

ВОДОРОДНАЯ ДИАГНОСТИКА ЭЛЕМЕНТОВ КОНСТРУКЦИЙ И ИНЖЕНЕРНЫХ КОНСТРУКЦИЙ

Яковлев Ю. А.¹, Третьяков Д.А.², Фролова К.П.¹

¹*Институт проблем машиноведения Российской Академии наук,*

²*Санкт-Петербургский государственный политехнический университет
Петра Великого, г.Санкт-Петербург*

Ключевые слова: водород, диффузия водорода, водородная хрупкость, анализатор водорода АВ-1.

Аннотация. В статье рассматривается проблема разрушительного влияния водорода на конструкционные материалы. Авторы приводят обзор основных подходов к учету влияния водорода и предлагают свой метод водородной диагностики, реализованный на базе промышленного анализатора водорода АВ-1.

Современные материалы имеют экстремальные с физической точки зрения характеристики, например, высокую прочность или пластичность. Применение таких материалов позволяет не только снижать материалоемкость старых, но и создавать принципиально новые конструкции. Например, высокопрочные и супер высокопрочные стали составляют до 76% по массе в кузове современного автомобиля. Это позволяет создавать зоны программируемой деформации кузова при авариях, которые делают эксплуатацию автомобиля значительно более безопасной.

Опыт эксплуатации таких материалов показал, что большинство из них обладают повышенной чувствительностью к малым концентрациям водорода, который может быть, как результатом производственных процессов, так и результатом взаимодействия металла с внешней средой. Уровень концентраций водорода, существенно влияющих на механические свойства сталей, например, уменьшился с 7-8 миллионных массовых долей, до 0,1. Помимо самих материалов рост влияния водорода обусловлен экстремальными условиями эксплуатации конструкций. Освоение Арктики, подводные морские технологии добычи и транспортировки полезных ископаемых, современные аэрокосмические системы, системы вооружения, технологии термоядерного синтеза, водородной энергетики, эффективные системы накопления энергии, все это приводит к увеличению влияния водорода на безопасность и надежность эксплуатации конструкций машин и механизмов.

Старые подходы к учету влияния водорода, а так же к технической диагностике и прогнозированию ресурса, перестают работать. Вместо зарождения и медленного развития водородных трещин происходит быстрое катастрофическое разрушение больших участков конструкций, связанное с перераспределением диффузно-подвижного водорода. При микроскопических исследованиях изломов наблюдается смешанная картина, когда площадки водородной хрупкости перемежаются с участками обычного вязкопластического разрушения. Таким образом, современная техника и технологии делают проблему влияния водорода на свойства материалов актуальной на новом уровне. При этом

критические концентрации диффузно-подвижного и растворенного водорода уменьшаются в десятки раз. Также, в десятки раз, с десяти лет до нескольких недель или даже часов уменьшается характерное время процессов критического для прочности конструкций перераспределения водорода внутри металлов.

Сильное влияние растворенного водорода на свойства металлов было впервые обнаружено M.Fremy при исследовании влияния газов на свойства сталей в 1861 году [1]. С этих пор любая новая технология производства металлов и многих других материалов сталкивается с проблемой разрушительного влияния водорода на все более и более низком уровне его концентраций в твердом материале. В начале 20 века, в связи с массовым производством стального проката, пришлось бороться с Крупповой болезнью – несплошностями проката. Вызывающие эту болезнь относительные массовые концентрации водорода в сталях составляют порядка 4·миллионных массовых долей. Позднее проявилась проблема хрупкости алюминиевых сплавов, уровень концентраций водорода – порядка 0,4 миллионных массовых долей. «Водородные проблемы» возникали при производстве титановых, циркониевых, жаропрочных никелевых сплавов. Описанию и исследованию «водородных проблем» посвящена обширная литература. По разным оценкам за 150 лет опубликовано от 20 до 30 тысяч научных работ, связанных с влиянием водорода на структуру и свойства материалов.

