МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Тольяттинский государственный университет»

ИНСТИТУТ МАШИНОСТРОЕНИЯ
(наименование института полностью)

Кафедра «Сварка, обработка материалов давлением и родственные процессы»
(наименование кафедры)

22.04.01 «Материаловедение и технологии материалов»
(код и наименование направления подготовки, специальности)

Сварка и пайка новых металлических и неметаллических неорганических материалов
(направленность(профиль)

МАГИСТЕРСКАЯ ДИССЕРТАЦИЯ

на тему «Исследование причин повышения пористости при ремонтной сварке резервуаров и магистральных трубопроводов для хранения и транспортирования нефти и нефтепродуктов»

Студент	Н.Г. Пудовкина	
	(И.О. Фамилия)	(личная подпись)
Научный руководитель	А.И. Ковтунов	
	(И.О. Фамилия)	(личная подпись)
Консультанты	В.Г. Виткалов	
	(И.О. Фамилия)	(личная подпись)
	(И.О. Фамилия)	(личная подпись)

Руководитель программы доктор техн. наук., профессор А.И.Ковтунов
(ученая степень, звание, И.О.Фамилия) (личная подпись)

«_____»_____2018 г.

Допустить к защите

Заведующий кафедрой д-р. техн. наук., профессор В.В. Ельцов
(ученая степень, звание, И.О. Фамилия) (личная подпись)

«_____»_____2018 г.

Тольятти 2018

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ 4
1. Анализ причин увеличения пористости сварных швов при проведении ремонта элементов системы транспорта нефти и нефтепродуктов 7
1.1. Анализ влияния химического состава сварочной ванны на образование газовых пор. 7
1.2. Изменения химического и (или) структурного состава основного металла элементов системы трубопроводного транспорта нефти и нефтепродуктов под влиянием эксплуатационных факторов 14
1.3. Выводы 22
2. Исследование изменений структуры и элементного состава металла резервуаров и трубопроводов для хранения нефти и нефтепродуктов под воздействием эксплуатационных факторов 24
2.1. Исследование структуры и элементного состава металла резервуара для хранения нефти и нефтепродуктов 24
2.2. Проведение количественного анализа водорода и углерода в металле ... 25
2.3. Исследование концентрации диффузионно-подвижного водорода в металле трубопровода после длительной эксплуатации 27
2.4. Определение содержания водорода в образцах материала сварных швов бывшего в эксплуатации трубопровода 38
2.5. Выводы 42
3. Снижение содержания водорода в металле и ослабления его вредного влияния на качество сварных соединений 44
3.1. Механизм абсорбции и диффузии водорода при сварке сталей 44
3.2. Определение технологических факторов, влияющих на снижение количества водорода в сварочной ванне 50
3.3. Определение наиболее активных добавок в сварочную ванную для удаления (связывания) из нее водорода 51

3.4. Технологические меры борьбы с пористостью сварного шва при ремонте резервуаров и трубопроводов в производственных условиях 58
3.5 Выводы..... 59
ЗАКЛЮЧЕНИЕ 61
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ..... 63

ВВЕДЕНИЕ

В 2015 году в ПАО «Транснефть» была разработана «Программа повышения качества выполнения работ по строительству и ремонту резервуаров стальных для хранения нефти и нефтепродуктов на объектах организаций системы «Транснефть», в которой особое внимание уделяется такому направлению, как проведение анализа и формирование предложений по вопросам повышения качества выполнения строительно-монтажных работ по строительству и ремонту резервуаров на объектах организаций системы «Транснефть» [1].

Несмотря на разнообразие применяемых марок сталей, основную часть трубопроводов и резервуаров, которые находятся в эксплуатации от 15 до 40 лет, изготавливали из низколегированных сталей (10Г2С, 09Г2С, 14ХГС, 19Г, 17ГС, 17Г1С) [2-4]. В настоящее время весьма актуальным является вопрос поддержания работоспособности системы, причем независимо от срока эксплуатации ее отдельных элементов [5-11].

В начальный период эксплуатации состояние резервуаров, магистральных и технологических трубопроводов для транспортирования нефти и нефтепродуктов определяется качеством проектирования и строительства. Влияние этих факторов уменьшается во времени и доминирующее значение приобретают условия работы системы. В процессе работы изменение технического состояния транспортной магистрали происходит под воздействием эксплуатационных факторов [12].

Из практики проведения сварочных работ при строительстве и ремонте элементов системы трубопроводного транспорта известно, что повышенная пористость сварных швов наблюдается именно при проведении ремонтных работ. На рисунке 1 приведены снимки горизонтальных сварных швов при ремонте резервуаров, полученные при проведении контроля рентгенографическим методом.

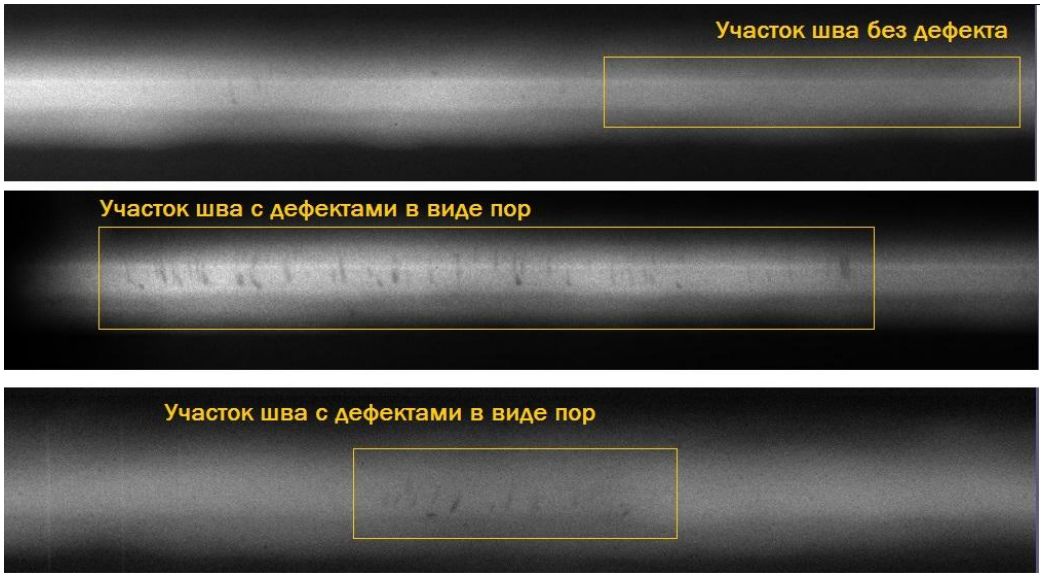


Рисунок 1 – Результаты контроля рентгенографическим методом горизонтальных сварных швов при ремонте резервуаров

В работах [13, 14] были установлены доминирующие факторы, влияющие на качество сварки, причем основная масса дефектов (свыше 80%) приходится на поры, шлаковые включения, непровары и их сочетание.

Согласно руководящим документам ПАО «ТРАНСНЕФТЬ» РД-25.160.10-КТН-015-15 [15, 16], РД 23.040.00–КТН-386-09 [17], технология сварочно-монтажных работ допускает большой выбор существующих технологий сварки резервуаров и трубопроводов. При проведении ремонтных работ выбор технологии несколько уже, однако и при ремонте и при проведении строительно-монтажных работ из низколегированных сталей на практике благодаря технологичности и экономичности наиболее часто используется многопроходная механизированная сварка плавящимся электродом (как правило, проволока Св-08Г2С или ее аналоги), в среде защитных газов (как правило, CO_2) [18-24].

Если считать условия проведения строительных и ремонтных работ в одинаковых климатических и производственных условиях при наличии единых требований и технологии их производства близкими, то причинами повышенной пористости могут быть:

- изменения химического состава и структуры стали под влиянием эксплуатационных факторов, в том числе при контакте с нефтью и нефтепродуктами;

- внешние факторы, возникающие при подготовке к проведению ремонтных работ.

Актуальность исследований обусловлена необходимостью повышения качества выполнения строительно-монтажных работ по ремонту резервуаров и трубопроводов для транспортирования нефти и нефтепродуктов с учетом изменений технического состояния транспортной магистрали под воздействием эксплуатационных факторов.

Цель работы: Разработка предложений по применению технологических мер борьбы с пористостью сварного шва в производственных условиях на основе анализа причин повышенной пористости при ремонте резервуаров и трубопроводов для транспортирования нефти и нефтепродуктов с целью повышения качества выполнения строительно-монтажных работ.

Методы исследования: аналитический и экспериментальные методы.

Объект исследования – технологический процесс сварки при ремонте резервуаров и трубопроводов для транспортирования нефти и нефтепродуктов.

Предмет исследования – методы снижения количества дефектов сварного шва.

Исходя из цели исследования, поставлена основная задача исследования: анализ причин увеличения пористости сварных швов при проведении ремонта резервуаров, магистральных и технологических трубопроводов системы транспорта нефти и нефтепродуктов.

Остальные задачи исследования можно конкретизировать после проведения анализа.

Объём пояснительной записки составляет 73 страницы напечатанного текста, содержит 31 рисунок, 7 таблиц.

1. Анализ причин увеличения пористости сварных швов при проведении ремонта элементов системы транспорта нефти и нефтепродуктов

1.1. Анализ влияния химического состава сварочной ванны на образование газовых пор.

Выделим факторы, влияющие на повышенное порообразование при ремонте элементов системы трубопроводного транспорта, описанные ранее в научной литературе с учетом особенностей сварки плавящимся электродом в среде углекислого газа.

Известно [25-32], что выделяются из кристаллизующегося металла лишь молекулярные газы, которые и способны вызывать пористость. Такими газами являются водород, оксид углерода, кислород, азот.

Вследствие высокой растворимости водорода в жидком металле и большой подвижности его атомов концентрация водорода в металле сварочной ванны может несколько увеличиваться за счет его диффузии из околошовной зоны основного металла.

Поры также могут вызываться реакцией между растворенными в металле кислородом и водородом (реакцией образования водяного пара):

$$[FeO] + 2[H] \leftrightarrow H_2O + Fe \qquad (1)$$

Предполагается, что при высоком содержании в металле углерода и низком содержании водорода поры в швах вызываются окисью углерода, а при низком содержании углерода и высоком содержании водорода - парами воды. Возможность протекания реакции (1) в сварочной ванне подтверждается данными А. Н. Морозова и В. В. Баженова по взаимной растворимости в жидком металле кислорода и водорода [33].

Известно, что азот и водород оказывают активное взаимное влияние, которое описывается реакцией:

$$3[H] + [N] = NH_3 \qquad (2)$$

Согласно закону действующих масс, скорость образования NH_3 по этой реакции пропорциональна произведению [% N] × [% H]^3. Поскольку здесь водород в третьей степени, то его влияние на пористость будет значительно сильнее.

Таким образом, при повышенном наличии водорода в зоне сварки реакции ассоциации водорода и азота в молекулы могут приводить к повышенному газообразованию, зарождению и развитию пор, а при скачкообразном изменении растворимости водорода и азота при снижении температуры пузырьки газа не успевают полностью выделиться в атмосферу и остаются в шве в виде продолговатых пор.

