

**А. А. Бубнов  
С. А. Бубнов  
И. И. Овчинников**

**Моделирование  
напряженного состояния  
и разрушения толстостенных трубопроводов  
в условиях водородной коррозии  
и неоднородного теплового поля**

Москва  
Горячая линия - Телеком  
2011

УДК 658.5.012.  
ББК 007:519.876  
Б90

Рецензенты: зав. кафедрой Строительная механика ВолгГАСУ, доктор техн. наук, профессор *В. А. Игнатьев*; зав. кафедрой Механика деформируемого твердого тела СГТУ, доктор техн. наук, профессор, академик РААСН *В. В. Петров*

**Бубнов А. А., Бубнов С. А., Овчинников И. И.**

**Б90** Моделирование напряженного состояния и разрушения толстостенных трубопроводов в условиях водородной коррозии и неоднородного теплового поля. – М.: Горячая линия – Телеком, 2011. – 136 с.: ил.

**ISBN 978-5-9912-0204-6.**

Рассмотрены общие вопросы взаимодействия водорода со сталями, построены модели деформирования и разрушения неравномерно прогретых толстостенного трубопровода и круглой пластины, приведены и проанализированы результаты численного эксперимента по расчету напряженного состояния и разрушения толстостенного трубопровода в указанных условиях при различных режимах внешних воздействий.

Для специалистов, может быть полезно студентам и аспирантам технических вузов.

ББК 007:519.876

*Адрес издательства в Интернет WWW.TECHBOOK.RU*

Научное издание

**Бубнов** Алексей Алексеевич, **Бубнов** Сергей Алексеевич,  
**Овчинников** Илья Игоревич

**Моделирование напряженного состояния и разрушения толстостенных трубопроводов в условиях водородной коррозии и неоднородного теплового поля**

*Монография*

Компьютерная верстка И. А. Благодаровой  
Обложка художника В. Г. Ситникова

Подписано в печать 05.04.2011. Печать офсетная. Формат 60×88/16.  
Уч. изд. л. 8,5. Тираж 500 экз.

ISBN 978-5-9912-0204-6

© А. А. Бубнов, С. А. Бубнов,  
И. И. Овчинников, 2011

© Издательство «Горячая линия–Телеком», 2011

## Введение

Практически все детали машин и аппаратов, элементы конструкций различного назначения в процессе эксплуатации подвергаются совместному действию внешних нагрузок, температурных полей и агрессивных сред. Задачи моделирования поведения конструктивных элементов под действием нагрузок и температур изучаются уже более 150 лет, наработаны методологии построения моделей процессов их деформирования, методики идентификации моделей по имеющимся экспериментальным данным, методики верификации, однако проблема моделирования поведения конструктивных элементов с учетом воздействия агрессивных сред находится в стадии своего формулирования и поиска путей решения. Среди агрессивных сред довольно широко используемой в технологических процессах является водородосодержащая среда, причем нередко эта среда действует при высоких давлениях и высоких температурах. В таких условиях водород, проникая в материал конструкций, химически взаимодействует с ним, приводя к изменению, чаще ухудшению его механических характеристик. Этот процесс сопровождается процессами ползучести и накопления повреждений. Кроме того, из-за локального прогрева отдельных зон конструкций или неравномерного прогрева сечения конструктивного элемента физико-химическое взаимодействие водорода с материалом протекает неоднородно по объему конструкций, приводя к значительному градиенту и механических характеристик и температурного поля, и поля повреждений и поля деформаций. Задача прогнозирования поведения конструкций во времени с определением их долговечности в заданных или изменяющихся условиях эксплуатации превращается в весьма сложную проблему моделирования протекания совокупности различных процессов, идущих с разной скоростью в разных точках объема конструкции. Модели этих процессов представляют собой дифференциальные, интегродифференциальные уравнения с начальными и граничными условиями, описывающие разноскоростные процессы и потому задача их корректного численного решения весьма сложна из-за их жесткости в математическом смысле и требует разработки специальных алгоритмов их решения.

