

УДК 620.193.55

РАЗРАБОТКА МЕТОДИКИ ТДС-ЭКСПЕРИМЕНТОВ С ИНДУКЦИОННЫМ НАГРЕВОМ ОБРАЗЦОВ, ПРЕДВАРИТЕЛЬНО НАСЫЩЕННЫХ ВОДОРОДОМ

¹⁾ Кульсартов Т.В., ^{1,2)} Заурбекова Ж.А., ¹⁾ Чихрай Е.В.

¹⁾ АО «Казахстанско-Британский Технический Университет», Алматы, Казахстан

²⁾ Филиал «Институт атомной энергии» РГП НЯЦ РК, Курчатов, Казахстан

В настоящей статье приведены результаты работ по разработке установки и экспериментальному и расчетному обоснованию методики термоадсорбционных исследований металлических образцов с помощью системы индукционного нагрева. Приведены результаты методических ТДС экспериментов с образцами нержавеющей стали X18H10T различной толщины, выполненных в условиях откачки при скоростях нагрева от 0,5 до 2 К/с. Были определены основные технические характеристики установки, и методические процедуры проведения ТДС исследований.

ВВЕДЕНИЕ

Как известно, проблема взаимодействия водорода с материалами существует в различных отраслях энергетики и промышленности. Например, в процессе эксплуатации оборудования НПЗ под воздействием водорода при повышенных температурах и давлении возникают условия развития макродефектности в конструкционных материалах, которые приводят к образованию трещин [1]. Существует определенная зависимость между содержанием водорода и метана (образовавшегося в результате водородной коррозии) в материале и наличием в нем макродефектов, таких как трещины [2].

Для анализа и получения новых данных о параметрах взаимодействия изотопов водорода с материалами, о степенях наводороживания материалов, применяют различные методики исследования (например, метод Горского). Одним из таких методов исследования является метод термодесорбции, который перспективен с точки зрения определения количества водорода в объеме материала и параметров ловушек для водорода. С помощью метода ТДС можно определить такие характеристики материала как: концентрация водорода и метана в материале; особенности состояния водорода и метана в материале; долю водорода, находящегося в междоузлиях решетки матрицы; долю водорода в различного рода ловушках (таких как границы зерен, дефекты структуры и пр.).

На практике часто возникают серьезные методические трудности при проведении экспериментов по ТДС с небольшими образцами, содержащими незначительное количество водорода. При нагреве таких образцов в вакуумной камере происходит разогрев ее элементов, что приводит к газовой выделению водорода из них и существенно затрудняет анализ спектров выделения водорода из образца. Одним из путей решения этой методической проблемы является создание системы индукционного нагрева. Разработке и созданию установки по проведению термодесорбционных исследований материалов, подвергшихся водородной коррозии с модулем индукционного нагрева образцов посвящена настоящая статья.

ОСНОВНАЯ ЧАСТЬ

Метод термодесорбционной спектроскопии (ТДС) основан на изучении кинетики выделения газообразного диффузанта из образца в режиме его программированного нагрева. В ходе эксперимента регистрируют либо уменьшение количества диффузанта в образце (интегральный вариант), либо увеличение его концентрации в газе-носителе (или вакууме). В последнем случае измеряют изменение количества газа, выделившегося из твердого тела к моменту времени t (интегральный вариант), или изменение во времени потока газа из образца (дифференциальный вариант).

Для различных геометрий образцов дифференциальное уравнение имеет вид:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{1}{r^{\nu}} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^{\nu} \frac{\partial C}{\partial r} \right), \quad (1)$$

где $C(r, t)$ – концентрация зонда; t – время; D – коэффициент диффузии; r – радиальная координата; $\nu=0$ для пластины (цилиндра или призмы с непроницаемой боковой поверхностью); $\nu=1$ для цилиндра с непроницаемыми торцами (бесконечный цилиндр); $\nu=2$ для сферы.