В литературе [34] в качестве рекомендаций описаны повышенные требования к технологии сварочных работ и сварочным материалам при проведении ремонтов. В частности, это требование касается содержания остаточного водорода в наплавленном металле: при строительстве требуется обеспечить 3,5 см^3/100 г металла, при ремонте - 2,5 см^3/100 г. Это требование может оказывать существенное влияние на пористость сварных швов. Однако применение этой рекомендации на практике затруднено из-за сложности и затратности проведения анализа содержания водорода в свариваемом металле в полевых условиях [35].

«Известны параметры, которым должны соответствовать металлургические свойства металла шва»[34]. Это: «наличие рациональной композиции между легирующими элементами, которая обеспечивает оптимальные размеры зерна и высокую прочность межзеренных границ; предотвращение образования закалочных структур мартенситного и бейнитного класса, обладающих низкой трещиностойкостью; минимальное содержание гранично-активных элементов (не более 0,1 %); минимальное содержание неметаллических включений (не более 0,1 %); эквивалент углерода (Сэкв) не более 0,40; содержание диффузионно-подвижного водорода не более 6,5 см^3 / 100 г наплавленного металла по пробе

Международного института сварки ISO 3690: 2000E или ГОСТ 23338-91; содержание остаточного водорода не более 3,5 $см^3$ / 100 г наплавленного металла; содержание кислорода от 0,01 до 0,05 %; содержание азота от 0,01 до 0,1 %; стойкость против общей коррозии (скорость коррозии не более 0,1 мм/год)»[34].

«К сварочным материалам для ремонта дефектов сварных стыков дополнительно предъявляются следующие требования»[34]. «Для ремонта дефектов в качестве сварочных материалов должны применяться только электроды с основным металлургическим видом покрытия; сварочные материалы должны обеспечивать равнопрочность с основным металлом по пределу текучести, при этом временное сопротивление может превышать аналогичный показатель основного металла на величину до 20 %; содержание остаточного водорода не должно превышать 2,5 $см^3$/100 г наплавленного металла; ударная вязкость металла шва не должна быть ниже 50 $Дж/см^2$ (при минимальной температуре строительства трубопровода); шлаковая «корка» после наложения сварного валика должна отделяться без дополнительных усилий при небольшом механическом воздействии»[34].

Повышенная пористость сварного шва может быть вызвана повышенной концентрацией углерода, а мнение о том, что реакция выгорания углерода служит основной причиной образования газовых включений в плохо раскисленных сталях является общепризнанным среди металлургов и сварщиков. Углерод может растворяться в жидкой стали как в атомарном состоянии, так и в виде карбида железа. Выгорание углерода от воздействия углекислого газа можно описать как сумму последовательных реакций (3)-(6) [33, 36]:

$$CO_2 \leftrightarrow CO + 1/2O_2 \quad (3)$$

$$1/2O_2 + Fe \leftrightarrow (FeO) \rightarrow [FeO] \quad (4)$$

$$[FeO] + [C] \leftrightarrow CO + Fe \quad (5)$$

$$CO_2 + [C] \leftrightarrow 2CO \quad (6)$$

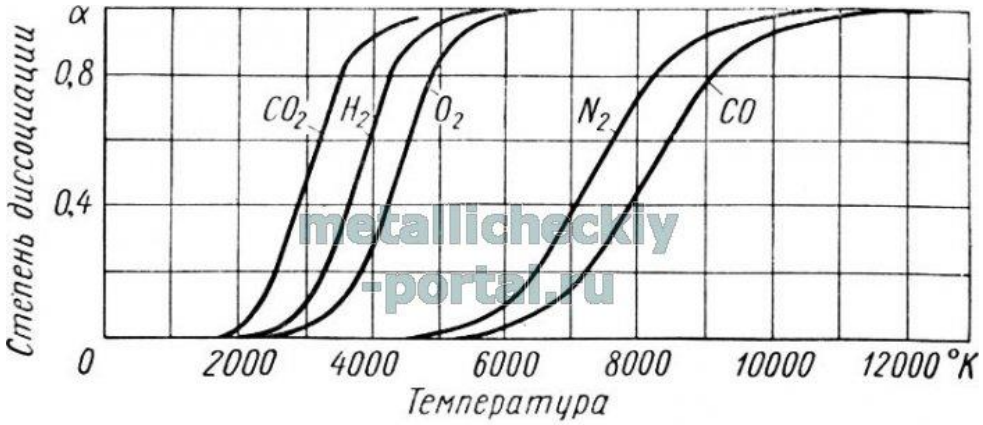
Некоторые исследователи [33] считают, что поры могут вызываться не только интенсивным, но и слишком медленным выделением газов в период кристаллизации металла шва. При слишком медленном выделении пузырьки газа, не успевая вырасти до размеров, обеспечивающих их отрыв от кристаллов и всплытие на поверхность сварочной ванны, остаются в застывающем металле.

Рассмотрим некоторые особенности технологического процесса сварки в защитных газах [26, 28, 30].

Дуговая сварка плавящимся электродом в защитных газах отличается от всех существующих способов сварки плавлением (кислородно-ацетиленовой, под флюсом, электрошлаковой, качественными электродами) наиболее высокими скоростями охлаждения металла шва. Кроме того, этот метод сварки характеризуется глубоким проплавлением основного металла (низким коэффициентом формы шва), затрудняющим выделение газов из сварочной ванны.

Таким образом условия дуговой сварки в защитных газах способствуют интенсивному растворению активных газов в переплавляемом дугой жидком металле и затрудняют их выделение из металла. Поэтому при сварке плавящимся электродом в атмосфере защитных газов основной и наиболее сложной задачей является получение плотного металла шва.

Устойчивость дуги заметно снижается с увеличением теплоемкости, теплопроводности и степени диссоциации защитных газов. Графические зависимости степени диссоциации некоторых газов от температуры по данным, приведены на рисунке 2.



metallicheckiy
-portal.ru

Рисунок 2 – Степень диссоциации газов в зависимости от температуры при атмосферном давлении

При дуговой сварке металл подвергается быстрому нагреву и охлаждению. При этом растворение газов в металле при нагреве и их выделение при охлаждении может служить причиной образования пор в металле швов. Интенсивность взаимодействия газов с металлом зависит от природы металла и газа, их температуры и парциального давления газа над металлом.

Из всего многообразия активных газов наибольший интерес для металлургов и сварщиков представляют элементарные двухатомные газы: водород, азот и кислород, почти всегда присутствующие в зоне сварки и металле в свободном состоянии или в составе более сложных газов и химических соединений.

При дуговой сварке водород, азот и кислород находятся в атмосфере дуги в молекулярном и атомарном состояниях, соотношения между которыми определяются температурой.

Растворимость газов в металле в значительной степени зависит от температуры газа и металла. Растворимость двухатомных газов O_2, N_2, H_2 в железе и большинстве сплавов на его основе увеличивается с повышением температуры (рисунки 3, 4). Температура металла и газа и их контактная поверхность в большой степени зависят от способа дуговой сварки.

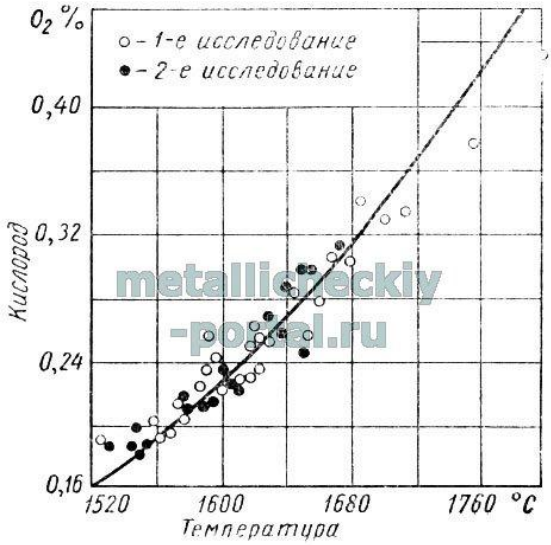


Рисунок 3 – Растворимость кислорода в жидком железе по различным данным

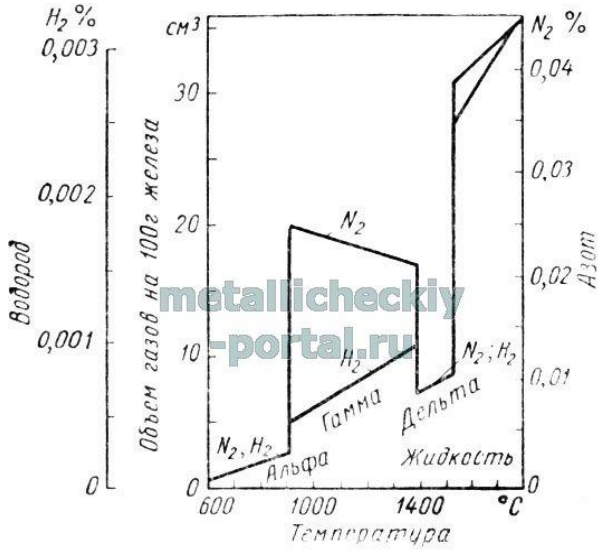


Рисунок 4 – Растворимость азота и водорода в жидком железе при атмосферном давлении.

При сварке независимой дугой нагрев металла является наименее концентрированным (действие независимой дуги на свариваемый металл аналогично действию сварочного пламени при газовой сварке) и средняя температура сварочной ванны вряд ли может существенно превышать точку плавления свариваемого металла.

При сварке малоуглеродистых и углеродистых сталей в защитных газах и, в частности, при сварке в углекислом газе иногда образуются поры,

расположенные у границы сплавления металла шва с основным металлом [33].

Механизм образования пор в металле шва у границ сплавления пока недостаточно изучен.

Отмечено, что при применении электродной проволоки Св-10ГС такие поры чаще встречаются при сварке спокойных сталей и реже при сварке кипящих сталей. Установлено, что образование пор у границ сплавления зависит как от состава основного металла, так и от состава электродных проволок.

На образование пор у границ сплавления, по-видимому, значительное влияние оказывает состав основного металла, а также особые условия кристаллизации металла у границ сплавления, отличающиеся от условий кристаллизации основной массы металла (более короткое время пребывания металла в жидком состоянии и его слабое перемешивание, перпендикулярность роста кристаллов к направлению всплывания газовых пузырей у боковых поверхностей шва и др.).

В целом основные из возможных физико-химических процессов, влияющих на образование пор при сварке в углекислом газе, можно представить в виде упрощенной схемы, приведенной на рисунке 5.

Учитывая, что максимальная пористость при ремонте отмечается в горизонтальных швах стенки резервуаров, можно предположить, что поры зарождаются до начала процесса кристаллизации металла, и не успевают выйти из жидкого металла.

Б. Е. Патоном [37] и И. В. Кирдо установлено, что условия сварки плавящимся электродом в защитных газах способствуют особенно интенсивному растворению газов в переплавляемом дугой жидком металле. Интенсивность выделения газа из металла, а следовательно, и вероятность образования пор в сварных швах возрастают с увеличением скорости охлаждения металла.