Поэтому рассмотрение нижеописанных вопросов является актуальным, а именно:

- построение модели деформирования трубчатых элементов конструкций в условиях физико-химического взаимодействия материала этих конструкций с высокотемпературной водородосодержащей средой при наличии неравномерного и изменяющегося температурного поля, а также в условиях изменяющегося давления водорода;

- проведение идентификации этой составной (состоящей из нескольких подмоделей) модели по известным экспериментальным данным;

- разработка методики и алгоритмов численного исследования этой модели;

- разработка программного комплекса для численного исследования модели и выполнение ряда исследований по моделированию поведения трубопроводной конструкции при различных режимах нагружения и прогрева с определением характера процессов деформирования и разрушения.

Разработанные авторами модели пригодны для определения напряженно-деформированного состояния и длительной прочности толстостенных трубопроводов в условиях воздействия неоднородных тепловых полей и водорода высоких параметров. Разработанные программные комплексы могут использоваться для расчетов тепловых и концентрационных полей, напряженного состояния и длительной прочности толстостенных трубопроводов различных размеров и механических свойств, поведение материала которых описывается заложенными в программном комплексе соотношениями и для которых известен набор необходимых коэффициентов.

Поскольку круглые пластины достаточно часто используются совместно с трубопроводами, то в работе приводится получение тепловых и концентрационных полей и разрешающих соотношений для описания процесса деформирования и разрушения круглой пластины.

Авторы выражают искреннюю благодарность д.т.н., профессору Овчинникову Игорю Георгиевичу за консультации и постоянное внимание к работе.

## Глава 1

# К ВОПРОСУ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ МАТЕРИАЛА КОНСТРУКТИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ С ВОДОРОДОМ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЙ И ТЕМПЕРАТУР

### 1.1. Водород, его характеристики и особенности влияния на материал конструкций

По своему химическому строению водород занимает особое место среди других химических элементов: положительно заряженное ядро и один валентный электрон в первой главной квантовой оболочке. Так как эта оболочка имеет два электрона на s-уровне, то H-атом может образовать с таким же атомом ковалентную связь. Эти связи водорода достаточно стабильны, что отчасти обуславливает низкую реакционную способность водорода. Вследствие небольшой молекулярной массы в соответствии с законом Грэма и Брунзена водород обладает наибольшей из всех газов диффузионной и эффузионной способностями. В обычных температурных условиях водород состоит из двух атомов. При высоких температурах (2500–5000 К) образуется атомный водород, а при температурах порядка  $10^5$  К он заметно диссоциирует на протоны и электроны. При повышенных температурах водород вступает в соединения со многими элементами. Его реакционная способность возрастает под действием света (ультрафиолетовые лучи), электрической искры и электроразряда, в присутствии катализаторов, под действием элементарных частиц атомного распада.

Водород обладает очень высокой проникаемостью (диаметр молекулы  $2,47 \cdot 10^{-8}$  см); он диффундирует через многие металлы: никель, медь, железо, палладий, платину, а при температуре выше 1300 К проникает через любые металлы и даже через кварц. Из-за высокой проникаемости водорода предъявляются жесткие требования к сварным швам и герметичности соединений.

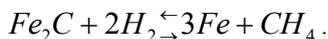
Больше всего водорода растворяется в палладии – 850 объемов  $H_2$  в 1 объеме палладия ( $6 \cdot 10^{-3}$  по массе). В железе заметная растворимость водорода наблюдается при температуре около 673 К; при 973 К в 1 объеме железа растворяется 0,14 объема водорода. Данные о растворимости водорода в железе приведены ниже [73]:

Т а б л и ц а 1.1. Данные о растворимости водорода в железе

Т, К	773	973	1173	1373	1473	1623	1723	1826
Растворимость, $\frac{м^3}{м^3}$	0,05	0,14	0,37	0,55	0,65	0,80	0,87	2,05

Для сравнения приводим значения растворимости водорода в воде. Растворимость водорода в воде при 273 К составляет 0,215, а при 291 К – лишь 0,0185 объема водорода на 1 объем воды при 273 К [73]. В [73] указывается, что растворимость водорода в металле пропорциональна корню квадратному из внешнего давления. Поэтому избыточное давление водорода, наличие пор и микротрещин в металле, места сварки, шероховатость металла, периодические изменения давления в сосуде или трубе, изменение температуры и другие неблагоприятные условия способствуют росту водородной коррозии.