Для описания поведения водорода в металлах, с учетом их возможности захвата и высвобождения из дефектов, можно использовать модель, основанную на одномерном описании диффузии атомов водорода в металле [3]:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - \sum_{i=1}^p \frac{\partial C_T^i}{\partial t}; \quad (2)$$

$$\frac{\partial C_T^i}{\partial t} = \frac{D}{\lambda^2} C \frac{(N_T^i - C_T^i)}{\rho} - v_{dt}^i C_T^i \exp\left(-\frac{E_{dt}^i}{kT}\right), \quad (3)$$

где $C(x, t)$ – концентрация растворенного (свободного) водорода в металле; $C_T^i(x, t)$ – концентрация захваченного водорода в ловушке типа i ; $N_T^i(x, t)$ – концентрация ловушек типа i ; ρ – концентрация атомов металла; $D = D_0 \exp(-E_D/kT)$ – коэффициент диффузии водорода в металле; E_D – энергия активации для диффузии; λ – период кристаллической решетки

металла; E_{dt}^i – энергия выхода водорода из ловушки типа i ; v_{dt}^i – частота попыток выхода атома водорода из ловушки типа i ; k – постоянная Больцмана. В качестве граничных условий обычно выступает равенство диффузионного потока из объема к поверхности десорбционному потоку с поверхности для передней и задней поверхностей образца (в других направлениях образец считается бесконечным):

$$K_r C^2 = D \left. \frac{\partial C}{\partial x} \right|_{x=0}; K_r C^2 = -D \left. \frac{\partial C}{\partial x} \right|_{x=d}, \quad (4)$$

где K_r – коэффициент рекомбинации; d – толщина образца.

Классическая блок-схема для дифференциального варианта ТДС эксперимента приведена на рисунке 1.

Авторами статьи был сделан выбор в пользу создания ТДС установки, в которой реализуется дифференциальный режим метода. Особенностью разрабатываемой установки было то, что вес (и соответственно размеры) исследуемых образцов стали из оборудования НПЗ должны быть небольшими (от 0,01 г до 1 г). Это требование вытекает из того, что для целей анализа безопасности образцы будут получены (вырезаны) из действующего оборудования НПЗ.

Такое требование, помимо всего, поставило задачу выбора специальной системы нагрева образцов: система должна обеспечивать нагрев образца без значительного нагрева остальных элементов установки. Это связано с тем, что одним из основных регистрируемых в эксперименте газов, выделяющегося из образца, будет водород (значительные количества которого всегда присутствуют в металлических материалах). Поэтому (с учетом малого веса исследуемого образца) при проведении эксперимента (при программируемом нагреве образца) должно быть ограничение на фоновые значения выделения водорода из элементов конструкции установки.

В связи с этим была разработана и создана система индукционного нагрева образца, которая выглядит следующим образом: металлический тигель (вид которого показан на рисунке 2) с образцом, на котором установлена термопара, вставляется в закрытую с одного конца керамическую трубку. На трубку навит медный провод, который запитывается от блока питания, обеспечивающего в медном проводнике токи переменной частоты (до 250 кГц) и максимальной

амплитудой до 30 А. Керамическая трубка через уплотнение посредством фланцев и герметизирующей вакуумной вставки крепится к установке с масс-спектрометром и двумя турбомолекулярными насосами.

Принципиальная схема установки и ее общий вид приведены на рисунках 2 и 3. Оранжевым на рисунке обозначены прогреваемые вакуумные соединения.

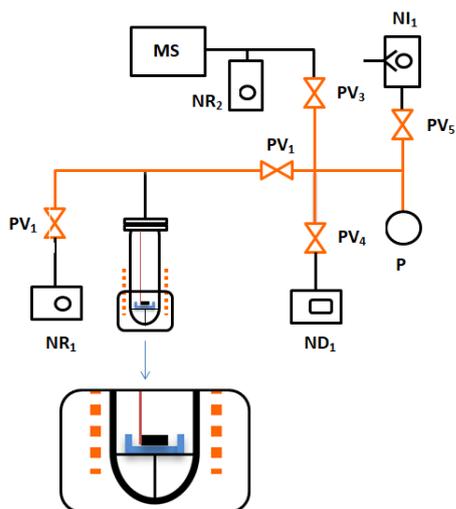
Предварительно, до окончательного выбора схемы установки и размеров керамической трубки, тигля и прочего, были проведены теплофизические и вакуумные расчеты ТДС эксперимента для обоснования и оптимизации конструкции установки.