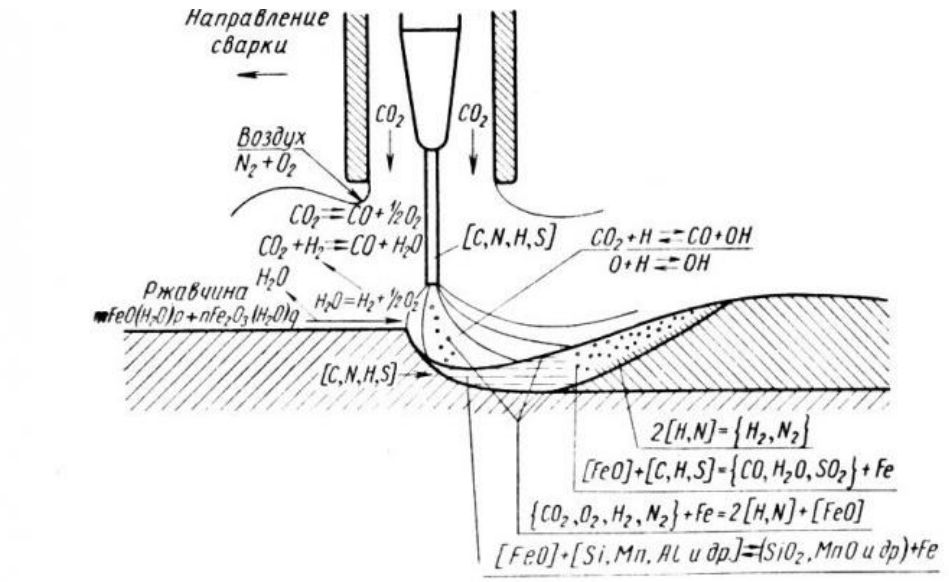


Рисунок 5 - Схема возможных физико-химических процессов, влияющих на образование пор в швах при сварке в углекислом газе

1.2. Изменения химического и (или) структурного состава основного металла элементов системы трубопроводного транспорта нефти и нефтепродуктов под влиянием эксплуатационных факторов

Исследователями [38-42] не отмечены количественные изменения содержания кислорода в стали трубопроводов и хранилищ при воздействии нефти и нефтепродуктов, в то время как процессы наводораживания и деформационного старения, изменяющие структуру и состав металла (в частности, в отношении водорода, азота и углерода), являются предметом постоянного исследования [36, 43].

Атомы водорода проникают из окружающей среды (нефть, щелочи, кислоты, почвенные электролиты) и от катодных реакций защиты на поверхности труб, накапливаясь в коллекторах (микропустотах, порах, границах зерен и т.п.). При деформации на поверхности металла трубы или поверхности микрополости образуются активные центры, в которых происходят диссоциация молекул водорода и проникновение атомарного водорода вглубь металла.

В литературе [12, 38, 40-45, 47] довольно подробно описаны изменения механических свойств трубной стали при ее эксплуатации, но крайне редко встречаются исследования изменений химического состава стали при ее контакте с нефтью и нефтепродуктами. В частности, не исследовано количественное изменение содержания газов (водород, азот, кислород) и углерода, оказывающих основное влияние на образование газовых пор при ремонте металлоконструкций.

В исследованиях [41, 43], посвященных изменениям механических свойств материалов под воздействием эксплуатационных факторов, отмечаются явления деформационного старения ферритно-перлитных сталей и водородного охрупчивания. Водородное охрупчивание вызвано воздействием водорода и водородосодержащих газовых и жидкостных сред. Эти явления могут оказывать влияние на пористость при ремонте резервуаров и линейной части магистральных нефтепроводов за счет наводораживания и перераспределения атомов углерода и азота.

Исследования [44, 46] химического состава сталей, подвергшихся эксплуатации в режиме работы трубопроводов в течение 30 лет, показали соответствие химического состава металлов нормативным документам независимо от срока эксплуатации.

Учитывая вышесказанное, наибольший интерес вызывает изменение содержания водорода, азота, кислорода и углерода в стали в период эксплуатации и проведения подготовительных работ при ремонте металлоконструкций.

Рассмотрим описанные ранее в литературе процессы, происходящие с углеродом и азотом при длительной эксплуатации стали в среде углеводородов. При рассмотрении влияния состава среды [42], необходимо учитывать, что нефти представляют собой смесь различных углеводородов с неуглеводородными компонентами (спирты, фенолы, соединения серы, кислорода и др.). Если предельные и непредельные углеводороды

совершенно инертны к металлам, то неуглеводородные компоненты вступают с ними в химическую реакцию. Сера может присутствовать в металле в виде шлаковых соединений, и также влиять на образование пор [47]. В нефтепроводах в условиях эксплуатации возможно образование конденсата с высоким содержанием сероводорода и других соединений (элементарная сера, меркаптаны), наличие которых приводит к насыщению стали водородом.

В исследованиях [38, 41], посвященных изменениям механических свойств материалов под воздействием эксплуатационных факторов, отмечаются явления деформационного старения ферритно-перлитных сталей и водородного охрупчивания. Водородное охрупчивание вызвано воздействием водорода и водородосодержащих газовых и жидкостных сред. Эти явления могут оказывать влияние на пористость при ремонте резервуаров и линейной части магистральных нефтепроводов за счет наводораживания и перераспределения атомов углерода и азота.

Металлографические данные показывают, что практически все трубные стали действующих нефтепроводов, независимо от срока эксплуатации, имеют ферритно-перлитную структуру, балльность зерна колеблется в пределах 7-9. Однако при сохранении ферритно-перлитной структуры в процессе деформационного старения активно происходит распад цементита [48-52], который впервые был обнаружен и изучен методами рентгеноструктурного анализа с применением специальной методики [52].

На рисунке 6 приведены дифрактограммы трубной стали 17ГС, находившейся в эксплуатации в течение 29 лет. По высоте интерференционных максимумов были определены относительные изменения количества распавшегося цементита по отношению к количеству его в металле труб в исходном состоянии.

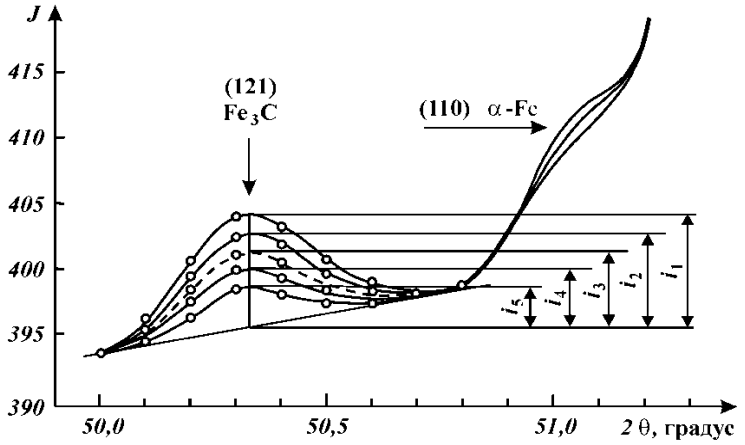


Рисунок 6. - Дифрактограммы трубной стали 17ГС, находившейся в эксплуатации в течение 29 лет

В случае отсутствия образцов стали (например, 19Г) с начальным состоянием, образцы подвергались термообработке при 900 °С в течение 1 ч плюс 650-700 °С в течение 2 ч с целью восстановления исходного состояния. В таблице 1 приведены рентгеноструктурные данные по распаду цементита для трубных сталей.

Как видно из приведенных данных, «в процессе эксплуатации в трубных сталях происходит не только перераспределение атомов углерода и азота, но и распад цементита»[52].

«Атомы углерода, которые освободились в результате распада цементита, скапливаются в полосах скольжения, уходят в твердый раствор, скапливаются на границах зерен и в микротрещинах, где образуются зародыши новых карбидных частиц»[52].

«Уменьшение количества цементита в трубных сталях в процессе эксплуатации составляет по данным рентгеноструктурного анализа порядка 30 % и по электронно-микроскопическим данным - порядка 25 %»[52].

Под действием переменных напряжений в кристаллических зернах происходит генерация дополнительных дислокаций как в ферритных зернах, так и в перлитных. Движущиеся дислокации перерезают цементитные пластинки, унося при этом часть атомов углерода.

«Фрагментация перлитных зерен приводит к изменению морфологии цементитных пластин, в результате чего часть цементита, у которой размеры частиц меньше критической величины, растворяется, а часть измельчается так, что перестает давать самостоятельные рентгеновские рефлексы» [52].

«Кроме того, атомы углерода, которые освободились в результате распада цементита, скапливаются в полосах скольжения, уходят в твердый раствор, скапливаются на границах зерен и в микротрещинах, где образуются зародыши новых карбидных частиц»[52].

Таблица 1 – Количество распавшегося цементита (Fe_3C) в металле труб нефтепроводов

Сталь	Время эксплуатации, лет	Fe_3C, %	Сталь	Время эксплуатации, лет	Fe_3C, %
14ХГС	0	100	10Г2С	0	100
	7	16–18		32	24–28
	12	20–22			
	24	23–25			
17ГС	0	100	19ГС	Отожженное состояние	100
	16	15–20			
	19	25–30		20	25–28
	29	35–40		30	36–40

В ряде работ других авторов [2, 53 - 55] сделаны аналогичные выводы об изменении свойств трубных сталей после длительной эксплуатации.

В работе [52] было показано, что термообработка деформационно состаренных образцов сталей с содержанием углерода более 0,6 % приводит к значительному восстановлению цементита.

В проведенных исследованиях на трубных сталях с содержанием углерода C < 0,2 %, термообработанных при 660 °C с последующим медленным охлаждением в течение 20 мин, восстановление цементита достигло уровня около 50 % от его первоначального количества.

В работе [52] произведено экспериментальное измерение распределения диффузионного водорода по высоте многослойного сварного шва. Сваривался образец размером 200 х 300 х 22 с Х - образной разделкой

кромок 6 слоями, покрытыми электродами марки 48Н11 (типа Э-08ГН2МТ) при токе I = 200 А по симметричной схеме заполнения разделки. Интервал между проходами составлял 15 минут. Начальное содержание диффузионного водорода в наплавке составляло ЯШ(0) = 2,7 $см^3$/100г. В таблице 2 показаны результаты измерения диффузионного водорода в различных точках сварного шва по высоте после окончания сварки и через 8 часов после сварки.

На рисунке 7 приведены результаты расчетного и экспериментального распределения концентрации диффузионного водорода по высоте шва в различные моменты после сварки [52].

Таблица 2 – Результаты замеров диффузионного водорода

Расстояние от поверхности образца до точки шва, мм	Количество водорода после сварки, см³/100 г	Количество водорода через 8 часов, см³/100 г
5	1,75	0,95
10	1,35	1,16
15	2,45	1,43
20	2,85	0,79

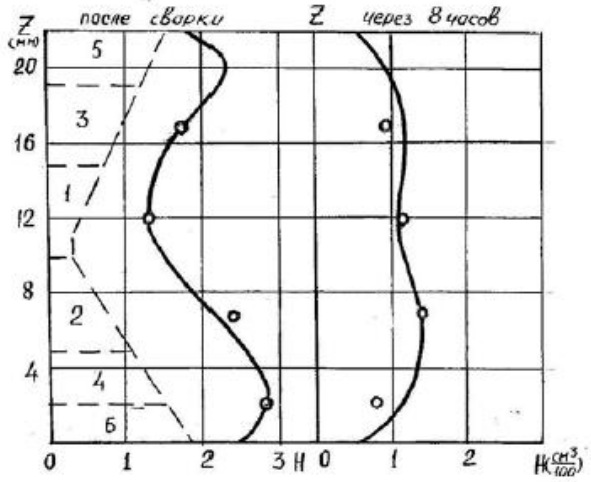


Рисунок 7 - Опытное и расчетное распределение диффузионного водорода по высоте многослойного шва в разные моменты времени после сварки, где 1, 2, 3, 4, 5, 6 – номер прохода многослойного шва

В районе последнего слоя сразу после сварки наблюдается наибольшая концентрация диффузионного водорода. Установлено, что наиболее интенсивно концентрация водорода увеличивается в центре сечения по сравнению с приповерхностными слоями [52].

