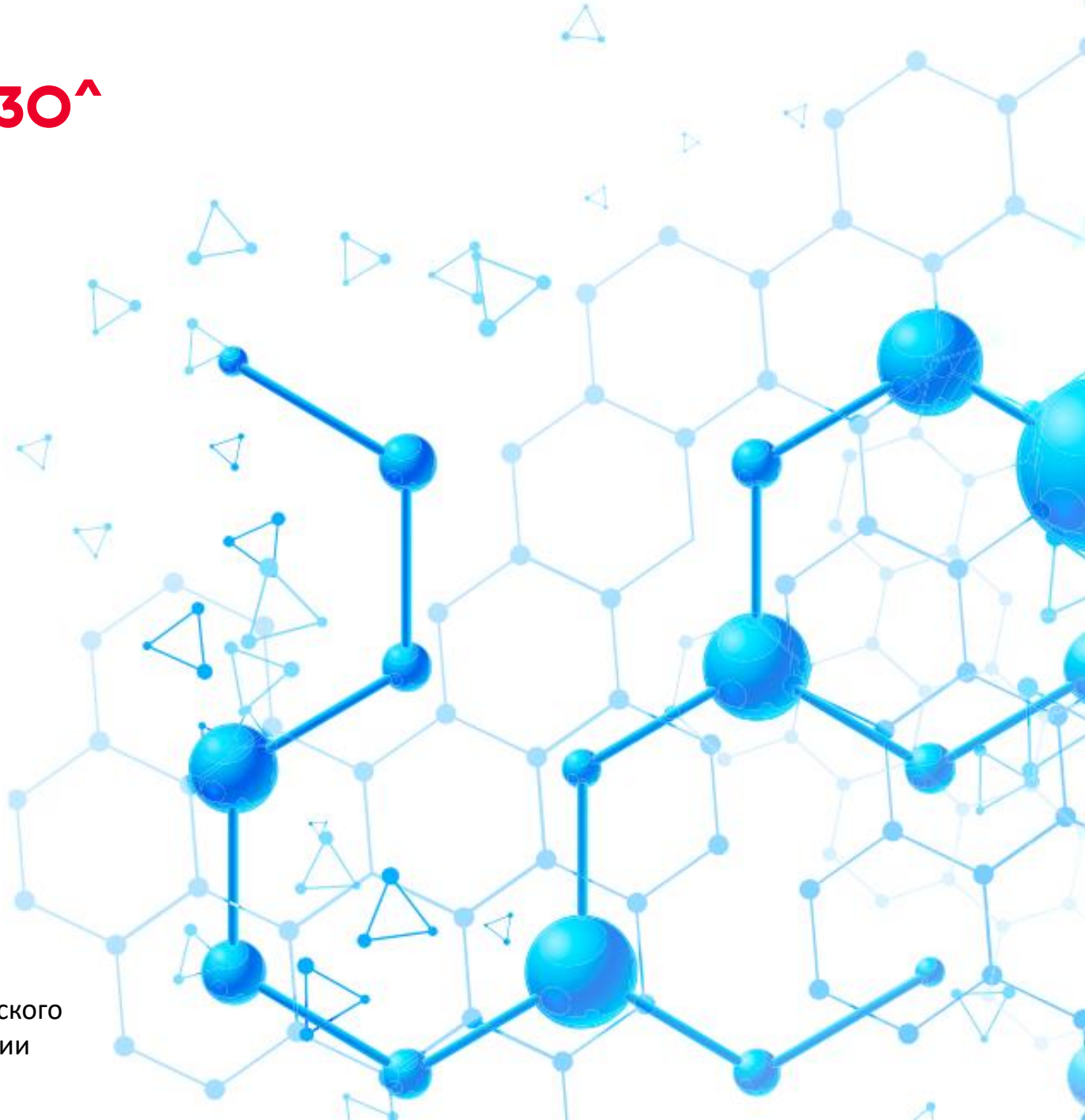
Оценка водородопроницаемости материалов и интерпретация результатов испытаний.