Целью вакуумных расчетов являлась оценка диапазона и распределения давлений по длине вакуумной системы для возможных значений изменения геометрии системы и потока газа. Расчетная модель базировалась на усредненных значениях реальных размеров узлов установки, параметров откачки насосов и прочее. Для расчетов была использована 3-х мерная осесимметричная модель, по которой все элементы находятся на одной оси, что не влияет на точность расчетов и общность полученных результатов. Вычислительная задача сводится к разбиению общей поверхности системы на конечные элементы и расчету интегралов потока газа и поверхностного давления. В нашем случае для этой цели использовалась система решения инженерных задач *Comsol Multiphysics*. Исходящий поток газа задавался определением диффузионного источника газа в области образца с тиглем. На рисунке 4 приведен характерный расчет изменения давления по вакуумному тракту установки при потоке газа из образца на уровне $\sim 5 \cdot 10^{-10}$ моль/с для разных режимов откачки. Как видно из расчета, уровень давления в масс-спектрометре может варьироваться в широких пределах и чувствительность системы измерения можно будет оптимальным образом выбрать, изменяя режимы откачки. Полученные значения распределения давления показали, что возможность зарегистрировать поток водорода из образца будет обеспечиваться для уровней потока выше 10^{-12} моль/с.

Проведены теплофизические расчеты динамики нагрева и распределения температурных полей для нагревательного модуля установки по ТДС исследованиям с тиглями из различных материалов (вольфрам, тантал, нержавеющая сталь).



Рисунок 1. Блок-схема ТДС эксперимента (дифференциальный вариант) при нагреве исследуемого образца в условиях откачки камеры



PV1-PV5 – вакуумные клапана; NR1 – турбомолекулярный насос на базе вакуумного поста (TurboV 301); NR2 – турбомолекулярный насос для масс-спектрометра RGA-100 (TurboV 81M); MS – масс-спектрометр RGA-100; ND1 – механический насос; NI1 – магнитно-разрядный насос (НОРД-100); P – датчик давления (FRG700)

Рисунок 2. Схема ТДС установки



Рисунок 3. Общий вид установки

В расчетах полагалось, что тигель нагревается индукционным образом, керамическая трубка охлаждается свободным конвекционным потоком воздуха. Также учитывается теплоотдача излучением тигля, а сам тигель находится в вакууме (давление в камере $\sim 10^{-4}$ Па). Расчеты проводились для нескольких зна-

чений степени черноты тигля. Для расчета индукционного нагрева использован модуль *Magnetic Fields*, производящий вычисления магнитного поля и индуцированных распределений тока в индукторе, образце, тигле и других проводниках и вокруг них. Модуль решает уравнения Максвелла для векторного магнитного и скалярного электрического потенциалов. Основным узлом модуля является закон Ампера, который обеспечивает интерфейс для определения существенных отношений всех сред и их относительной проницаемости. Вторым важным элементом модуля является индуктор (*Coil*), задающий параметры внешнего электромагнитного воздействия.

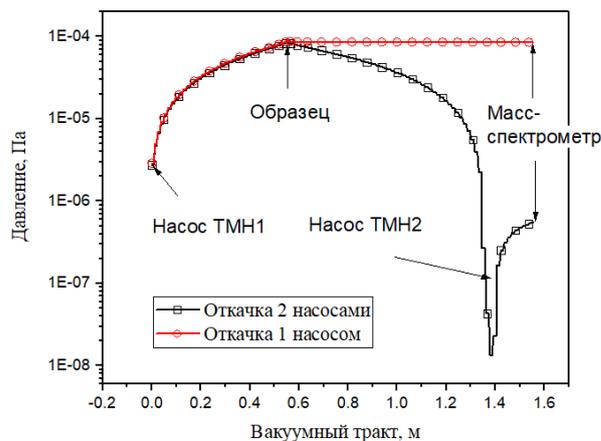


Рисунок 4. Распределение давления по вакуумному тракту установки при потоке газа из образца на уровне $\sim 5 \cdot 10^{-10}$ моль/с

Для расчетов также использовалась 3-х-мерная осесимметричная модель, по которой все элементы находятся на одной оси. Для моделирования тепло-массопереноса использован мультифизический модуль *Nonisothermal Flow*, интегрирующий в себе submodule *Heat Transfer in Fluids* и *Laminar Flow* для расчета теплопереноса в потоке воздуха, контактирующего с поверхностью, и для расчета распределения скоростей и давления в потоке, соответственно.

Некоторые характерные результаты расчета приведены на рисунке 5. Как и предполагалось, предложенная схема нагрева позволяет достигать целей эксперимента: осуществлять нагрев образцов незначительно разогревая элементы модуля установки. Кроме этого, видно, что, варьируя параметры источника питания (или используя различные медные катушки) можно менять параметры нагрева образца.