Сделан вывод о том, что именно последний проход при многопроходной сварке оказывает доминирующее воздействие на образование пор, и именно этот проход требует применения дополнительных, вводимых в сварочную ванну, компонент или использования режимов с максимальной погонной энергией.

При ремонте трубопроводов для исключения недопустимых дефектов сварных швов также может проводится термообработка сварочных кромок перед сваркой [56].

В работах [56-59] исследована температурная зависимость выхода из стали растворенного водорода. Первые порции водорода выделяются при 200°С, а в интервале температур 300–400 °С выделяется наибольшее количество водорода [56].

Установлено также, что наибольшее количество растворенного водорода переходит в диффузионный в интервале температур 300…400 °С [56].

В работе [59] для определения оптимального времени выдержки термообработки для ряда сталей определялась температурная зависимость коэффициента диффузии водорода. Предложена формула (1) для расчета оптимального времени выдержки в зависимости от коэффициента диффузии и толщины стенки трубопровода. Причем в качестве оптимальной предложена температура в 300°С.

$$t_{ТО} \geq 0{,}588\frac{Z^2}{D_н} \text{ (с)}, \qquad (1)$$

где Z – номинальный (расчетный) припуск на сторону круглой детали, см;

Dн – коэффициент диффузии водорода при температуре термической обработки, $см^2/с$.

Оценка влияния различных технологических параметров на процесс перераспределения и десорбции диффузионного водорода приведена в работе [60]. Показано влияние на концентрацию диффузионного водорода начальной концентрации диффузионного водорода и влияние режимов термообработки на скорость выхода водорода из сварных соединений больших толщин (до 240 мм).

Повышенное содержание водорода в сварочной ванне является одним из основных факторов повышенного порообразования при ремонте элементов системы трубопроводного транспорта. Попадающий в сварочную ванну водород может находиться в свариваемом металле в виде диффузионного и связанного водорода.

Увеличение количества водорода в процессе эксплуатации элементов системы трубопроводного транспорта вызвано воздействием водородосодержащих газовых и жидкостных сред, нефти и нефтепродуктов [61].

Транспортируемые продукты (H_2, Cl_2, HCl и другие) при длительной эксплуатации трубопроводов и нефтехранилищ, растворяясь в структуре металлов элементов трубопроводного транспорта, являются причиной дефектов сварных швов.

В работе [44] приведены описания выполненного определения водородосодержания образцов, вырезанных с внешней стороны труб из магистральных трубопроводов, различных по составу, производителям, а также по условиям эксплуатации. Авторами на всех образцах выявлен факт увеличения количества водорода в зависимости от срока эксплуатации (рисунок 8) и сделан вывод о том, что на ранней стадии эксплуатации (до 2-х лет) содержание абсорбированного водорода увеличивается пропорционально времени. Содержание водорода также возрастает и далее,

при дальнейшей эксплуатации, однако пропорциональность содержания от времени эксплуатации не прослеживается.

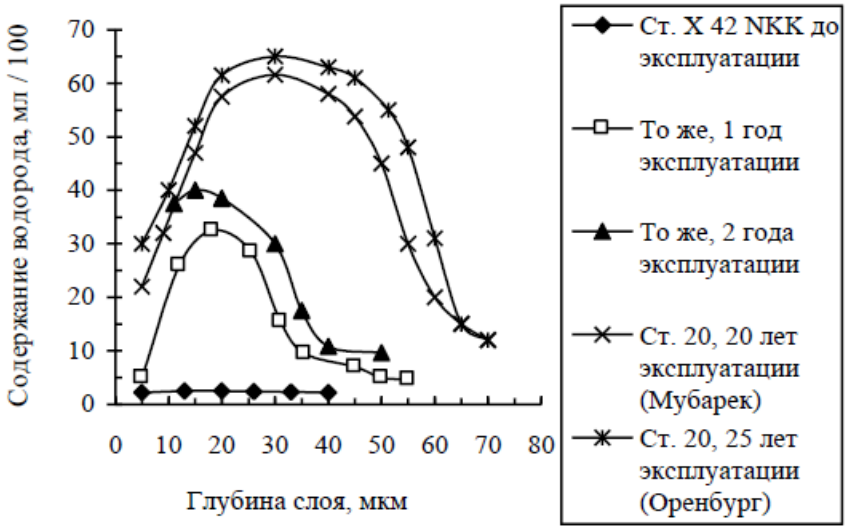


Рисунок 8 – Концентрационные профили водорода в исходном состоянии и после разных сроков эксплуатации

Толщина водороднасыщенного слоя с внешней стороны трубопровода, по данным авторов, составляет до 1 мм (при толщине стенок от 20 мм), причем степень насыщенности водородом в этом слое возросла в среднем в 50 раз (с 1 мл/100г до 50 мл/100г), а в пиковых значениях – в 60 раз.

То есть, не останавливаясь на причинах описанных явлений, можно сделать вывод об увеличении водорода не только с внутренней, контактирующей с углеводородами, стороны, но и с внешней (в приповерхностном слое металла).

Таким образом, увеличение водорода в приповерхностном слое также влечет за собой возрастание количества водорода в сварочной ванне при проведении ремонтных работ на магистральных трубопроводах.

1.3. Выводы

Повышенное содержание водорода в сварочной ванне является одним из основных факторов повышенного порообразования при ремонте элементов

системы трубопроводного транспорта. Попадающий в сварочную ванну водород может находиться в свариваемом металле в виде диффузионного и связанного водорода.

Таким образом, увеличение водорода в приповерхностном слое также влечет за собой возрастание количества водорода в сварочной ванне при проведении ремонтных работ на магистральных трубопроводах.

Причины повышенной пористости:

1. Увеличение количества диффузионного водорода, вызванное воздействием водородосодержащих газовых и жидкостных сред;

2. Увеличение количества связанного углерода в виде неметаллических включений.

3. Повышенное содержание неметаллических включений в металле, возникающее в процессе деформационного старения при распаде цементита и миграции атомов углерода (углерод и азот могут являться зародышами неметаллических включений).

На основе проведенного анализа причин увеличения пористости сварных швов при проведении ремонта резервуаров, магистральных и технологических трубопроводов системы транспорта нефти и нефтепродуктов сформулированы задачи диссертационного исследования:

1) Анализ причин увеличения пористости сварных швов при проведении ремонта резервуаров, магистральных и технологических трубопроводов системы транспорта нефти и нефтепродуктов.

2) Исследование изменения химического и (или) структурного состава основного металла элементов системы трубопроводного транспорта нефти и нефтепродуктов.

3) Формирование предложений по профилактике появления газовых пор.

2. Исследование изменений структуры и элементного состава металла резервуаров и трубопроводов для хранения нефти и нефтепродуктов под воздействием эксплуатационных факторов

2.1. Исследование структуры и элементного состава металла резервуара для хранения нефти и нефтепродуктов

Для изучения элементного состава зон сварного соединения металла и его структуры был применен метод растровой электронной микроскопии (РЭМ), основанный на регистрации различных типов сигналов, генерируемых в поверхности образца при его сканировании сфокусированным электронным зондом.

Исследования проводились в условиях «ГНЦ «НИИАР» на комплексе, состоящем из автоэмиссионного растрового микроскопа сверхвысокого разрешения Zeiss SUPRA 55VP в комплекте с энергодисперсионным спектрометром Inca Energy 350, волновым спектрометром Inca Wave 500 и системой регистрации и анализа дифракции отраженных электронов HKL EBSD Premium System.

Методика проведения измерений была одинаковой для всех образцов.

На первом этапе для определения особенностей структурных изменений металла шва по его толщине от корня шва до наружной поверхности регистрировались изображения исследуемой поверхности во вторичных электронах при небольших увеличениях.

«Наряду с этим исследования проводились и в условиях ОАО «АВТОВАЗ» на комплексе сканирующего электронного микроскопа LEO 1455 VP (ZEISS, Германия) с блоками рентгеновского энергетического спектрометра INCAEnergy-300 и рентгеновского волнового спектрометра

INCAWave-500, состоящем изавтоэмиссионного растрового микроскопа сверхвысокого разрешения Zeiss SUPRA 55VP в комплекте с энергодисперсионным спектрометром Inca Energy 350, волновым спектрометром Inca Wave 500 и системой регистрации и анализа дифракции отраженных электронов HKL EBSD Premium System» [12].

Таблица 3 - Результаты химического анализа

Номер образца	**Содержание элементов, %**								**Марка по составу**
	C	**Si**	**Mn**	**P**	**S**	**Cr**	**Ni**	**Cu**	
1*	0,10	0,65	1,41	0,012	0,001	0,06	0,03	0,05	09Г2С
2/1**	0,18	0,06	1,00	0,012	0,026	0,11	0,06	0,15	химсостав
2/2***	0,15	0,06	1,00	0,012	0,026	0,11	0,06	0,15	химсостав
ГОСТ 19281-89	0,15-0,20	0,4-0,6	1,15-1,6	Н. б. 0,035	Н. б. 0,040	Н. б. 0,30	Н. б. 0,30	Н. б. 0,30	17Г1С
ГОСТ 19281-89	Н б 0,12	0,5-0,8	1,3-1,7	Н. б. 0,035	Н. б. 0,040	Н. б. 0,30	Н. б. 0,30	Н. б. 0,30	09Г2С
ГОСТ 4543-71	0,12-0,19	0,17-0,37	0,70-1,00	Н. б. 0,035	Н. б. 0,035	Н. б. 0,30	Н. б. 0,30	Н. б. 0,30	15Г

1*-Образец сталь новая

2/1**- сталь резервуара со стороны налива

2/2*** – сталь со стороны, контактирующей с атмосферой

Увеличение микроскопа определяется исходя из соотношения линейного размера полученного оптической системой изображения объекта и фактического линейного размера объекта.

Результаты проведенного химического анализа приведены в таблице 3.

2.2. Проведение количественного анализа водорода и углерода в металле

Для количественного анализа и исследования распределения водорода в металлоконструкциях элементов системы трубопроводного транспорта были проведены исследования в образце, вырезанном из стенки резервуара, подлежащего капитальному ремонту. До проведения ремонта резервуар

использовался в течение 33 лет для хранения нефти на нефтеперекачивающей станции.

Анализ содержания водорода производился при помощи газоанализатора *G8 GALILEO (Bruker)* методом плавления в соответствии с ГОСТ 17745-90. Метод плавления позволяет оценить полное содержание водорода в материале, включая сильносвязанный металлургический водород. При определении концентрации водорода методом плавления предварительно взвешенный твердый образец плавят в графитовом тигле в потоке инертного газа-носителя (N_2). Выделившаяся смесь газов через систему фильтров подается с газом-носителем к системе детектирования, представляющей собой термокондуктометрическую ячейку, в которой происходит измерение теплопроводностей чистого газа-носителя и смеси газа-носителя с выделившимся водородом. По разнице теплопроводностей определяется объем выделившегося водорода и затем рассчитывается весовая концентрация водорода. Калибровка прибора осуществляется с использованием эталонного материала (стандартных образцов).