к.т.н. Цветков Антон Сергеевич

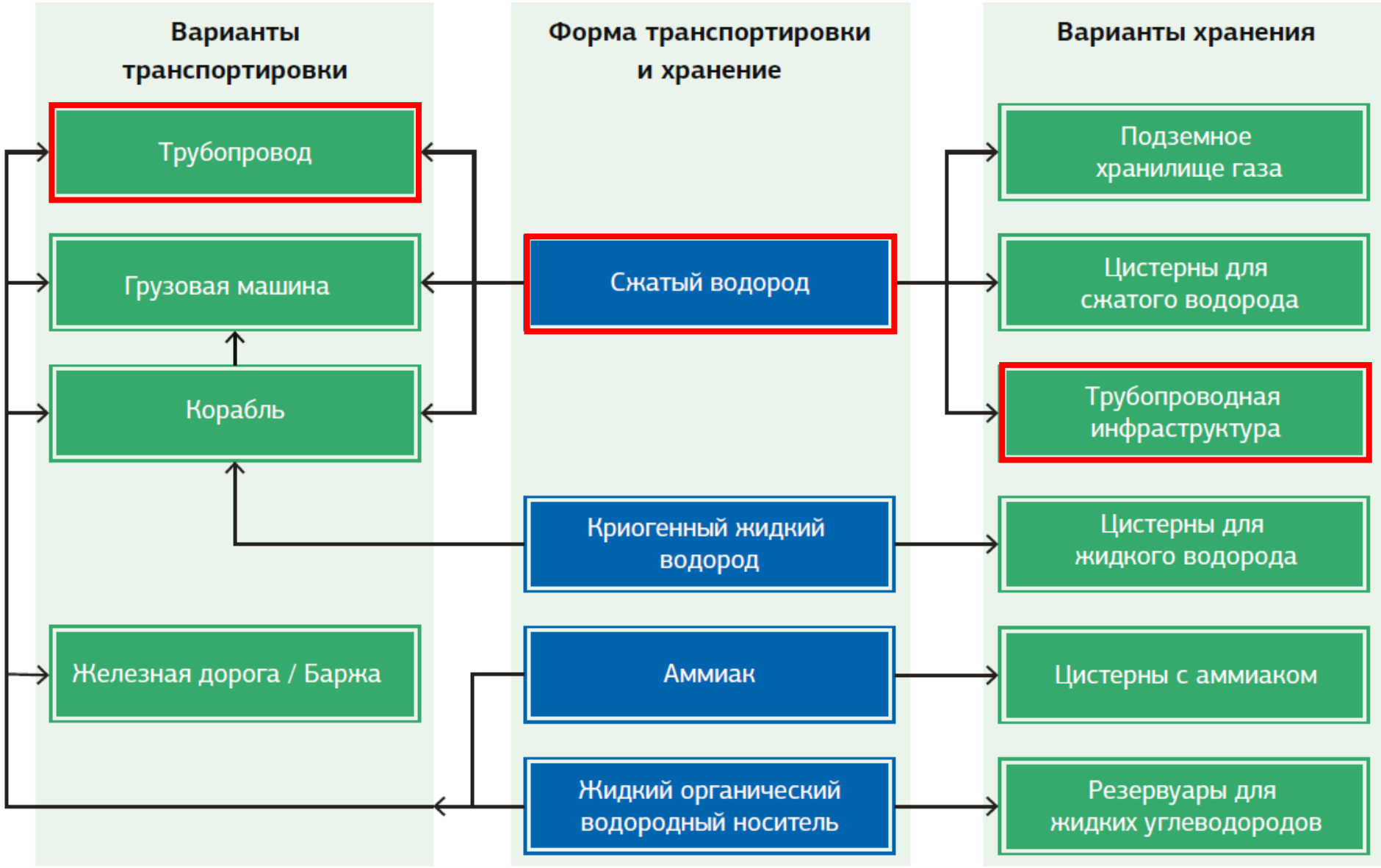
Стрекаловская Дарья Андреевна

tsvetkov_as@spbstu.ru

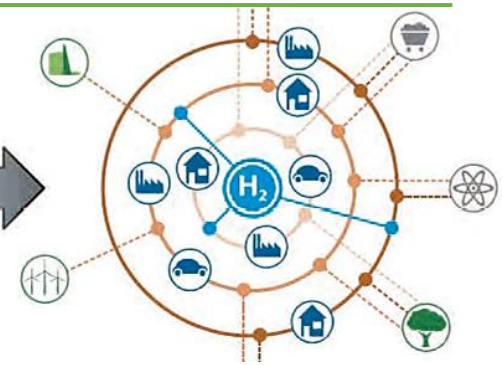
Проект выполнен при финансовой поддержке программы стратегического академического лидерства «Приоритет 2030» Российской Федерации (Договор 075-15-2021-1333 от 30.09.2021)



