

ВЛИЯНИЕ ЭЛЕКТРОМАГНИТНЫХ ПОЛЕЙ НА ТРАНСПОРТ АТОМОВ ВОДОРОДА В СТАЛИ

*ФГОУ ВПО Ярославская государственная сельскохозяйственная академия,
Гутаевское шоссе, 58, г. Ярославль, 150042, Ярославская область, Россия*

Современная теория механизма диффузионного переноса металлоида внедрения в сталь не раскрывает пути перехода атомов внедрения из внешней среды в кристаллическую решетку железа, прочность которой на 2–3 порядка превышает прочность стали. Причина этого в том, что существующие модели этого процесса не в полной мере учитывают строение реальных металлов, состоящих из отдельных кристаллов, отличающихся друг от друга своими размерами и по-разному ориентированных в пространстве. Каждый кристалл в свою очередь включает фрагменты, состоящие из блоков. В результате в металле появляются межкристаллитные, межфрагментарные и межблочные пространства, объемы которых на 4–8 порядков меньше объемов окружающих их кристаллов. Границы между отдельными зернами (кристаллами) в металле — большеугловые, достигающие десятков градусов, а между субзернами (фрагментами и блоками) — малоугловые, составляющие менее одного углового градуса. Так как входные сечения в микрообъемы соизмеримы с параметрами кристаллической решетки, в межкристаллитных, межблочных и межфрагментарных полостях сохраняется глубокий вакуум.

Автором предложена физическая модель проникновения водорода в сталь [1], согласно которой из-за наличия градиентов концентраций и давлений газовой фазы у поверхности металла и в межкристаллитных объемах атомы водорода буквально заколачиваются атмосферным давлением в межэлементные пространства структуры металла. Атомы водорода под действием внешнего давления устремляются в межэлементные полости, где сохраняется глубокий вакуум, до достижения одинаковой концентрации газовой фазы во всех доступных объемах и соударяются со стенками межэлементных пространств. Соотношение между силой F , действующей на любое из соударяющихся тел, и импульсом этого тела определяется вторым законом Ньютона:

$$F = m(dV/dt), \quad (1)$$

где dV — изменение скорости атома массой m за время dt .

Усилия $F_{СТ}$, воспринимаемые стенками полостей, определяются только условиями нагружения и составляют

$$F_{СТ} = F / [2\sin(\alpha/2)]. \quad (2)$$

Так как все границы между субзернами малоугловые, то при всех значениях угла $\alpha \rightarrow 0$ $\sin\alpha \approx \alpha$ и для любых нормальных значений наружного давления P , усилия, воздействующие на стенки полостей $F_{СТ}$, достигают значительных величин, а давления, испытываемые стенками $P_{СТ}$, могут превысить предел прочности σ_B любых металлов (рис. 1):

$$P_{СТ} = (P_N / \alpha) \geq \sigma_B. \quad (3)$$

При увеличении объемов полостей в результате воздействия внешних растягивающих нагрузок атомы водорода у вершин микрообъемов несколько продвинулись вперед и в микрообъемы проникнут новые порции атомов водорода. При снятии технологической нагрузки с конструкции межблочные пространства в соответствии с законом Гука уменьшатся в своих размерах, давления на стенки полостей возрастут. Многократные циклические, знакопеременные нагрузки приводят к на-

водороживанию металла и разрушению конструкций. Сумма слабых взаимодействий и условия нагружения, наложенные на знакопеременные внешние нагрузки, облегчают проникновение водорода в сталь. Предложенный механизм транспорта водорода в сталь справедлив для других газов и углерода.