Образцы вырезали при помощи отрезного станка *Discotom-6 (Struers)*. Для анализа изменения концентрации по толщине пластины ее разрезали вдоль и затем из полученных двух частей вырезали по 4 образца размером 10x5x5 мм.

Результаты количественного исследования водорода с внутренней (находившейся в контакте с нефтью) и внешней (контактирующей с антикоррозионным покрытием) стороны показали, что массовая концентрация водорода с внутренней стороны образца составляет 3,1% (стандартное отклонение ± 0,2), с внешней – 1,4% (± 0,4). Значения для каждого типа образцов являются средними по 4 образцам.

При определении химического состава металла того же резервуара было установлено, что содержание углерода с внутренней стороны (0,18%) превышает содержание углерода с внешней стороны (0,15%) на 20%.

2.3. Исследование концентрации диффузионно-подвижного водорода в металле трубопровода после длительной эксплуатации

Для подтверждения факта насыщения водородом стенок металла, контактирующего с транспортируемым продуктом, было проведено определение содержания водорода в образцах материала трубопровода, выполненного из низколегированной стали, после длительной эксплуатации (перед проведением ремонтных работ). Для этого из верхней и нижней частей трубопровода были вырезаны образцы металла. Для определения концентрации диффузионно-подвижного водорода образцы были соответственно промаркированы («Низ» и «Верх»). Каждый образец подвергался исследованию с наружной и внутренней стороны методом экстракционного нагрева с построением соответствующих экстракционных кривых.

Маркировка образцов и применяемое оборудование

В НИИПТ предоставлены 2 образца в виде металлических пластин с маркировками «Верх» и «Низ». Для анализа использовались образцы материала отдельно с внутренней и внешней стороны. Образцам присвоены следующие шифры:

133.4/1 – внутренняя сторона, «Верх»

133.4/2 – внешняя сторона, «Верх»

134.4/1 – внутренняя сторона, «Низ»

134.4/2 – внешняя сторона, «Низ»

Для каждого из четырех образцов были изготовлено по 3 пробы для анализа.

Для определения концентрации диффузионно-подвижного водорода применялось следующее оборудование: газоанализатор GalileoG8 Bruker, весы лабораторные, станок StruersDiscotom-6.

Из образцов, предоставленных заказчиком, механическим способом на станке StruersDiscotom-6 было вырезано 12 проб (по 3 для каждого образца).

Проба представляла собой полосу металла длиной около 10 сантиметров, вырезанную с соответствующей стороны из образцов «Низ» и «Верх». Резка осуществлялась с подачей смазывающе-охлаждающей жидкости. После вырезки поверхность каждой пробы зачищалась механически при помощи напильника и наждачной бумаги, нагрев поверхности не допускался. Далее образцы промывались проточной водой, высушивались, обезжиривались в четыреххлористом углероде, после чего проводилась процедура анализа.

Анализ концентрации водорода проводился методом экстракционного нагрева в потоке газа носителя – азота при помощи газоанализатора GalileoG8, ф. Bruker. Метод основан на измерении теплопроводности газа. Суть метода заключается в следующем. В процессе анализа проба, помещенная в рабочий объем (кварцевую трубу), через который прокачивается газ носитель, нагревается и из нее выделяется водород. Смесь экстрагированного водорода с газом носителем проходит через систему фильтров, предназначенных для удаления посторонних примесей из газовой смеси, и затем попадает термокондуктометрический детектор, через который по другому тракту одновременно проходит чистый газ носитель без примесей. По разнице теплопроводностей чистого газа носителя и его смеси с водородом определяется количество выделившегося водорода. Калибровка прибора осуществляется по стандартным образцам с известной концентрацией водорода.

Перед анализом каждый образец взвешивали на электронных лабораторных весах, после чего помещали в рабочий объем газоанализатора. Нагрев осуществляли до 900 °С со скоростью 1 °С/сек, после чего образец дополнительно выдерживался при этой температуре в течение 600 сек.На момент начала анализа температура в рабочем объеме газоанализатора составляла не более 50 °С. В процессе анализа прибором фиксировались текущие значения времени, температуры и потока выделенного водорода, по которым автоматически строилась кривая экстракции и определялось

суммарное количество выделенного водорода. После анализа проба извлекалась и отправлялась на хранение.

Значения концентрации водорода, полученные непосредственно прибором, представлены в таблице 4.

После анализа кривых экстракции было выявлено, что в некоторых случаях прибор в автоматическом режиме некорректно определяет уровень фона, из-за чего впоследствии неверно рассчитывается концентрация водорода. В связи с этим корректные значения анализа определения содержания водорода были рассчитаны вручную из кривых экстракции. Пересчет включал в себя определение начальной и конечной точек уровня фона под пиком экстракции, соответствующей изменению фона во время эксперимента, расчета уровня потока водорода относительно этой прямой и перевода полученных значений из условных единиц в ppm. Полученные результаты представлены в таблице 5.

Таблица 4 - Значения концентрации водорода

Материал	Код пробы	Концентрация водорода (ppm)	Средняя концентрация водорода (ppm)
Верх, внутренняя сторона	133.4(1)_1	0,0867	0,194
	133.4(1)_2	0,1259	
	133.4(1)_3	0,3695	
Верх, внешняя сторона	133.4(2)_1	0,1317	0,124
	133.4(2)_2	0,0427	
	133.4(2)_3	0,1983	
Низ, внутренняя сторона	134.4(1)_1	0,1969	0,219
	134.4(1)_2	0,2606	
	134.4(1)_3	0,2004	
Низ, внешняя сторона	134.4(2)_1	0,07384	0,144
	134.4(2)_2	0,13088	
	134.4(2)_3	0,22847	

Кривые экстракции строились по параметрам, записанным газоанализатором, общие графики для каждого образца представлены на

рисунках 9-12. Кривые экстракции для отдельных проб приведены на рисунках 13-24.

Таким образом, в ходе исследования были определены концентрации водорода в материале каждого образца и построены кривые экстракции, позволяющие определить количество пиков экстракции, их температуру и высоту.

Таблица 5 - Значения концентрации водорода

Материал	Код пробы	Концентрация водорода (ppm)	Средняя концентрация водорода (ppm)
Верх, внутренняя сторона	133.4(1)_1	0,07	0,181
	133.4(1)_2	0,196	
	133.4(1)_3	0,277	
Верх, внешняя сторона	133.4(2)_1	0,096	0,128
	133.4(2)_2	0,089	
	133.4(2)_3	0,198	
Низ, внутренняя сторона	134.4(1)_1	0,166	0,185
	134.4(1)_2	0,203	
	134.4(1)_3	0,185	
Низ, внешняя сторона	134.4(2)_1	0,17	0,156
	134.4(2)_2	0,106	
	134.4(2)_3	0,193	

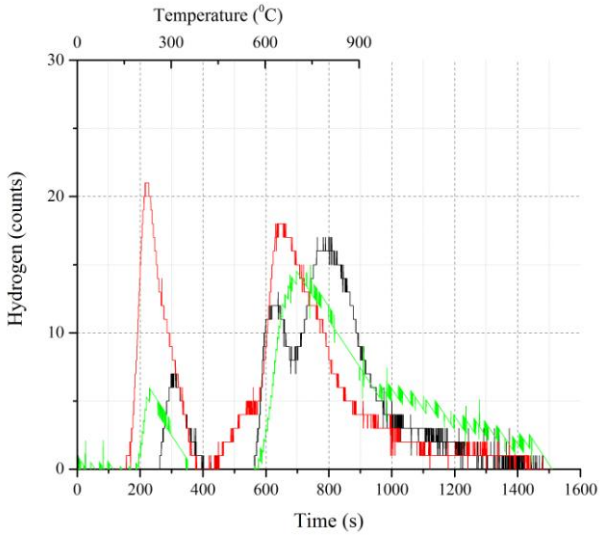


Рисунок 9 – Экстракционные кривые для образца 133.4/1 (Верх, внутренняя сторона)

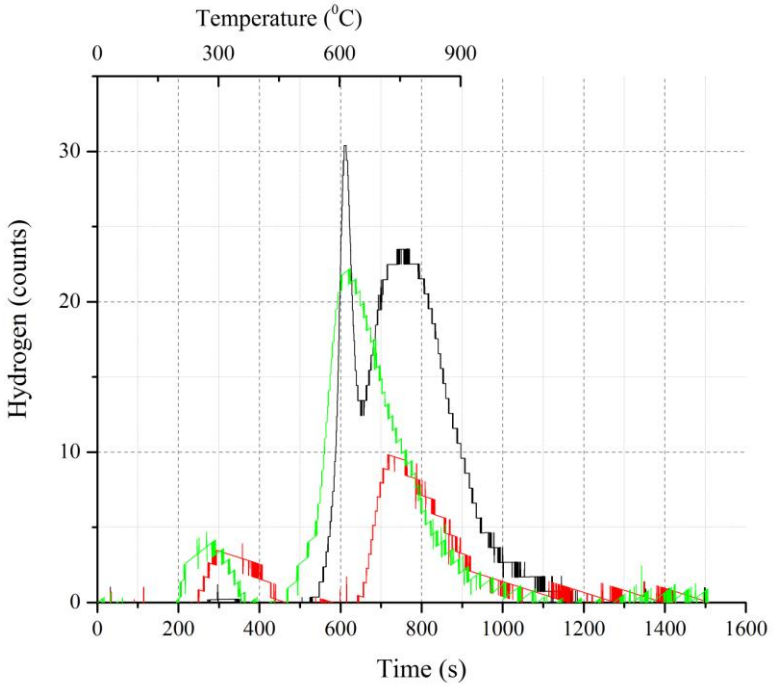


Рисунок 10 – Экстракционные кривые для образца 133.4/2 (Верх, внешняя сторона)

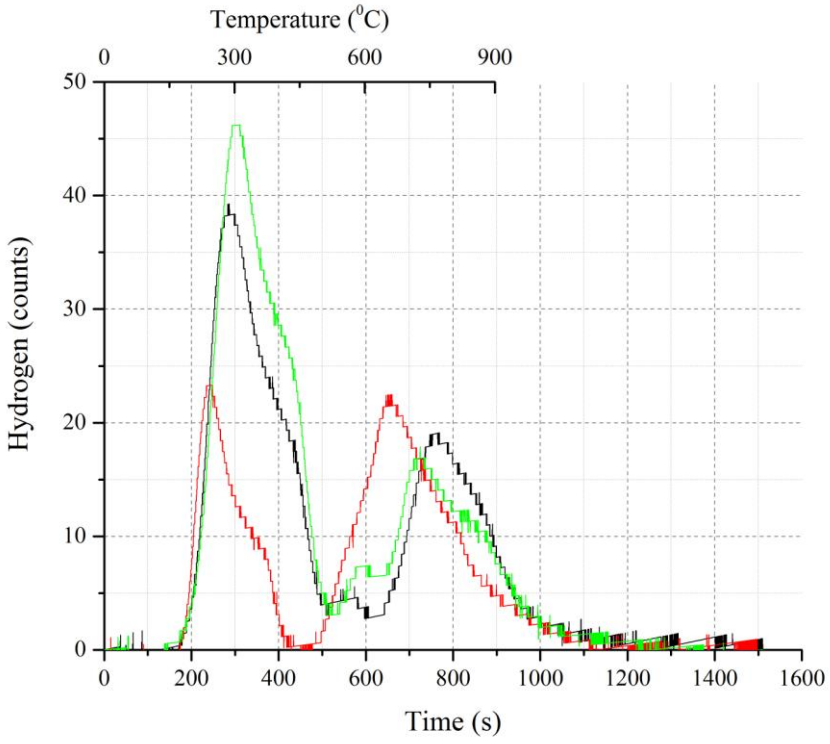


Рисунок 11 – Экстракционные кривые для образца 134.4/1 (Низ, внутренняя сторона)