Варианты транспортировки и хранения водорода

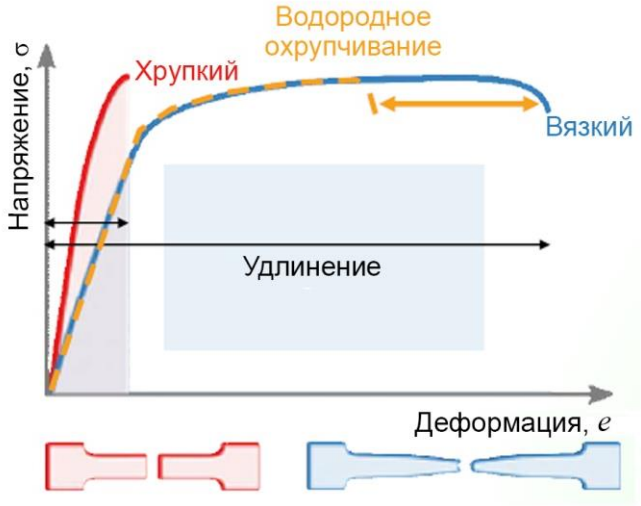


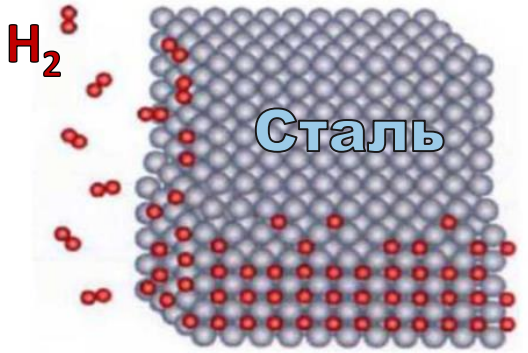
Получение водорода → Транспортировка и хранение → Преобразование в тепло или энергию → Конечный потребитель



Проблемы перехода к водородной энергетике:

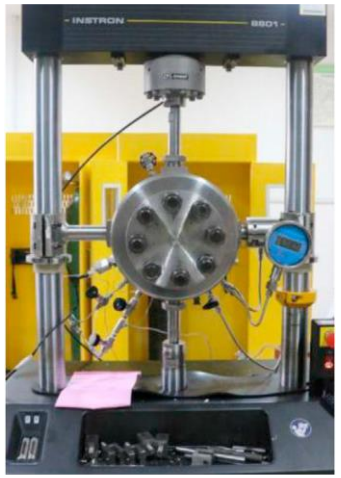
- работоспособность материалов в контакте с чистым газообразным водородом или метано-водородной смесью;
- отсутствие отечественной НТД и критериев оценки применимости материалов;
- высокая стоимость получения водорода и др.





ASME B31.12 Hydrogen Piping and Pipelines
Используются методики **ASTM International**,
в том числе G142, G129, E1681, E1820.
Применяется метод проектирования с использованием **ASME BPVC-VIII-3 Article KD-10**.
Представлены критерии прохождения испытания.





ГОСТ ISO 11114-4
Часть 4: Методы испытания для выбора металлических материалов, устойчивых к водородному охрупчиванию.
Три метода оценки стойкости
стали в газообразном водороде.
Представлены критерии прохождения испытания.
Применяются в **IGC Doc 121/14 Hydrogen Pipeline Systems**

ПОЛИТЕХ

Научно-технологический комплекс
новые технологии и материалы



Оптическая микроскопия, ПЭМ, РЭМ, СЭМ и др.



Анализ содержания водорода



Оборудование для механических испытаний

Транспортировка и хранение

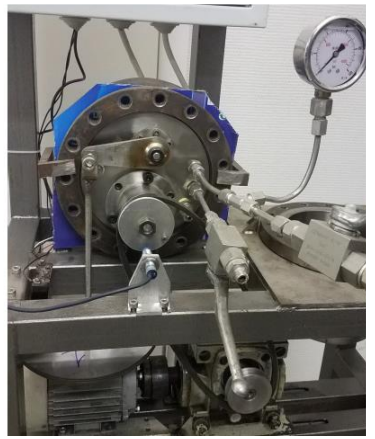
ЗАДАЧА:
Оценка применимости материалов для работы в среде газообразного водорода и МВС

ЗАДЕЛ:
Разработаны и используются **автоклавные стенды для испытаний** материалов в среде водорода и МВС (при давлении и температуре). Имеется полный **комплекс для исследований** материалов в нормальных условиях.

РЕЗУЛЬТАТ:
Возможность обоснованной транспортировки и хранения водорода в том числе по существующей системе ГТС, формирование новой сети водородопроводов и систем хранения