Одним из этапов работы было проведение методических экспериментов на созданной установке по ТДС с образцами нержавеющей стали. В экспериментах использовались образцы нержавеющей стали X18H10T различной толщины ($l=1$ мм и 1,5 мм) с поперечными размерами 5×5 мм.

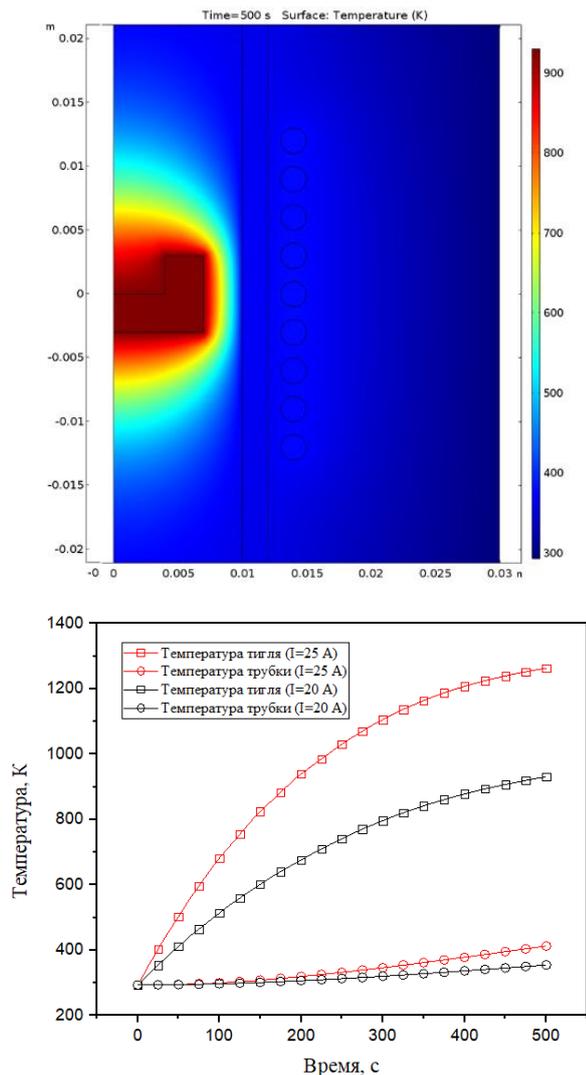


Рисунок 5. Результаты теплофизических расчетов модуля нагрева образцов (материал тигля – нержавеющая сталь)

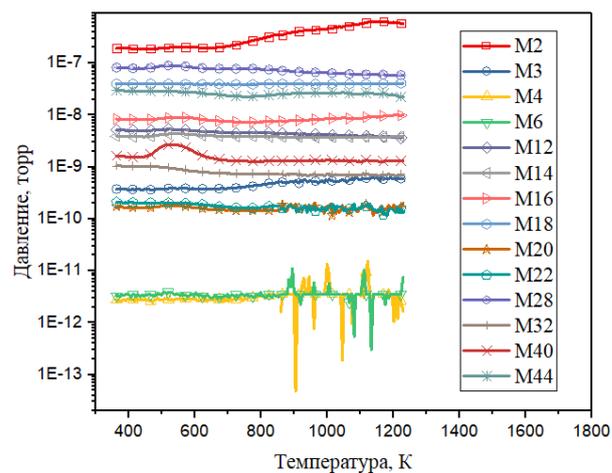
На рисунке 6 приведены характерные зависимости выделения различных газов из пустого танталового тигля и газовой выделения водорода из исследуемых образцов нержавеющей стали X18H10T (толщина 1 мм) при проведении ТДС экспериментов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

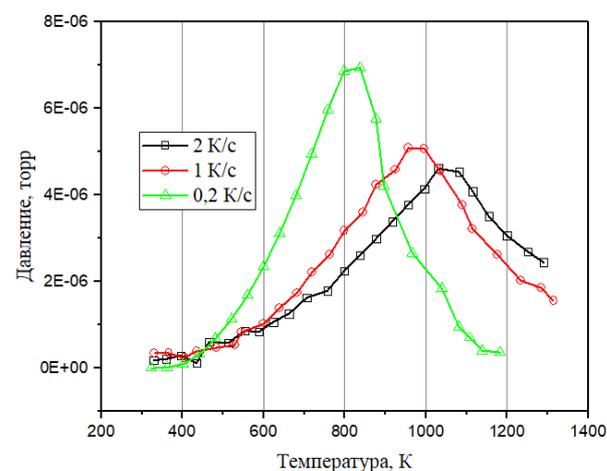
Таким образом была разработана и создана установка для термодесорбционных исследований металлических образцов; проведены методические эксперименты, по результатам которых определены оптимальные методические процедуры испытаний в водородной среде, и процедуры пост испытательных экспериментов по ТДС.