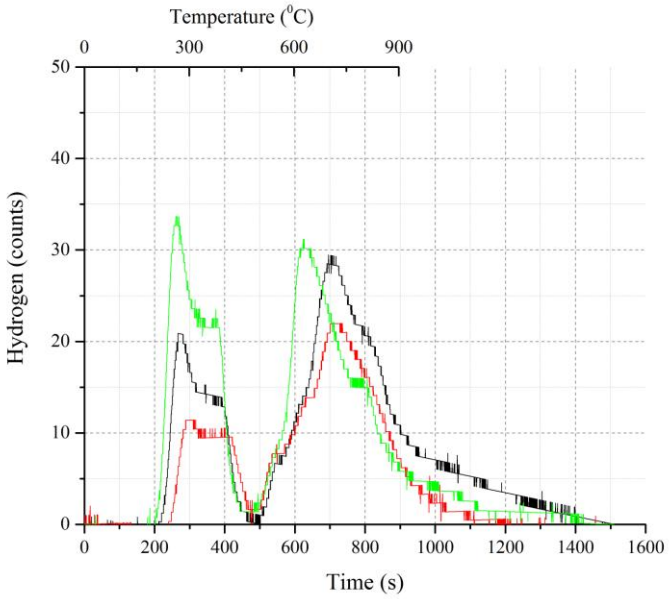


Рисунок 12 – Экстракционные кривые для образца 134.4/2 (Низ, внешняя сторона)