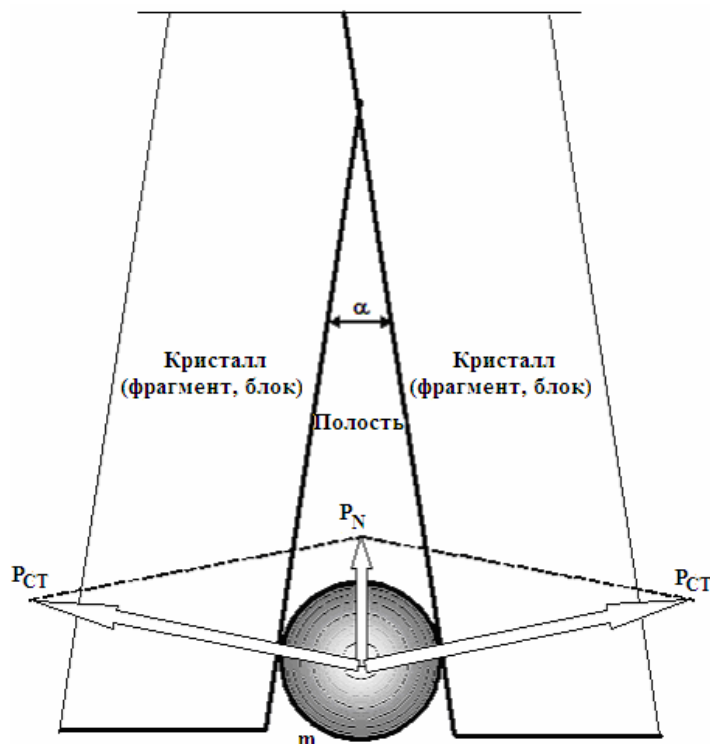


Рис. 1. Механизм проникновения атома внедрения массы m в межкристаллитные, межфрагментарные и межблочные объемы (полости) стали

Согласно современной модели диффузионного процесса для одномерного переноса потока частиц [2] атомы внедрения перемещаются в металле под действием градиентов концентрации $\partial c/\partial x$, описывающего собственно диффузионный процесс или массоперенос, протекающий в соответствии с первым законом Фика, а также градиентов потенциала $\partial\phi/\partial x$ (электроперенос) и температуры $\partial T/\partial x$ (теплоперенос или энергоперенос). Но существующая модель не участвует в транспорте металлоида внедрения из внешней среды в металл градиента давления $\partial P/\partial x$, описывающего барический перенос (перенос импульса), не учитывается и возможность удаления водорода из стали под воздействием электромагнитных полей.

Автором предложена уточненная математическая модель [3] транспорта атома внедрения в металл и далее в кристаллическую решетку, учитывающая градиент давления, а также возможность эвакуации водорода из стали при воздействии на нее внешнего переменного магнитного поля:

$$\frac{\partial m}{\partial t} = -D \cdot \left(\frac{\partial c}{\partial x} + A \frac{\partial P}{\partial x} + B \frac{\partial T}{\partial x} + C \frac{\partial \phi}{\partial x} + C \frac{\partial^2 \Phi}{\partial x \cdot \partial t} \right) \cdot S \cdot M, \quad (4)$$

где $\partial m/\partial t$ – количество вещества ∂m , прошедшее через площадку S за время ∂t (массоперенос); $\partial^2 \Phi/(\partial x \partial t)$ – скорость изменения градиента магнитного потока внешнего электромагнитного облучения (член уравнения, описывающий перенос атомов металлоидов внедрения под действием внешнего электромагнитного поля при высокочастотном нагреве металла – электромагнитный перенос, учитывающий возможность эвакуации водорода из стали); $A = c \cdot \mathcal{V}/(R \cdot T)$; $B = c \cdot Q^*/(R T^2)$; $C = c \cdot F \cdot Z^*/(R \cdot T)$ – интегральные коэффициенты; D ; M ; R ; F ; Z^* ; Q^* ; \mathcal{V} ; c – коэффициент диффузии; вес грамм-атома диффундирующего вещества; универсальная газовая постоянная; постоянная Фарадея; эффективный «заряд» – безразмерная величина, показывающая степень «ионизации» металлоида в металле; удельная энергия теплопереноса; удельный объем межкристаллитных, межфрагментарных и межблочных пространств на 1 моль атомов внедрения; концентрация атомов внедрения в металле.

Последний член уравнения (4) показывает, что транспорт водорода в металле осуществляется под действием изменяющегося во времени градиента магнитного потока и объясняет механизм эвакуации водорода из стали сильными внешними электромагнитными полями.