Также по проведенным методическим экспериментам удалось определить коэффициенты калибровки масс-спектрометра и основные технические параметры разработанной и созданной установки:

- Масса исследуемых образцов: от 0,01 до 1 г;



а)



б)

Рисунок 6. Методические эксперименты по газовой выделению: а) различных газов из пустого танталового тигля (скорость нагрева 0,5 K/c); б) водорода из образцов нержавеющей стали X18H10T (толщина 1 мм)

- Исследуемый температурный интервал: 300–1323 K;
- Интервал скоростей нагрева образцов: 0,1–3 K/c;
- Максимальная чувствительность регистрации (минимальный регистрируемый поток) молекул водорода $\sim 10^{-12}$ моль/с;
- Оптимальная скорость регистрации масс-спектра: не менее 13 секунд регистрация одного масс-спектра;
- Давление остаточных газов при проведении эксперимента: не более 10^{-6} Па.

Работа выполнена в рамках программно-целевого финансирования по научным, научно-техническим программам на 2018–2020 годы (номер программы – BR05236800) Министерства образования и науки Республики Казахстан.

ЛИТЕРАТУРА

1. Арчаков Ю.И. Водородная коррозия стали. М.: Металлургия, 1985.
2. Добротворский А. М., Шевякова Е. П., Масликова Е. И., Михайловский В.Ю. Современные методы выявления причин отказов нефтеперерабатывающего и нефтехимического оборудования // Химич. техника. 2013. № 12. С. 10–15.
3. Зибров М.С., Шубина А.С., Гаспарян Ю.М., Писарев А.А. О возможности определения энергии связи водорода с дефектами по термодесорбционным измерениям с различными скоростями нагрева. ВАНТ. Серия «Термоядерный синтез». 2015, т. 38, вып. 1, с.32–41.

СУТЕГІМЕН АЛДЫН-АЛА ҚАНЫҚҚАН ҮЛГІЛЕРДІ ИНДУКЦИЯЛЫҚ ҚЫЗДЫРУМЕН ТДС ЭКСПЕРИМЕНТТЕРДІ ЖАСАУ ӘДІСТЕРІН ӘЗІРЛЕУ

¹⁾ Т.В. Кульсартов, ^{1,2)} Ж.А. Заурбекова, ¹⁾ Е.В. Чихрай

¹⁾ «Қазақстан-Британ Техникалық Университеті» АҚ, Алматы, Қазақстан

²⁾ ҚР ҰЯО РМК «Атом энергиясы институты» филиалы, Курчатова, Қазақстан

Бұл мақалада индукциялы жылу жүйесімен металл сынақтарының термоадсорбциясын зерттеу қондырғысын жасау экспериментальды әдісінің және есептелген негіздемесі бойынша жұмыстардың нәтижелері келтірілген. Өртүрлі қалыңдықтағы тотықпайтын X18H10T болаттан жасалған үлгілермен, сорғы жағдайларында 0,5-тен 2 К/с дейін қыздыру жылдамдығымен орындалған тәжірибелік-методикалық ТДС эксперименттерінің нәтижелері келтірілген. Зерттеудің негізгі техникалық сипаттамалары, сонымен қатар ТДС зерттеулерін жүргізудің әдістері анықталды.

DEVELOPMENT OF THE TECHNIQUE OF TDS-EXPERIMENTS WITH INDUCTION HEATING OF SAMPLES PREDICTIVELY SATURATED WITH HYDROGEN

¹⁾ Timur Kulsartov, ^{1,2)} Zhanna Zaurbekova, ¹⁾ Yevgeniy Chikhray

¹⁾ JSC "Kazakhstan-Britain Technical University", Almaty, Kazakhstan

²⁾ Branch "Institute of Atomic Energy" RSE NNC RK, Kurchatov, Kazakhstan

This article presents the results of work on the development of the installation and the experimental and calculated substantiation of the method of TDS studies of metal samples using an induction heating system. The results of the methodical TDS experiments with samples of stainless steel X18H10T of various thickness, performed under pumping conditions at heating rates from 0.5 to 2 K/s, are presented. The main technical characteristics of the facility, and the methodological procedures for conducting TDS studies were identified.