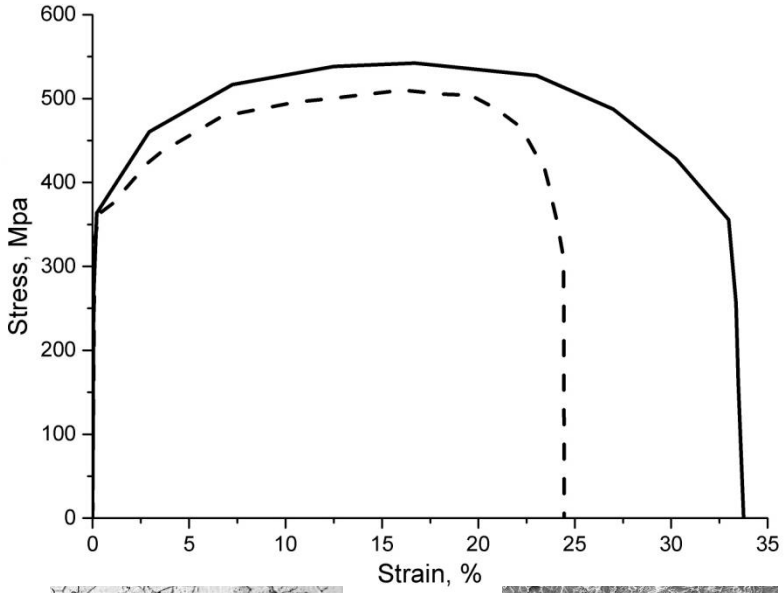


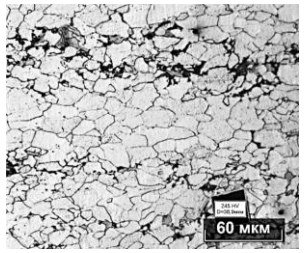


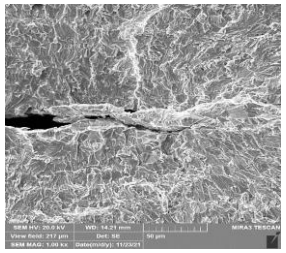


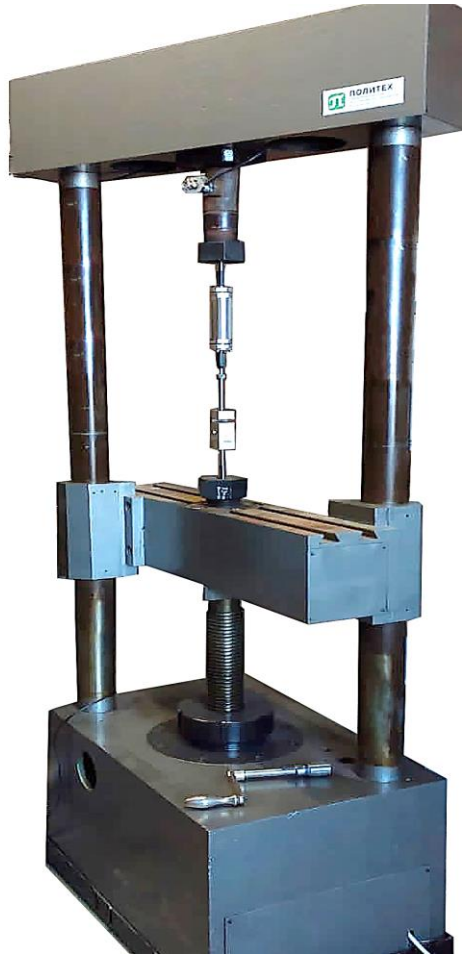
Растяжение образцов трубной стали с медленной скоростью деформации

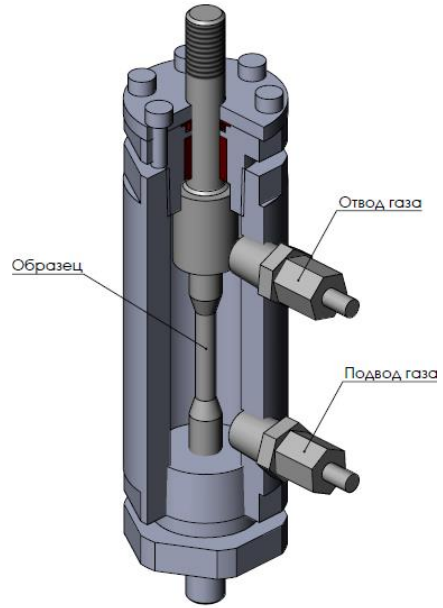
— В среде азота (100 атм.)
- - - В среде водорода (100 атм.)