Современная теория для переходных металлов связывает эффективный «заряд» Z^* атома внедрения с «дырочной» электропроводностью металла, а теплоту переноса Q^* – с термоэлектродвижущей силой. Между тем при переносе зарядов «дырками» перемещения атомов в кристаллической решетке не происходит – массоперенос отсутствует. Перемещение «дырки» осуществляется за счет нарушения «нейтральности» соседнего атома при заполнении валентной связи путем перехода валентного электрона от атома со всеми заполненными связями к атому, у которого одна из связей остается вакантной [4], – перенос заряда (дырки) не связан с переносом материального носителя положительного заряда – «ионизированного» атома примеси. Опыты, опровергающие гипотезу «дырочной» проводимости и подтверждающие массоперенос атома внедрения под действием внешнего электрического поля, по «электролизу» углерода в армо-железе были проведены в 1948 г. [5], а водорода в стали – в 1928 г. [6].

Следует отметить, что гипотеза, связывающая теплоту переноса Q^* с термо-ЭДС, не дает теоретического объяснения этой интерпретации, не рассматривает и не раскрывает механизма перемещения атома внедрения под действием возмущающего фактора.

Автором предложена физическая модель, объясняющая механизм теплопереноса [7], согласно которой силы, заставляющие перемещаться водород в стали в направлении к источнику теплового излучения – энергии, связаны с волновой природой электромагнитных колебаний.

При нагревании железа внешним источником тепла электромагнитные колебания попадают на поверхность металла и проникают в межкристаллитные, межфрагментарные и межблочные пространства, представляющие собой в общем случае тонкий клин, утопленный острием в металл. Электромагнитное поле (ЭМП), кроме частоты ν , характеризуется двумя векторами напряженности – электрического E и магнитного H , расположенными по нормали друг к другу, изменяющимися по синусоидальному закону и перемещающимися в пространстве по радиусам от точечного излучателя энергии (ТИЭ). Порядок следования векторов определяется правилом правого винта. Так как стенки микрообъемов выполнены из ферромагнитного материала – железа, которое даже при температурах выше точки Кюри имеет свойства парамагнетиков и, будучи магнитомягким, обладает остаточным магнетизмом, то между стенками микрополостей всегда имеется постоянное магнитное поле, характеризующееся значением вектора магнитной индукции $B_{\text{ФМ}}$. Линии напряженности внешнего магнитного поля в микрообъемах (и магнитной индукции) нормальны к стенкам микрополостей. Магнитная составляющая электромагнитного потока модулирует постоянное магнитное поле зазора переменной составляющей, в результате чего в зазоре между стенками микрообъема появляется постоянное пульсирующее магнитное поле, ориентированное по нормали к стенкам. Это приводит к «поляризации» магнитной составляющей электромагнитного поля, магнитная индукция которого в направлении нормали к стенкам значительно больше индукции магнитного поля, имеющего другую ориентацию в пространстве. В результате из симметричной синусоидальной магнитная компонента напряженности магнитного поля H электромагнитного поля в объеме ферромагнитного материала превращается в пульсирующий однополярный магнитный поток, характеризующийся величиной магнитной индукции B_{Σ} .

Металлоид внедрения – водород находится в межкристаллитных, межблочных и межфрагментарных полостях в псевдожидком атомарном состоянии и связан с железом слабыми абсорбционными (Ван-дер-Ваальсовыми) силами, энергия связи которых $\Delta G_{\text{АБС}}$ ориентировочно составляет от 3 до 7 кДж/моль, в то время как энергия связи между атомами в молекуле на 1–1,5 порядка выше.

Так как энергия электромагнитного поля $U_{\text{ЭМП}}$ определяется его частотой ν и постоянной Планка h :

$$U_{\text{ЭМП}} = h \cdot \nu, \quad (5)$$

то электрическая компонента внешнего электромагнитного поля E при увеличении его частоты (при увеличении температуры излучателя) увеличивается и обрывает слабые абсорбционные связи водорода с атомами железа стенок полостей и сила Кулона $F_{\text{К}}$ перемещает «ионизированные, положительно заряженные атомы» водорода с эффективным действующим «зарядом» $q \cdot Z^*$ вдоль линий напряженности электрической компоненты E внешнего электромагнитного поля:

$$F_{\text{К}} = E \cdot q \cdot Z^*. \quad (6)$$

При продвижении заряженной зарядом $q \cdot Z^*$ частицы массой m поперек силовых линий B магнитного поля сила Лоренца F_L перемещает частицу, движущуюся со скоростью V под действием силы Кулона (6), в направлении источника – излучателя тепловой энергии (рис. 2):