Диффузия, как известно, возрастает при повышении температуры и давления. При атмосферном давлении диффузия водорода в железо начинается при 670 К и резко возрастает при 1700–1800 К, когда в одном объеме железа растворяется до двух объемов водорода. Подчеркнем, что палладий не только адсорбирует, но и растворяет водород. Для сравнения укажем, что 1 см<sup>3</sup> активного угля при 273 К адсорбирует 1,5 см<sup>3</sup> водорода. Диффузия водорода в металлы ухудшает их твердость, термическую стойкость, текучесть, электропроводность, магнитные и другие свойства. При растворении водорода в углеродистой стали в ней появляются пузырьки и трещины вследствие газовой водородной коррозии, которая возникает в процессе декарбонизации [73]:



Диффузия водорода в мягкое железо при 670 К и 4–5 МПа значительна. Поглощение водорода многими металлами (Fe, Co, Ni и др.) растет с повышением температуры и давления. При охлаждении металла и снижении давления большая часть поглощенного водорода выделяется. При сверхвысоких давлениях сталь заметно поглощает водород даже при комнатной температуре. Количество адсорбируемого водорода зависит от структуры поверхности металла.

Вопросу диффузии водорода в металлах посвящена диссертационная работа Л.И. Смирнова [192], где можно обнаружить более полную информацию о системе металл-водород.

Проблема совместимости материалов с водородом имеет важное практическое значение, прежде всего с позиций техники безопасности. Возможность применения того или иного материала для конструирования оборудования, предназначенного для получения, хранения и транспортирования жидкого водорода, определяется в первую очередь температурой перехода его из пластического состояния в хрупкое, величинами пределов прочности и текучести, ударной вязкости. Наряду с механическими свойствами, конструкционные материалы, используемые для изготовления криогенного оборудования, должны характеризоваться определенной теплопроводностью, теплоемкостью, термическим сжатием и расширением, проницаемостью газовой выделением и газопоглощением, отражательной способностью и многими другими свойствами. Неметаллические материалы главным образом применяются в случае контакта с жидким водородом и особую ценность в этом отношении имеют пластмассы, обладающие малой плотностью и низкой теплотой сгорания (в частности, политетрафторэтилен и пластмассы, армированные стекловолокном). Основным требованием в данной случае является хорошая пластичность при низких температурах. Углеродистые стали совершенно непригодны для работы с жидким водородом, поскольку они разрушаются [73].

Объектом особого внимания и тщательного изучения являются коррозионные свойства водорода, его воздействие на металлы. Коэффициент диффузии водорода в металлах чрезвычайно велик (например, в ванадии при комнатной температуре атом водорода

совершает  $2 \cdot 10^{12}$  прыжков в секунду – на 15 – 20 порядков больше, чем тяжелые межузельные примеси типа кислорода и азота при той же температуре). С феноменологической точки зрения такая большая диффузионная подвижность обусловлена малой величиной диффузионной активации (например, в ванадии она составляет всего 0,05 эВ) [71]. В 1978 г. в США произошла одна из крупнейших в истории авиации катастроф. Причиной катастрофы оказалась водородная коррозия: болты крепления шасси покрывали кадмием для защиты от коррозии. Покрытие кадмием проводили электрохимическим путем в цианистом электролите. Сталь болтов насытилась водородом и потеряла прочность. Болты при взлете самолета не выдержали нагрузки и в результате произошла авария [73]. Особенно опасны случаи наводороживания и взрыва паровых котлов высокого давления. В таких случаях идут прямые химические реакции металлов с водородсодержащими соединениями, в данном случае, с водяным паром. При такой реакции образуется водород, поглощаемый металлом. Наводороживание стали и опасность взрыва аппаратуры существует и в случае работы с водородом в условиях высокой температуры. Синтез аммиака, синтез метанола, процессы гидрирования в нефтехимических и других гидрогенизационных процессах, получение газов, богатых водородом, например методами газификации, конверсии и др. случаях наблюдается частичная термическая диссоциация молекул водорода с образованием атомного водорода, который поглощается металлом и может затем вступать в соединение с карбидами – в стали, оксидами – в меди и с другими соединениями [73]. В табл. 1.2 представлены ограничения по применению цветных металлов в техническом водороде [197]. Способность водорода проникать через нагретый металл создает трудности и опасности в работе с ним при высоких температурах и давлениях. Водород хорошо растворяется в металлах (титане (см. [193]), никеле, платине), особенно при нагревании. Например, в 1 объеме палладия растворяется 850 объемов водорода. Процесс поглощения водорода металлами сопровождается тепловыделением. После насыщения кристаллической решетки металла водородом, последний начинает накапливаться в имеющихся в металле микротрещинах, пустотах, порах, где может создавать очень высокие давления, достигающие

иногда 100 МПа. Это является причиной повышения хрупкости металлов. Некоторые металлы вступают в химическую реакцию с водородом, образуя, например, гидриды металлов.