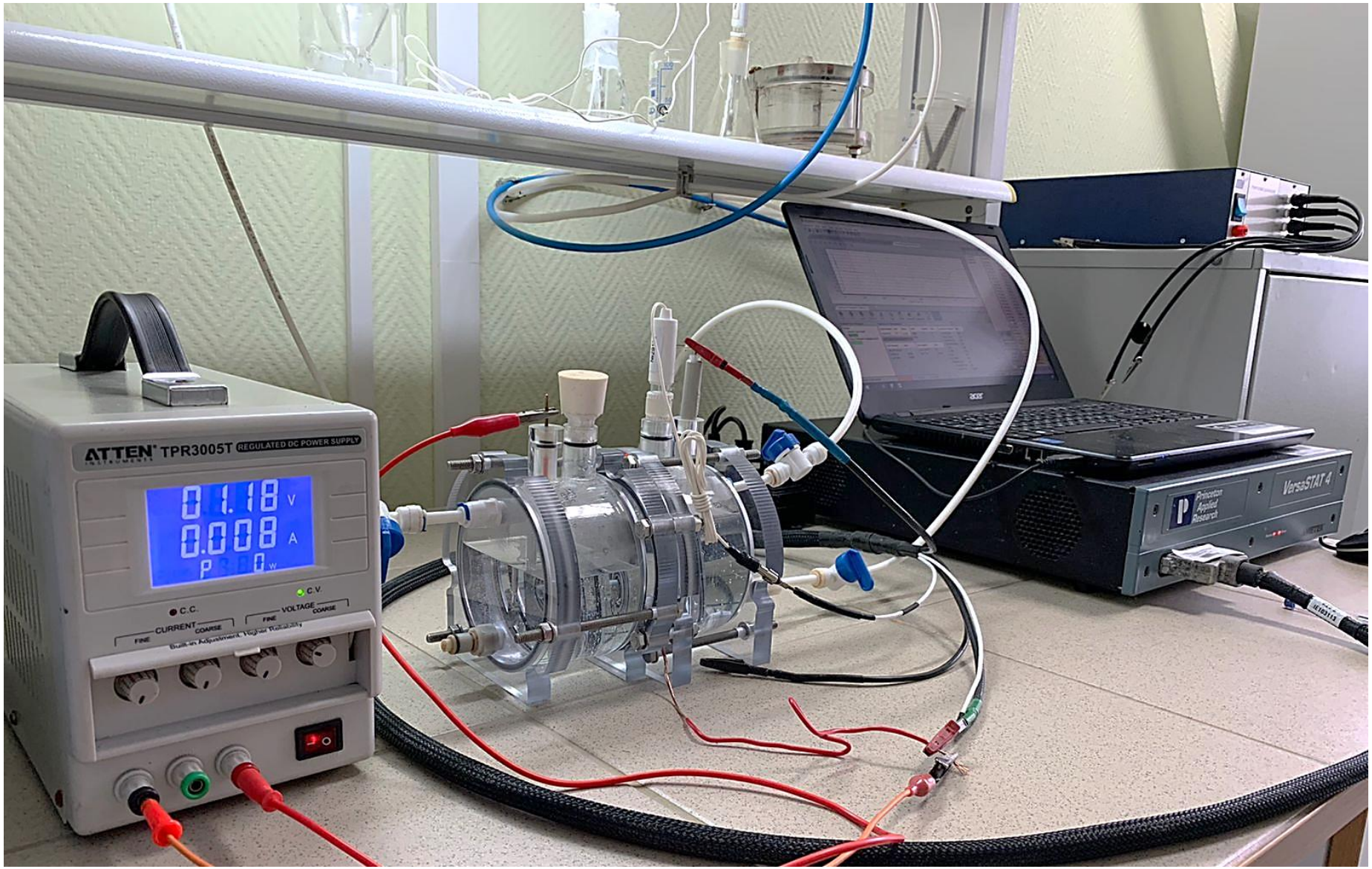


Автоклав для SSRT

Среда: газообразный водород, метано-водородная смесь или инертная среда (азот)
Давление – до 150 атм.
Температура – до 200 °С

Результаты испытаний низколегированной трубной стали на растяжение непосредственно в среде водорода выявили снижение пластических характеристик за счет водородной хрупкости.

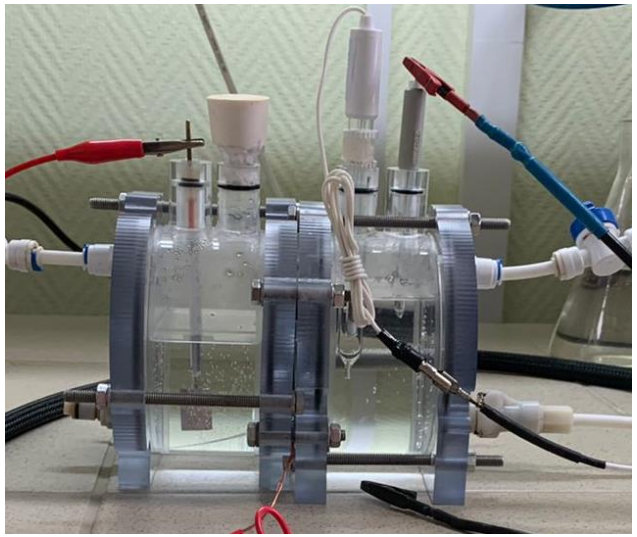
Участок электрохимических исследований НТК «Новые технологии и материалы»



- Подготовлена оснастка для исследования водородопроницаемости ОМ и СС труб электрохимическим методом.
- Отработана методология оценки и интерпретации результатов исследований (параметров диффузии и растворимости водорода в металле) с помощью двухкамерной ячейки Деванатана-Стачурски.