$$F_L = V \cdot B \cdot q \cdot Z^* . \quad (7)$$

При изменении полярности электрической компоненты сила Лоренца будет значительно меньше, так как меньше величина магнитной индукции $B_{\Sigma i}$. Поэтому водород проникает в теплый металл из холодной окружающей среды, но, чтобы покинуть сталь, ему необходимо разорвать абсорбционные связи, для чего требуется сообщить нагревом некоторое количество энергии, после чего водород уходит из стали в направлении источника теплового излучения. Вместе с тем в сильных магнитных полях коэффициент пульсации суммарного магнитного потока становится очень малым, и силы Лоренца при смене полярности вектора напряженности электрического поля E становятся примерно одинаковыми в обоих направлениях, и водород не уходит из сильно намагниченной стали.

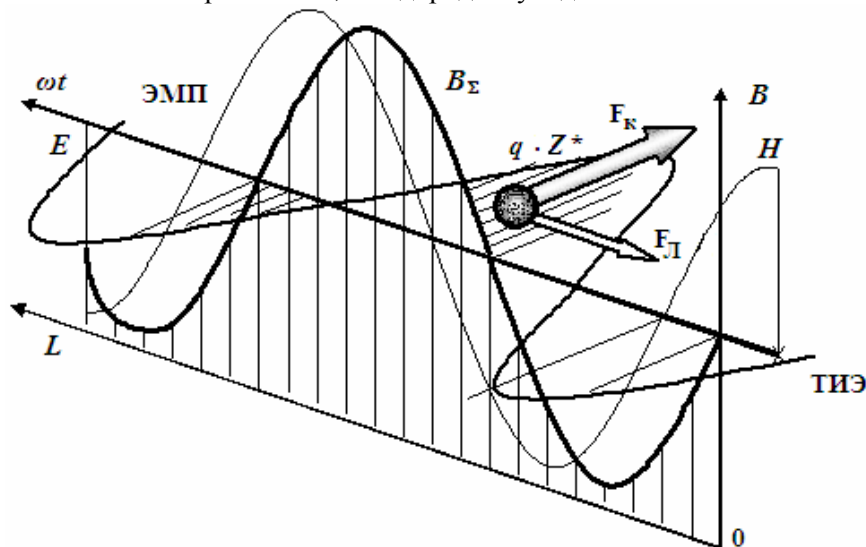


Рис. 2. Электромагнитный перенос

Предложенная модель механизма теплопереноса объясняет открытый в 1989 г. Е.И. Деминым эффект перемещения масс в направлении источника излучения энергии. При воздействии фотонов на вещество в результате внешнего фотоэффекта они выбивают электроны из вещества, и микроскопические частицы приобретают положительный заряд, в результате чего (при нахождении в слабом постоянном магнитном поле) перемещаются в направлении источника излучения энергии. Механизм электромагнитного переноса аналогичен описанному процессу теплопереноса.

Значительное влияние на наводороживание металла подземных трубопроводов оказывают тиристорные катодные станции. Так как амплитуда защитного импульса $U_{зи}$ импульсных тиристорных защитных катодных станций более чем на порядок превышает защитный потенциал U_3 подземного стального сооружения, катодная защита при подаче защитных импульсов работает всегда в режиме перезащиты, что приводит к разложению электролита – грунтовой воды с выделением атомарного водорода [1, 8], проникающего в металл.

Водород, попавший в межкристаллитные, межфрагментарные и межблочные пространства, создает огромное давление на стенки пустот, и сам со стороны стенок испытывает точно такое же воздействие, находящееся в микрополостях под давлением выше атмосферного, хотя у вершин этих объемов и сохраняется глубокий вакуум. Поэтому на поверхности стальной трубы функционирует концентрационный гальванический элемент, основной токообразующей реакцией которого на анодных участках – окисление, а на катодных – восстановление водорода. Расходным материалом анода служит и железо наводороженной стенки трубы, так как электродвижущая сила концентрационного гальванического элемента дифференциальной наводороженности [9] сдвигает равновесие реакции вправо:



При функционировании концентрационного водородного вторичного элемента расход водорода все время восполняется за счет постоянно действующей импульсной катодной защиты. ЭДС любой гальванической пары независимо от концентрации c реагирующих одновалентных компонентов определяется уравнением Нернста:

$$E_{\text{эдс}} = \Phi_{\text{э}} + 0,0592 \{ \Delta p\text{H} + [\lg (c_2 / c_1)] \} . \quad (9)$$

Отношение концентраций в уравнении (9) можно заменить отношением давлений или отношением парциальных давлений.