**Т а б л и ц а 1.2. Ограничения по применению цветных металлов в техническом водороде**

Металлы и сплавы	Ограничения
Алюминий и его сплавы	До 1000 ат. без ограничений
Вольфрам	То же
Медь и ее сплавы	До 500° С при 1000 ат. и содержании кислорода в металле до 0,001 вес. %; до 400° С при 1000 ат. и содержании кислорода в металле до 0,01 вес. %
Молибден и его сплавы	До 1000 ат. без ограничений
Никель и сплавы Ni-Cu и N(51%)-Fe (49%)	До 600° С при атмосферном давлении и содержании кислорода в металле до 0,0004 вес. %
Ниобий и его сплавы	До 250°С и выше 1100°С при давлении до 100 ат. и продолжительности до 50 ч.
Олово и его сплавы	До 1000 ат. без ограничений
Свинец и его сплавы	То же
Серебро	До 500 °С при 10 ат. и содержании кислорода в металле до 0,001 вес. %
Титан и его сплавы	До 250 °С при давлении до 100 ат. и продолжительности 100 ч.
Хром и его сплавы	Без ограничений

## **1.2. Особенности воздействия высокотемпературного водорода на материал конструкций**

### **1.2.1. Общие характеристики воздействия высокотемпературного водорода**

Изучению влияния водорода на механические свойства сталей и сплавов посвящено довольно большое количество публикаций, среди которых необходимо отметить работы Ю.И. Арчакова

[7 – 19], М.Б. Асвияна [20 – 39] и других авторов [6, 43, 66 – 68, 74 – 77, 81, 87 – 89, 105, 117, 119 – 122, 126, 166, 191, 198, 200 – 204, 208]. Среди зарубежных исследований следует выделить [210 – 222, 224 – 246], посвященные воздействию водорода на конструкционные материалы и конструкции.

Формы проявления водородного воздействия на металлы отличаются значительным многообразием. Водородное воздействие может проявляться в форме водородной коррозии, водородной болезни, флокенов, подповерхностных пузырей, поверхностных трещин, первичной и вторичной пористости, снижении прочности и пластичности, замедленного разрушения, ускоренного роста статических и усталостных трещин, «рыбьей чешуи», «рыбьего глаза» [105]. Особая опасность водородного воздействия заключается в том, что этот процесс протекает внутри металла, не проявляется никакими внешними признаками и трудно поддается контролю. Повреждения носят бездеформационный характер, разрушения происходят неожиданно, что является предпосылкой создания аварийных ситуаций, приносящих значительный материальный ущерб.

Внедрение водорода в металлы и сплавы может протекать по одному, из двух качественно различных механизмов [202]:

1) в результате электрохимических (в основном относительно низкотемпературных) процессов (коррозия, травление, катодная обработка) с участием ионов водорода, которые восстанавливаются и поглощаются сталью. Этот процесс часто называют низкотемпературным водородным охрупчиванием;

2) из водородосодержащей газовой среды при повышенных температурах и давлениях в результате термической диссоциации молекул водорода с образованием атомарного водорода, который абсорбируется сталью и вступает во взаимодействие с карбидами. Этот процесс получил название высокотемпературной водородной коррозии.

### **1.2.2. Водородная коррозия стальных конструкций**

Известное явление «водородной коррозии», которой и посвящена данная работа, происходит при повышенных давлениях и температурах водородосодержащей среды, заключается в том, что

происходит физико-химическое взаимодействие материала с водородом, приводящее к необратимому изменению первоначальных механических свойств. Такое воздействие связано в основном с разрушением карбидной составляющей, приводит к обезуглероживанию сталей и образованию в металле метана. Следствием «водородной коррозии» является газовая пористость, снижение прочности стали и значительное повышение хрупкости, что приводит к изменениям характера напряженно-деформированного состояния и кинетики разрушения.

На рис. 1.1 и 1.2 представлены кривые ползучести и длительной прочности стали 30ХМА в нейтральной среде и при действии водорода. Видно, что скорость ползучести увеличивается, предел деформации ползучести снижается существенно, длительная прочность снижается в несколько раз.