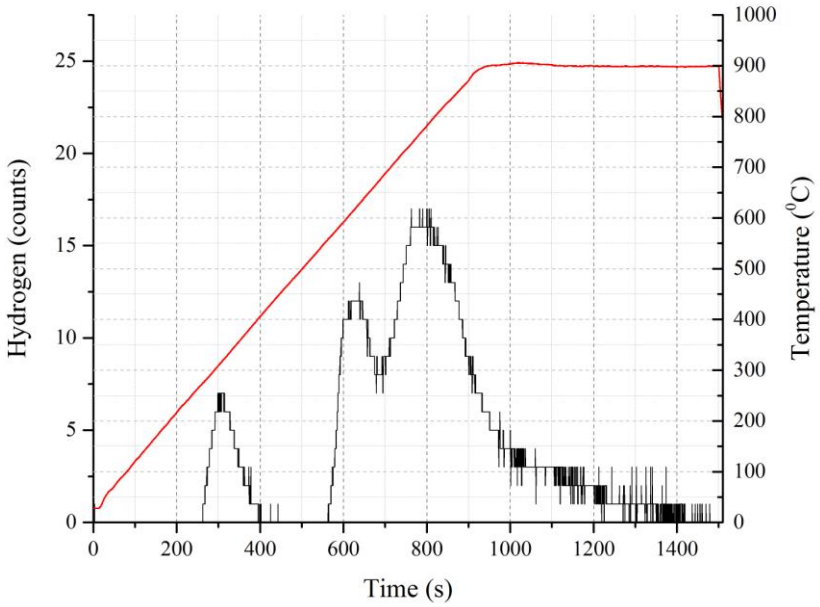


Рисунок 13 – Экстракционная кривая пробы 133.4/1_1

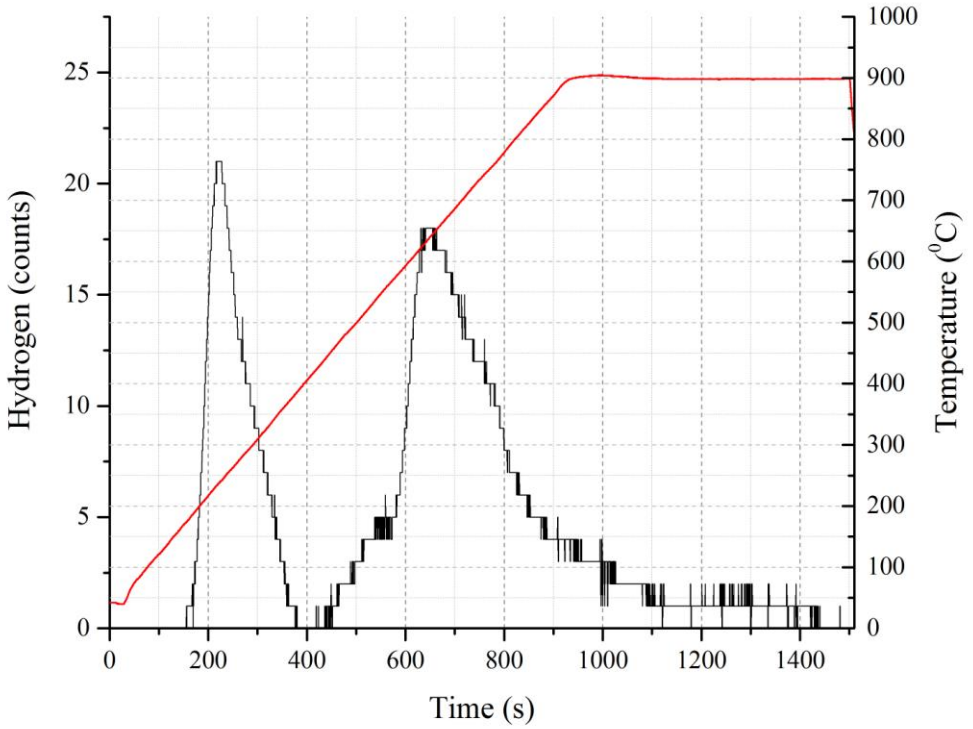


Рисунок 14 – Экстракционная кривая пробы 133.4/1_2

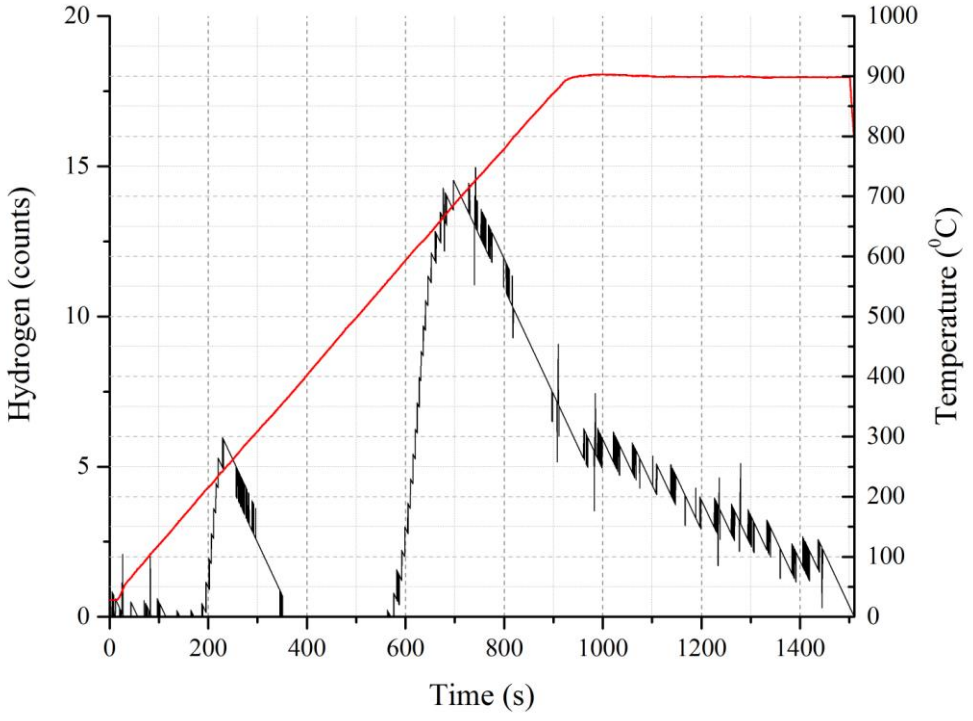


Рисунок 15 – Экстракционная кривая пробы 133.4/1_3

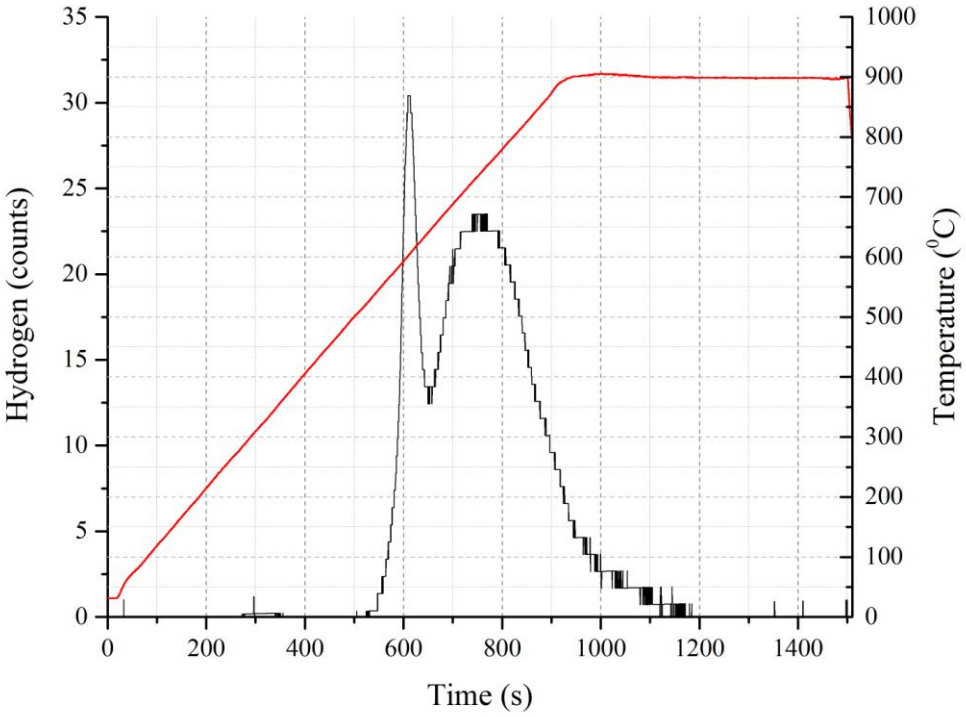


Рисунок 16 – Экстракционная кривая пробы 133.4/2_1

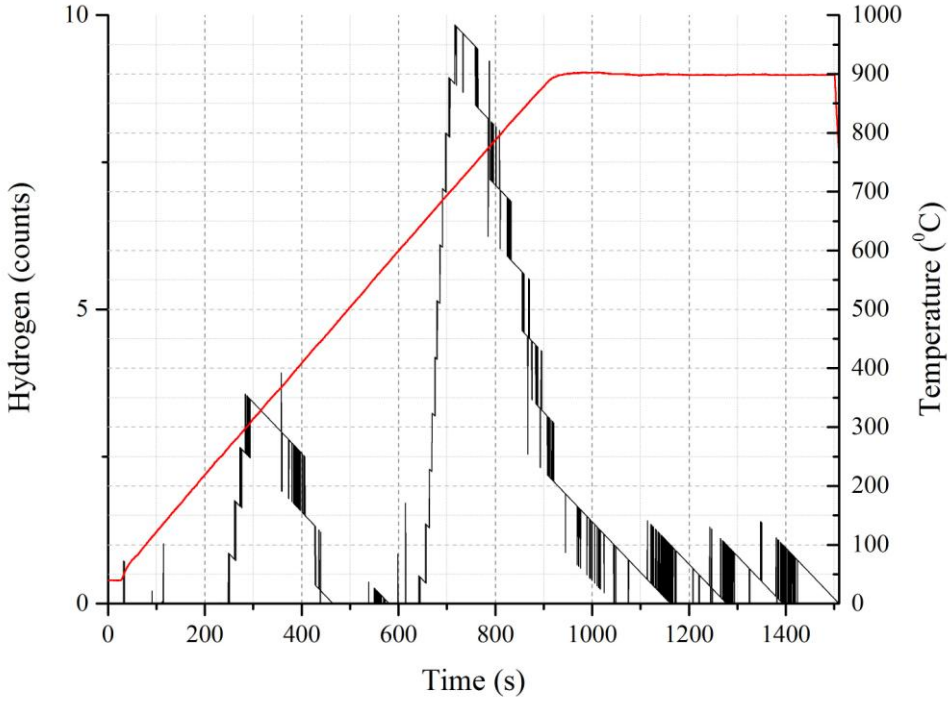


Рисунок 17 – Экстракционная кривая пробы 133.4/2_2

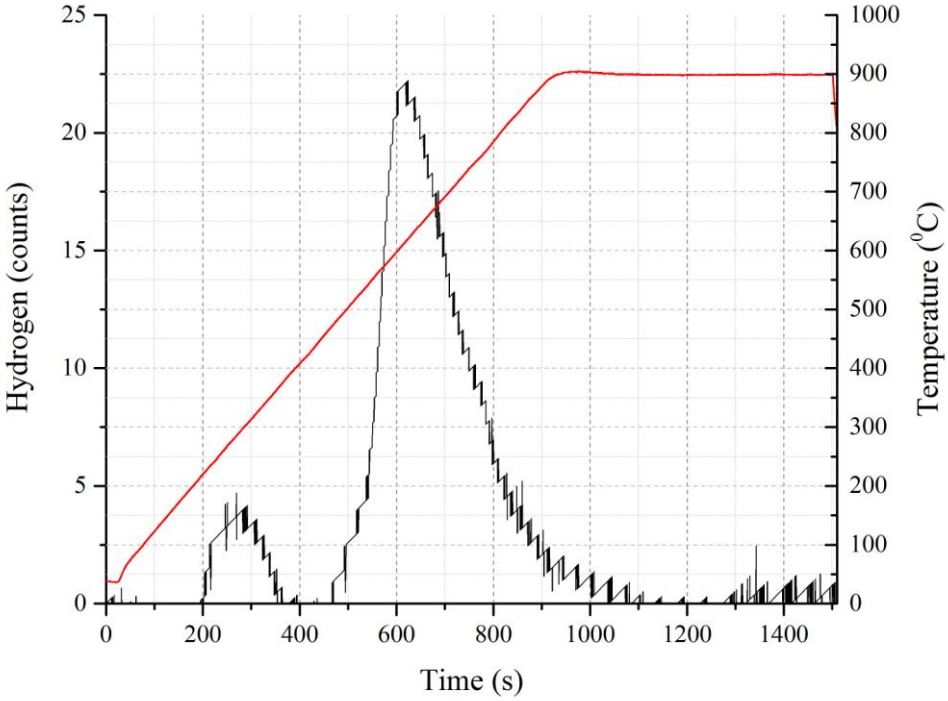


Рисунок 18 – Экстракционная кривая пробы 133.4/2_3

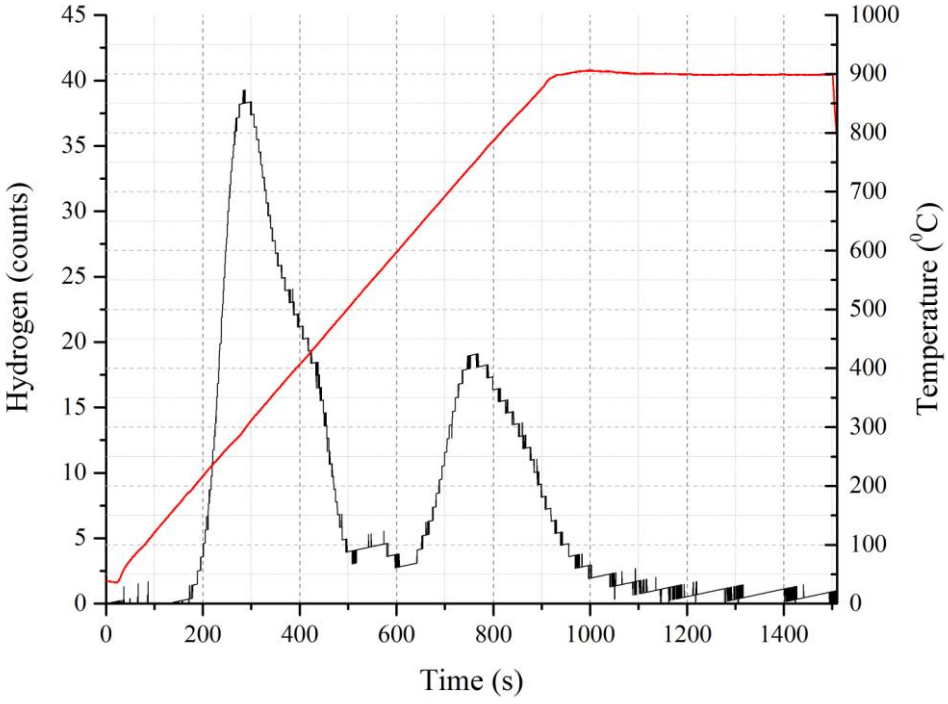


Рисунок 19 – Экстракционная кривая пробы 134.4/1_1

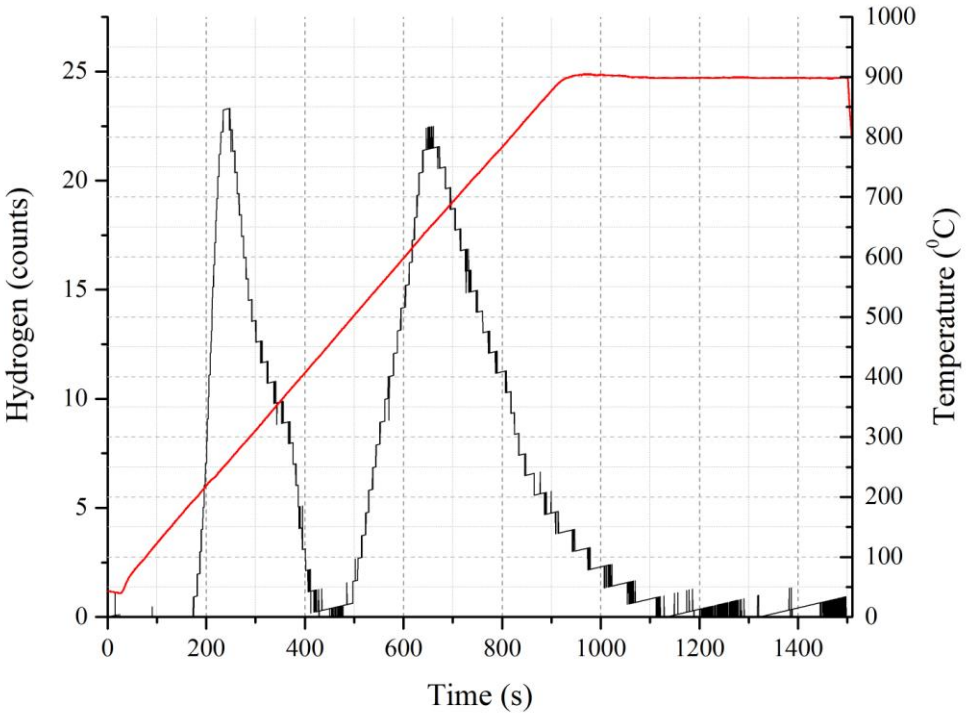


Рисунок 20 – Экстракционная кривая пробы 134.4/1_2

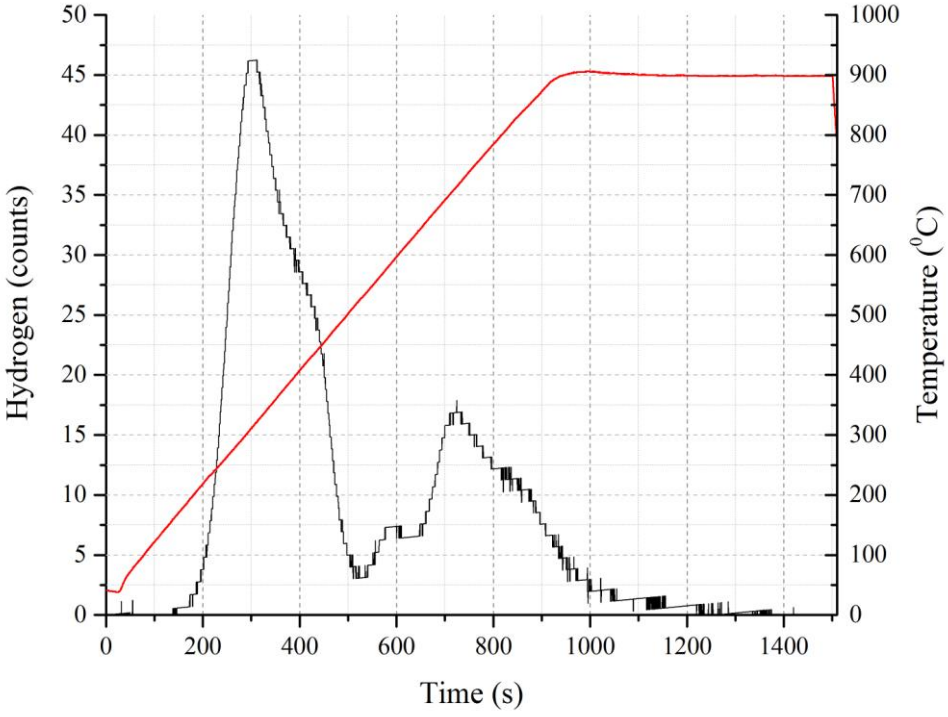


Рисунок 21 – Экстракционная кривая пробы 134.4/1_3

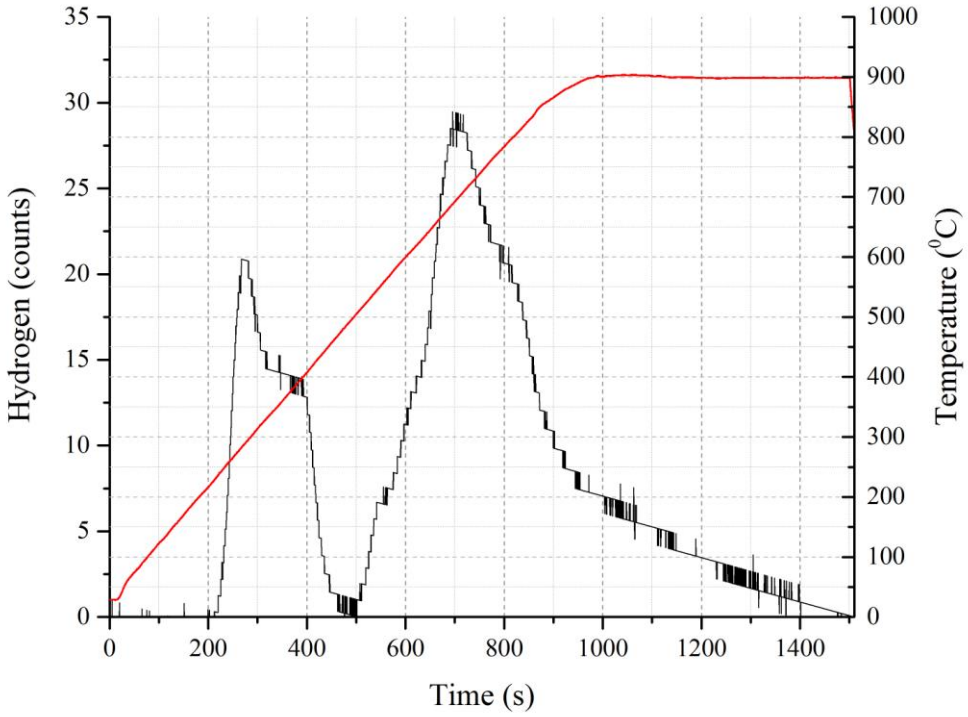


Рисунок 22 – Экстракционная кривая пробы 134.4/2_1

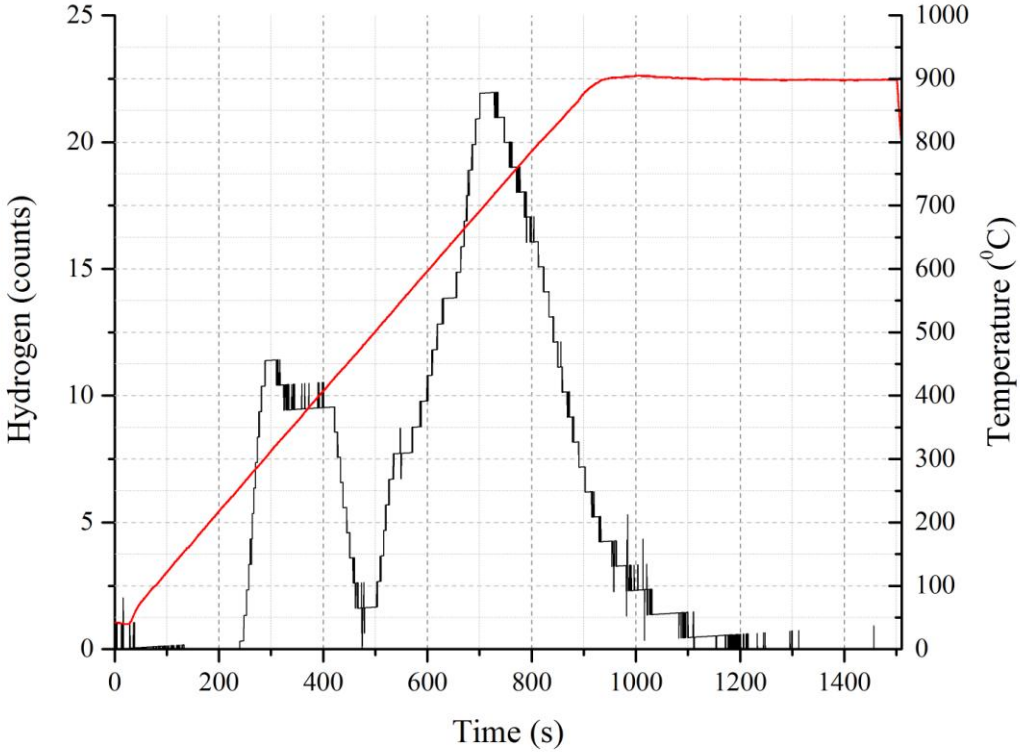


Рисунок 23 – Экстракционная кривая пробы 134.4/2_2

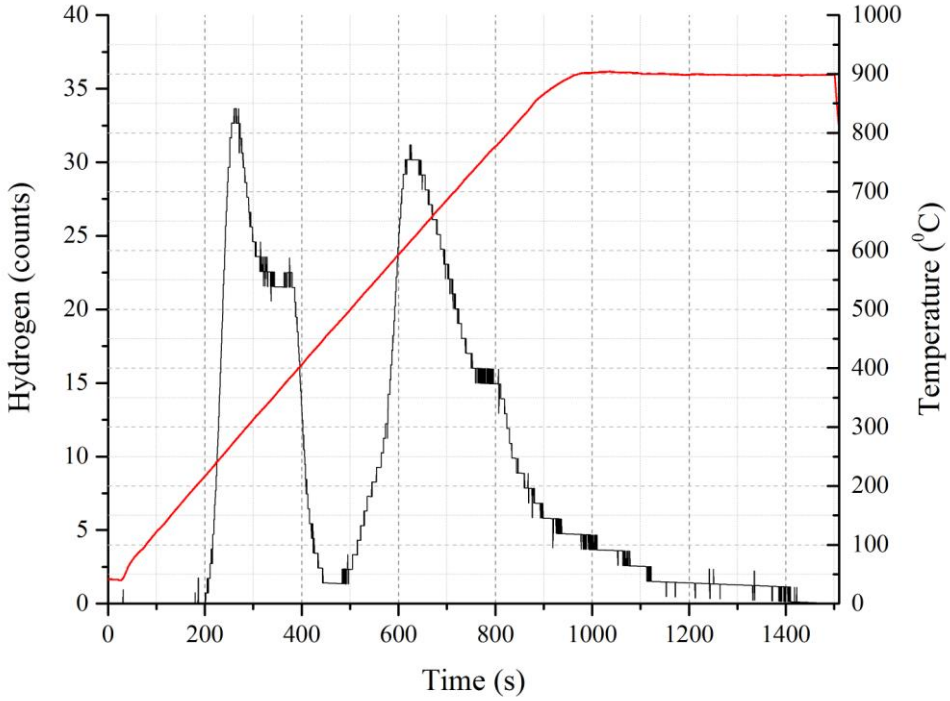


Рисунок 24 – Экстракционная кривая пробы 134.4/1_3

На основании проведенных исследований можно сделать следующие выводы:

1. Концентрация диффузионно-подвижного водорода с внутренней стороны, находящейся в контакте с транспортируемыми углеводородами, превышает концентрацию с внешней стороны на 30-54%.

2. Концентрация диффузионно-подвижного водорода зависит от степени загруженности трубопровода, так как в металле, вырезанном из нижней части трубопровода, фиксируется концентрация водорода, превышающая концентрацию в верхней части, на 2,3-12,9%.

2.4. Определение содержания водорода в образцах материала сварных швов бывшего в эксплуатации трубопровода

Цель исследования: определение содержания водорода в образцах материала сварных швов трубы методом экстракционного нагрева.

Маркировка образцов: в НИИПТ предоставлены 2 образца, промаркированных заказчиком «Верх» и «Низ».

Оборудование: газоанализатор GalileoG8 Bruker, весы лабораторные, станок StruersDiscoTom, морозильная камера.

Методика исследования