В настоящее время можно выделить три основных направления 1. Использование водорода и его изотопов в качестве экологически чистого источника энергии: 2. Использование водорода как реагента или среды для получения новых материалов и структур в электронике, энергетике, наноиндустрии. 3. Устранение отрицательного влияния водорода на прочность, пластичность, хладноломкость, усталостную прочность, ударную вязкость и другие, физические и механические свойства материалов.

Основные подходы к исследованиям влияния водорода на механические свойства материалов можно разделить на микроскопические, механические и термодинамические. Термодинамические подходы разработаны 60 лет назад. Сейчас практически все используют метод термодесорбционных спектров (TDS) и высокотемпературную дегазацию металлов при проведении исследований [2]. Безусловным лидером в исследовании микромеханизмов влияния водорода на структуру и прочность материалов с помощью методов серебряного титрования водорода, электростатической пробы Кельвина, электронной микроскопии с атомным разрешением, микротомографии и рентгеновской томографии, TDS, и масс-спектрометрии, является совместная Германо-Японская группа исследователей во главе с D. Raabe, Институт Макса Планка, Германия и K. Tsuzaki, Университет Мотоока, Япония). Можно привести только работы 2017 года [3-6] из которых статья [3] – обзорная.

Мировым лидером в моделировании влияния водорода на свойства металлов, а также в экспериментальных исследованиях изменений микроструктуры, дислокационной активности и механических свойств материалов в зависимости от степени насыщения водородом является группа под руководством I.M. Robertson и P. Sofronis, университет Иллинойса, США.

Последние работы посвящены исследованию и моделированию взаимодействия дислокаций с водородом [7-10]. Наиболее значительные достижения связаны с HELP моделью развития водородной хрупкости.

В основе предполагаемого нами подхода водородной диагностики лежат собственные методики измерения концентрации водорода в элементах конструкций [11]. Данные методики реализованы на базе масс-спектрометрического анализатора водорода АВ-1, работающего по принципу вакуум-нагрева.

Опыт применения водородной диагностики для решения задачи разрушения высокопрочных метизов соединяющих элементы мостов. Проблема заключалась в том, что при расчётном сроке службы крепежа 50-80 лет в течение первых трёх месяцев эксплуатации пришлось заменить до 30% установленного крепежа.

Механические испытания показали нестабильность параметров крепежа. Максимальный момент закручивания различался до двух раз от партии к партии.

Мы исследовали полное содержание и содержание диффузно - подвижного водорода, как в теле болтов, так и в их антикоррозионном покрытии. Нормальное содержание диффузно – подвижного водорода в высокопрочных болтах составляет 0,2 миллионных массовых долей (ppm), в конструкциях Благовещенского моста (г. Санкт-Петербург) после 100 лет эксплуатации - 0,3 ppm. В новых болтах концентрация водорода составила 1-2 ppm, что для высокопрочных сталей в 5-10 раз превышает «норму». Наш метод измерений позволяет определить содержание диффузно-подвижного водорода в антикоррозионном покрытии крепежных изделий. Измеренные значения содержания водорода в покрытии достигают 1000 ppm. Это создает проблемы для временной прочности, так как в процессе эксплуатации концентрация водорода в теле болта будет увеличиваться за счет диффузии водорода из покрытия. Запас водорода в покрытии так велик, что значение предельной концентрации в 2-3 ppm будет накоплено очень быстро. Скорей всего, высокое содержание водорода объясняется большой долей металлолома в металле, производимом заводами.

Применение водородной диагностики элементов инженерных конструкций поможет создать систему жесткого контроля, которая поможет снизить разброс параметров и отбраковать узлы, конструкции и крепежные изделия с повышенным содержанием водорода, низкими механическими и коррозионными характеристиками. Организация комплексной диагностики позволит повысить надежность и срок службы деталей конструкций и инженерных сооружений

Работа выполнена при поддержке грантов РФФИ № 18-31-00329, 18-08-00201, 17-08-00783.