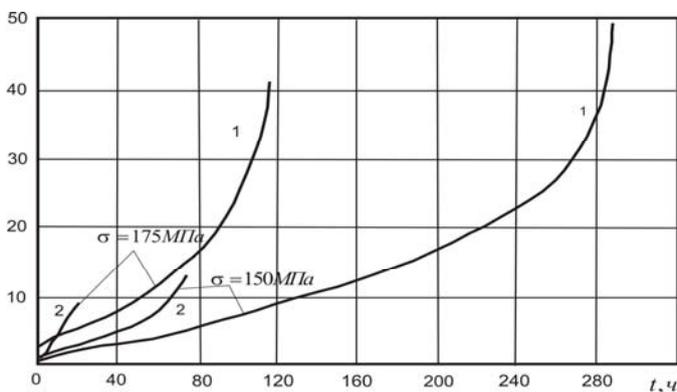


Рис. 1.1. Ползучесть стали 30ХМА в нейтральной среде (1) и при действии водорода (2)

Поэтому следует тщательно относиться к подбору материалов для емкостей, аппаратуры, трубопроводов, узлов силовых установок, а отобранные материалы тщательно проверять на прочность, стойкость и другие показатели. Наиболее предпочтительными материалами для изготовления криогенного оборудования в вышеописанных условиях в выделяются аустенитные нержавеющие стали и алюминиевые сплавы. Влияние водорода на длительную прочность стали и стальных труб представлено также в [82, 83].

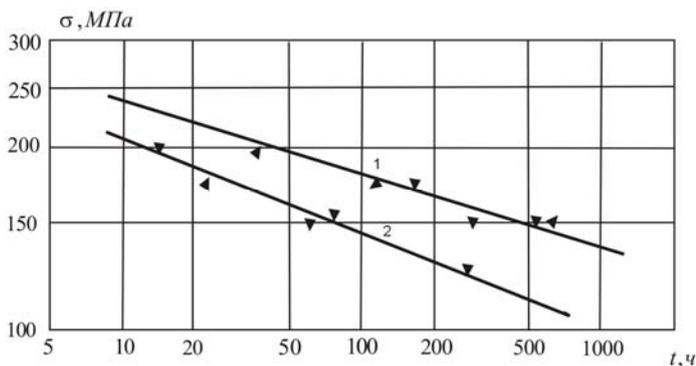


Рис. 1.2. Длительная прочность стали 30ХМА в нейтральной среде (1) и при действии водорода (2)

В [104] отмечены следующие общие закономерности водородной коррозии:

1) водородная коррозия в стали начинает развиваться при достаточно высоких давлениях водорода и температурах выше некоторого предела;

2) давление водорода и температура начала водородной коррозии тем выше, чем больше стойкость карбидов стали;

3) водородная коррозия начинает интенсивно развиваться спустя некоторое время после наложения внешнего давления молекулярного водорода: это время называется инкубационным периодом. При контакте водорода высокого давления со сталью в течение инкубационного периода не наблюдается видимых изменений микроструктуры и заметного падения механических свойств;

4) водородная коррозия сопровождается обезуглероживанием стали, на скорость которой оказывает влияние большое количество факторов: температура, парциальное давление водорода, химический состав стали, напряжение, толщина стенки и другие;

5) с увеличением содержания углерода в стали скорость распространения обезуглероженного слоя уменьшается, а интенсивность растрескивания в стали возрастает;

6) пластическая деформация ускоряет развитие водородной коррозии, хрупкости металлов. Некоторые металлы вступают

в химическую реакцию с водородом, образуя, например, гидриды металлов.

Механизм водородной коррозии можно представить в следующем виде. В структуре металлов имеются полости, раковины, трещины и другие дефекты. Протоны водорода в таких дефектных структурах могут приобретать электроны и образовывать атомы, а затем молекулы водорода. Это приводит к росту размеров водородных включений и они с огромной силой распирают, а затем и разрушают металл, начиная с места дефекта в его структуре. Механизм разрушения можно представить и таким образом: в результате диссоциации молекулярного водорода, которая происходит в силу ряда причин, связанных с обработкой или условиями работы металла в тех или иных водородсодержащих или водородвыделяющих средах, образуется атомный водород. Попадая на поверхность металла, он начинает диффундировать во внутрь, в его полости. Здесь образуется газовая фаза водорода, давление которой может достигать нескольких тысяч мегапаскалей. Это давление внутри полостей металла создает напряжение, превышающее предел текучести металла. При этом мелкие полости в металле увеличиваются и соединяются друг с другом. Крупные полости ослабляют структуру металла, что может привести к разрушению металла, находящегося под нагрузкой.