общий вид стенда для исследования водородопроницаемости

Метод оценки водородной проницаемости основанный на электрохимическом наводороживании металлического плоского образца и одновременного его окисления с другой стороны с использованием двухкамерной ячейки (известной как ячейка Деванатана-Стачурски).



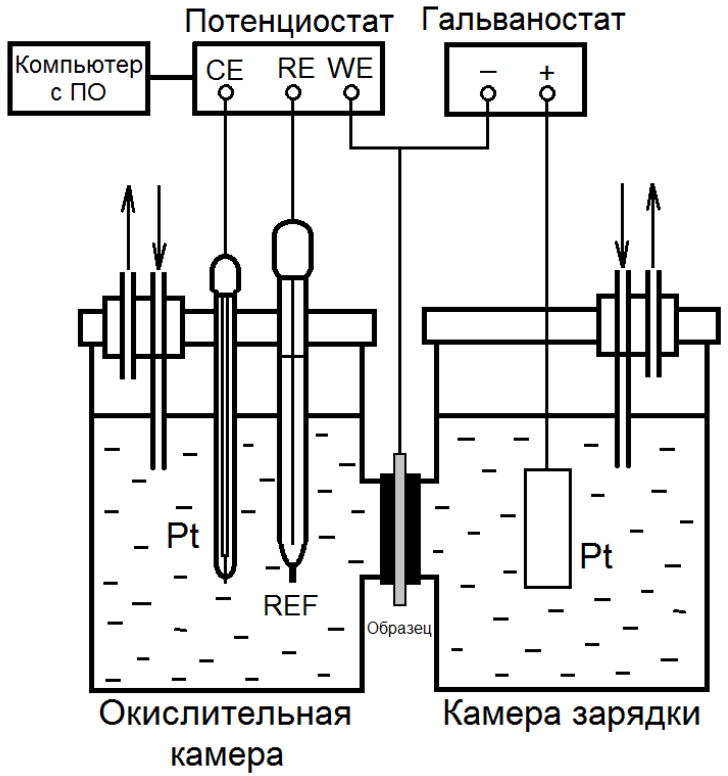
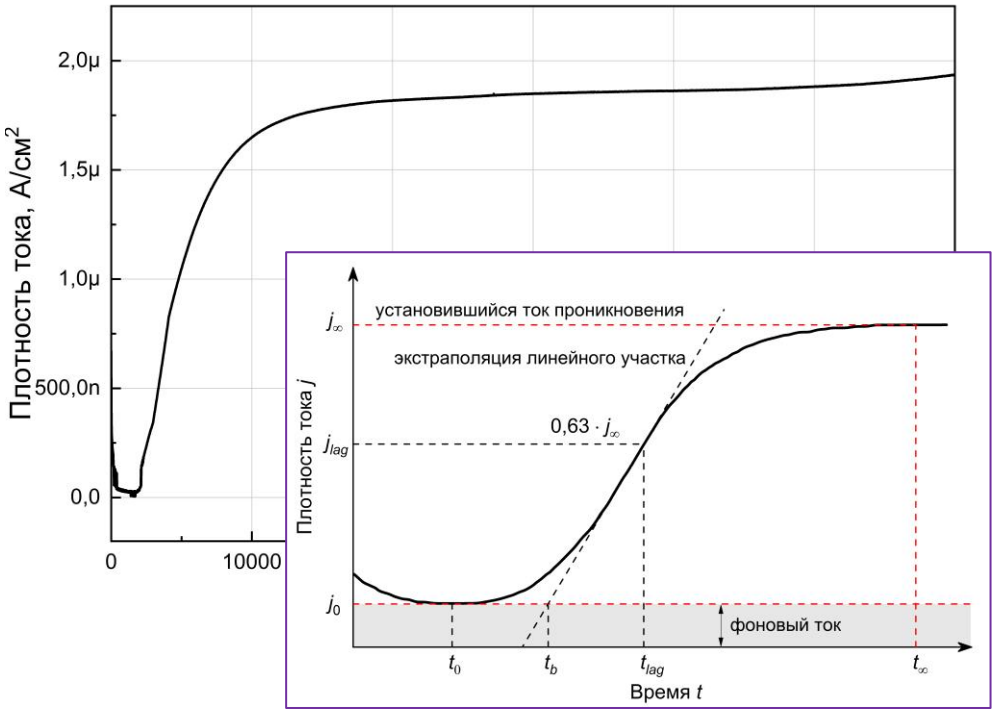


Схема ячейки для исследования проникновения и транспорта водорода сквозь металлический образец

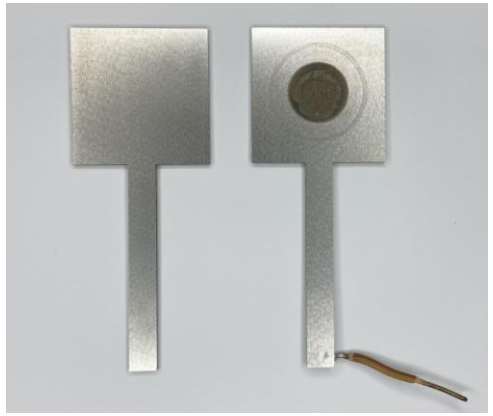
Исследования проводятся в соответствии со стандартом ASTM G148.