Зная значение электродного потенциала $\Phi_{\text{э}}$ металла поверхности трубы, находящейся в электролите (в грунтовых водах), и значение водородного показателя рН среды (прикатодного слоя электролита), можно определить концентрацию водорода в стали [10], что достигается путем измерения косвенных параметров – отклонения электродного потенциала металла трубопровода от значений, определяемых диаграммой Пурбе, откуда по уравнению Нернста можно вычислить давление водорода в металле.

Водород в стали находится в атомарном состоянии, а не в виде протона, так как наводороженные поверхности служат источниками электронов (разрушаемыми анодами) при функционировании концентрационного гальванического элемента дифференциальной наводороженности [9]. В противном случае наводороженные протонами поверхности металла служили бы катодами (положительными электродами). Но от водородного растрескивания под напряжением разрушаются всегда только трубы с очень низким (более отрицательным) поляризационным потенциалом.

Выводы

1. Предложена физическая модель проникновения водорода в сталь, учитывающая реальное строение металла.
2. Разработана физическая модель теплопереноса и электромагнитного переноса металлоида атома внедрения в стали.
3. Уточнена математическая модель диффузионных процессов в стали.
4. Предложен способ идентификации наводороженных участков подземных газопроводов.
5. Показано влияние тиристорных катодных станций на интенсификацию образования атомарного водорода и наводороживание металла трубы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Орлов П.С. Механизм проникновения водорода в стенку стальной трубы // Надежность и диагностика газопроводных конструкций. М.: ВНИИГАЗ, 1996. С. 164–173.
2. Фромм Е., Гебхарт Е. Газы и углерод в металлах. М.: Металлургия, 1980. С. 126–141.
3. Орлов П.С. Математическая модель динамических процессов энергосберегающих технологий восстановления деталей сельскохозяйственной техники методом цементации стали // Энергообеспечение и энергоснабжение в сельском хозяйстве. М.: ГНУ ВИЭСХ, 2003. С. 304–309.
4. Гранитов Г.И. Физика полупроводников и полупроводниковые приборы. М.: Советское радио, 1977. С. 10–12.
5. Лебедев Т.А., Гутерман В.М. «Электролиз» аустенита // Коррозия, защита от коррозии и электролиз. М.: Машгиз, 1948. С. 156–167.
6. Vardenher P., Tanheiser G. Mitt. K. Wilh. Inst. Eisenforschung. 1928. b. 10, s. 323. 6, 7.
7. Орлов П.С. Физическая модель механизма теплопереноса металлоида внедрения // Матеріали першої Міжнародної науково-практичної конференції «Науковий потенціал світу «2004» 1-15 листопада 2004 року // Технічні науки. Т. 61. Дніпропетровськ: Наука і освіта, 2004. С. 58–61.
8. Орлов П.С. Бесконтактная диагностика мест возможных стресс-коррозионных разрушений подземных магистральных газопроводов с пленочной гидроизоляцией // Труды Международного форума по проблемам науки, техники и образования. М., изд.: АН о Земле, 2003. С. 43–45.
9. Петров Л.Н., Калинин А.Ю., Магденко А.Н., Осадчук И.П. Элемент дифференциальной наводороженности // Защита металлов. 1990. № 2. С. 296–299.
10. Патент РФ № 2222000. МПК G 01 N 17/00. Способ определения стойкости металла подземных трубопроводов к стресс-коррозии // Орлов П.С., Голдобина Л.А., Гусев В.П., Мокшанцев Г.Ф., Шкрабак В.В., Шкрабак В.С., Шкрабак Р.В. Опубл. 20.01.2004. Бюлл. № 2.

Поступила 30.10.06

Summary

The article specifics the model of diffusion processes, shows the influence of protective cathode stations on the hydrogen saturation of the metal and suggests a new method to define hydrogen saturated sections in underground steel gas supply systems.