Список литературы / References

1. Freymy M.E. On the composition of cast iron and steel //Journal of the Franklin Institute. – 1861. – T. 72. – №. 5. – С. 342-346.
2. Homer E. Kissinger Reaction Kinetics in Differential Thermal Analysis // Analytical Chemistry Vol. 29, No. 11, 1957 pp. 1702-1706.
3. Motomichi Koyama, Eiji Akiyama, Young-Kook Lee, Dierk Raabe, Kaneaki Tsuzaki, Overview of hydrogen embrittlement in high-Mn steels, International Journal of Hydrogen Energy, Volume 42, Issue 17, 2017, Pages 12706-12723, ISSN 0360-3199.

4. Motomichi Koyama, Michael Rohwerder, Cemal Cem Tasan, Asif Bashir, Eiji Akiyama, Kenichi Takai, Dierk Raabe, Kaneaki Tsuzaki, Recent progress in microstructural hydrogen mapping in steels: quantification, kinetic analysis, and multi-scale Materials Science and Technology // Materials Science and Technology vol.33, № 13, -2017, -pp.1481-1496.
5. Motomichi Koyama, Daisuke Yamasaki, Tatsuya Nagashima, Cemal Cem Tasan, Kaneaki Tsuzaki, In situ observations of silver-decoration evolution under hydrogen permeation: Effects of grain boundary misorientation on hydrogen flux in pure iron, Scripta Materialia, Volume 129, 2017, Pages 48-51.
6. Nagashima, T., Koyama, M., Bashir, A., Rohwerder, M., Tasan, C. C., Akiyama, E., Raabe, D., Tsuzaki, K., Interfacial hydrogen localization in austenite/martensite dual-phase steel visualized through optimized silver decoration and scanning Kelvin probe force microscopy // Materials and Corrosion, vol.68, №, 2017, 3 pp.306—310.
7. Shuai Wang, Akihide Nagao, Kaveh Edalati, Zenji Horita, Ian M. Robertson, Influence of hydrogen on dislocation self-organization in Ni, Acta Materialia, vol. 135, 2017, pp. 96-102.
8. Stephen D. House, John J. Vajo, Chai Ren, Nestor J. Zaluzec, Angus A. Rockett, Ian M. Robertson, Impact of initial catalyst form on the 3D structure and performance of ball-milled Ni-catalyzed MgH₂ for hydrogen storage // International Journal of Hydrogen Energy, Vo. 42, Is. 8, 2017, pp. 5177-5187.
9. Shuai Wang, May L. Martin, Ian M. Robertson, Petros Sofronis, Hydrogen diffusivity environment on the separation of Fe grain boundaries // Acta Materialia, Vol. 107, 2016, pp. 279-288.
10. Bryan Kuhr, Diana Farkas, Ian M. Robertson, Atomistic studies of hydrogen effects on grain boundary structure and deformation response in FCC Ni // Computational Materials Science, Vol. 122, 2016, pp. 92-101.
11. Polyanskii, A.M., Polyanskii, V.A., Yakovlev, Yu.A. Metrological assurance of measurement of hydrogen concentration in metals - A basis for safety in the oil and gas industry (2013) Measurement Techniques, 56 (3), pp. 328-333.

Сведения об авторах:

Яковлев Юрий Алексеевич – к.ф.-м.н., с.н.с. лаборатории прикладных исследований ИПМаш РАН, г.Санкт-Петербург;

Фролова Ксения Петровна – аспирант ИПМаш РАН, г.Санкт-Петербург;

Третьяков Дмитрий Алексеевич – аспирант СПбГПУ Петра Великого, г.Санкт-Петербург.

HYDROGEN DIAGNOSTICS STRUCTURAL ELEMENTS AND ENGINEERING CONSTRUCTIONS

Yakovlev Yu.A., Tretyakov D.A., Frolova K.P.

Keywords: hydrogen, hydrogen diffusion, hydrogen embrittlement, hydrogen analyzer AV-1.

Abstract. The article deals with the problem of the destructive effect of hydrogen on structural materials. The authors provide an overview of the main approaches to accounting for the influence of hydrogen and propose their own method of hydrogen diagnostics, implemented on the basis of the industrial analyzer of hydrogen AV-1.