Классический вид поляризационной кривой окисления водорода.
Рост плотности тока показывает нарастающий поток проникновения водорода, а выход на плато плотности тока – установившийся поток полностью прошедшего сквозь образец водорода (образец – сталь X70)

Характеристика	Обозначение	Значение
Толщина образца	L	$2 \cdot 10^{-3}$ м
Установившаяся плотность тока проникновения	j_∞	$1{,}835 \cdot 10^{-4}$ А/м^2
Истекшее время (для расчета коэфф. диффузии)	t_{lag}	4 925 с
Время проникновения водорода на толщину 2 мм	t_r	11 363 с
Коэффициент диффузии межузельного водорода в решетке	D_l	$1{,}28 \cdot 10^{-8}$ м^2/с
Эффективный коэффициент диффузии	D_{eff}	$1{,}918 \cdot 10^{-10}$ м^2/с
Водородная проницаемость $J_\infty L$	$J_\infty L$	$3{,}8037 \cdot 10^{-12}$ моль/(м·с)
Концентрация водорода в поверхностном слое решетки на зарядной стороне	C_0	0,0281 моль/м^3 0,00357 ppm
Плотность ловушек водорода	N_t	$5{,}276 \cdot 10^{23}$ м$^{-3}$

Двухкамерная ячейка Деванатана-Стачурски
Определение коэффициента диффузии водорода исследуемого материала. Исследование водородопроницаемости, а также процесса десорбции водорода.



образец – сталь Х70

Вид образца до и после исследования водородной проницаемости электрохимическим методом

В зависимости от состояния железа или стали (при относительно низких температурах) экспериментальные значения коэффициента диффузии водорода колеблются в диапазоне от $2 \cdot 10^{-10}$ до $9 \cdot 10^{-4}$ м^2/с.

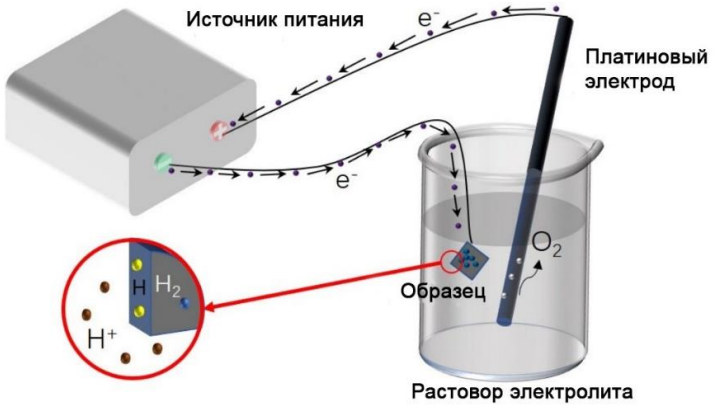
С увеличением количества ловушек коэффициент диффузии уменьшается.

Различают обратимые и необратимые ловушки.
Водород, находящийся в обратимых ловушках, может выходить из них сравнительно легко, поэтому его называют **диффузионно-подвижным**.
Энергия связи водорода с необратимыми ловушками, столь высока, что вероятность его выхода из них близка к нулю, в связи с этим его считают **диффузионно-неподвижным**.

Практически все ловушки в железе, низкоуглеродистых и малолегированных сталях, за исключением некогерентных границ раздела фаз, например с включениями MnS и TiC, **можно считать обратимыми**.

Относительно энергии связи водорода с дислокациями и границами зерен имеются противоречивые данные, однако большинство экспериментов указывают на то, что водород достаточно легко уходит из этих ловушек.
Поэтому **дислокации обычно считают также обратимыми ловушками**.
Однако вероятность выхода водорода из ловушек может сильно меняться под воздействием различных внешних полей, например, напряжений и температуры.

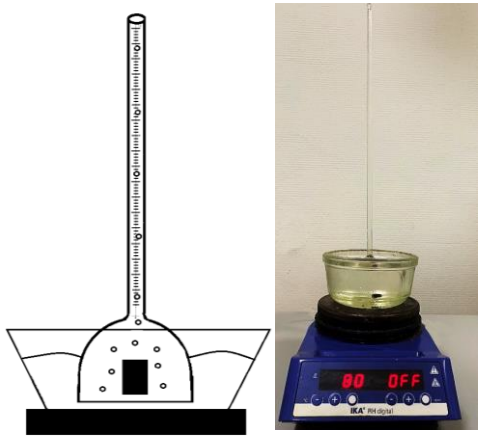
Перемещение и перераспределение водорода внутри металлов может происходить двумя принципиально разными способами:
1. **путем диффузии** (по междоузлиям кристаллической решетки, границам зерен и фаз и т.д.);
2. **за счет перемещения на движущихся дислокациях**.