Полагают, что при поглощении водорода металлами атомный водород в некоторой степени восполняет дефицит электронов на внутренних электронных оболочках атомов переходных металлов. Именно благодаря обобщению электронов внутренних атомных уровней водород не вступает в химические соединения с рядом металлов (т.е. не взаимодействует с электронами наружных оболочек, а растворяется в металле). В таких случаях речь идет о явлениях окклюзии (внедрения) водорода в металлы.

Для ряда металлов окклюзия водорода сопровождается тепловыделением. Такие металлы называют экзотермическими окклюдерами. Основные из них: палладий, ванадий, титан, ниобий, тантал, цирконий, торий, редкоземельные элементы. В этом случае наводороживание с ростом температуры понижается. Для таких металлов как никель, железо, кобальт, медь, алюминий, платина, серебро, олово, магний поглощение водорода сопровождается

поглощением тепла и для них с ростом температуры наводороживание растет. Такие металлы – эндотермические окклюдеры. Они менее склонны к образованию гидридов, чем экзотермические окклюдеры.

Не поглощают водород: золото, вольфрам, ртуть. Наиболее опасно внедрение водорода в сталь – основной современный конструкционный материал, чугун, железо. При высокотемпературном наводороживании водород разрушает карбиды железа, которые упрочняют сталь. При этом структура стали меняется, а ее прочность резко падает. Титановые, ванадиевые, молибденовые стали являются надежным средством против водородной коррозии. Карбиды этих металлов не реагируют с атомами водорода. Роль этих металлов при получении качественных сталей заключается в том, что они связывают весь углерод и тем самым предотвращают образование нестойких к водороду карбидов железа.

В отличие от низкотемпературного наводороживания проблема высокотемпературного воздействия водорода на стали и сплавы является более узкой и более проработанной в экспериментальном плане. При этом обнаруживается недостаточное количество публикаций, в которых описывались бы данные комплексных испытаний в нейтральной среде, после предварительной выдержки образцов в среде водорода и в процессе воздействия водорода (то есть промежуточные между материалом в исходном и полностью обезуглероженном состоянии), а также приводились описания экспериментов в условиях неравномерного прогрева конструктивных элементов.

Моделирование работы конструкций, подвергающихся воздействию водорода высоких параметров, осуществляется с учетом методик расчета конструкций из неоднородного материала, среди которых следует выделить [1 – 5, 115, 116].

### **1.2.3. Защита от воздействия водорода**

Небольшие добавки хрома и молибдена уменьшают действие водорода на стали. Так, сплав, содержащий 2,25% хрома и 1% молибдена, весьма устойчив к водородной коррозии. Лучшими являются никелевые и легированные никелем стали, а также стали, содержащие медь, алюминий. Известно, что если водород

содержит небольшие примеси кислорода (например,  $2 \cdot 10^{-2} \%$ ), то разрушение металла не происходит [73].

Используя это явление, водород модифицируют, подмешивая к нему соответствующее количество кислорода, что дает возможность резко снижать коррозионную активность водорода. Это особенно важно при переходе к широкой водородной технологии, поскольку в данном случае не потребуются полной замены всех существующих газохранилищ и распределительных систем, что значительно снизит капитальные вложения.

Увлажнение водорода также может оказаться полезным в ряде случаев. Такое улучшение антикоррозионных характеристик водорода может быть широко использовано для снижения риска водородной коррозии материалов, так как этот метод не требует значительных затрат.

Для защиты металлов от воздействия водорода высоких параметров на уровне конструктивного элемента может быть использован один из двух способов: футеровка или плакирование стали металлами, имеющими более низкую водородопроницаемость. При использовании металла с более низкой водородопроницаемостью резко снижается концентрация диффундирующего газа в слое основного металла, а при применении футеровки снижается температура в этом слое и, следовательно, и его взаимодействие с карбидной составляющей стали [8, 69]. Дополнительно некоторые методики защиты можно почерпнуть из [118, 168]. Вопросам длительной прочности подобных конструкций посвящена работа [79, 205].