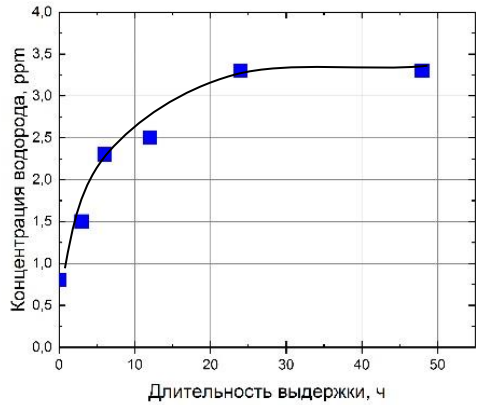
Электрохимическая ячейка



Образцы для электрохим. метода наводороживания



Установка для проведения глицеринового теста



Изменение концентрации водорода от времени эл.хим. наводороживания



Образцы с эпоксидной, силиконовой, многослойной и полиуретановой изоляцией до проведения электрохимических испытаний

наиболее простой и распространенный метод наводороживания

- в результате электрохимических процессов, проходящих при невысоких температурах с участием ионов водорода, которые восстанавливаются и в форме атомов поглощаются металлом.

Вопросы:

температура, концентрация и химический состав электролита

плотность тока и длительность электролиза

геометрия и материал анода, а также его расположение относительно катода (образца)

состав, структура, свойства, геометрия и поверхность образца

Проблемы перехода к водородной энергетике:

работоспособность материалов при контакте с газообразным водородом, а также отсутствие отечественной НТД

Для организации транспортировки газообразного водорода или метано-водородных смесей по газотранспортной системе **возможно применение трубных сталей, которые используются для газопроводов.**
При этом необходимо обеспечить требования к материалу - **ASME B31.12-2019**

Совместимость с водородом:

Preferred – возможно использование в H_2
сплавы с аустенитной структурой, аустенитная хромоникелевая сталь, аустенитная хромоникельмарганцовистая сталь, медь и медные сплавы с серебром и хромом, бериллиевые бронзы, фторопласт.

Avoid – работоспособность не гарантируется
никель и большинство никелевых сплавов, алюминий и алюминиевые сплавы, титан и титановые сплавы, серый, пластичный и ковкий чугун и др.

Контролируемый параметр (на сопротивление разрушению в водороде)	Требования к материалу (для работы в среде водорода)
Испытание для определения порогового коэффициента интенсивности напряжений и оценки восприимчивости стали к водородному охрупчиванию	K_{IH} (больше 55 МПа · √м) и больше или равен K_{IApp}
	Подкритический рост трещины меньше 0,25 мм

Материал трубы должен соответствовать всем критериям API 5L PSL2. Испытанию подвергаются по 3 образца из ОМ, МШ и ЗТВ.

Испытания должны проводиться в среде газообразного водорода с планируемой к транспортировке концентрацией, а также при или выше расчетного давления и при рабочей температуре.

В связи с активным развитием водородной энергетики возникает **необходимость в разработке безопасного и экономически эффективного способа транспортировки водородного топлива** от производителя к потребителю.

Добавление водорода в транспортируемый продукт, а также транспортировка чистого газообразного водорода под давлением **требует исследований водородного охрупчивания трубных сталей**.

Трубы магистральных газопроводов выполняют в основном из низколегированных углеродистых сталей, подверженных негативному влиянию водорода на их механические свойства. В этой связи возникает необходимость их испытаний и моделирования влияния водорода. Наиболее распространенным и безопасным методом наводороживания является насыщение водородом в электрохимической ячейке. В этом случае считается, что процесс внедрения протекает по механизму электрохимической десорбции.

Для электрохимического наводороживания стали определенного состава необходимо определиться со средой, а также плотностью тока и продолжительностью эффективного наводороживания.

Для оценки влияния водорода на прочностные и пластические свойства стали необходимо определить количество внедренного в сталь водорода и оценить изменение механических характеристик наводороженных образцов по сравнению с контрольными образцами стали в состоянии поставки, а также выполнить испытания непосредственно в среде водорода под давлением.

Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого

Научно-технологический комплекс новые технологии и материалы

Спасибо за внимание!

к.т.н. Цветков Антон Сергеевич

Стрекаловская Дарья Андреевна

tsvetkov_as@spbstu.ru

приоритет2030^

лидерами становятся

Проект выполнен при финансовой поддержке программы стратегического академического лидерства «Приоритет 2030» Российской Федерации (Договор 075-15-2021-1333 от 30.09.2021)