Подготовка образцов: на станке StruersDiscoTom механическим способом была вырезана область сварного шва у каждого из двух образцов. Полученный материал был разделен на 2 пробы для каждого образца (всего 4 пробы). Проба представляла собой полосу металла длиной около 5 см. Резка осуществлялась с подачей смазывающе-охлаждающей жидкости, во избежание нагрева проб. После этого с поверхности каждой пробы при помощи наждачной бумаги были удаленыокислы и загрязнения, нагрев поверхности не допускался. Далее образцы промывались в четыреххлористом углероде, высушивались, после чего проводилась процедура анализа. Все время до пробоподготовки образцы держались в морозильной камере при отрицательных температурах для уменьшения скорости самопроизвольной экстракции водорода.

Процедура анализа: после подготовки образцы взвешивались на электронных лабораторных весах, значение веса фиксировалось ПО газоанализатора, образец загружался в рабочий объем газоанализатора и начинался анализ. Анализ проводился методом экстракционного нагрева в потоке газа-носителя (азота), температура нагрева составляла 400 градусов Цельсия, время нагрева до этой температуры 600 секунд (для первой пробы образца «Верх» время нагрева составляло 60 секунд, а время выдержки 1 час, но режим был изменен для остальных образцов после анализа полученной кривой), выдержка при ней – 3000 секунд, на момент начала анализа температура в рабочем объеме газоанализатора составляла не более 45 градусов Цельсия. В процессе анализа прибором фиксировались текущие значения времени, температуры и потока выделенного водорода, по которым

автоматически строилась кривая экстракции и определялось суммарное количество выделенного водорода. После анализа проба извлекалась и отправлялась на хранение.

Значения концентрации водорода, полученные непосредственно прибором представлены в таблице 6.

Таблица 6 - Значения концентрации водорода

Образец	Код пробы	Концентрация водорода (ppm)	Средняя концентрация водорода (ppm)
Верх	verh	0,08662	0,074
	verh2	0,06141	
Низ	niz	0,13288	0,129
	niz2	0,12534	

Анализ экстракционных кривых (рисунки 25-28) не выявил ошибок прибора при подсчете концентрации водорода в материале.

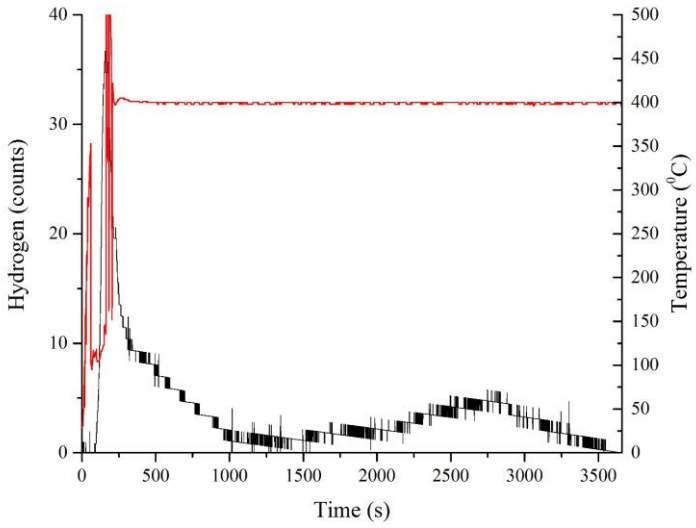


Рисунок 25 – Кривая экстракции для пробы «Verh» (колебания температуры на графике обусловлены неравномерным прогреванием образца при данном режиме из-за его крупного размера, в дальнейшем температурный режим был изменен)

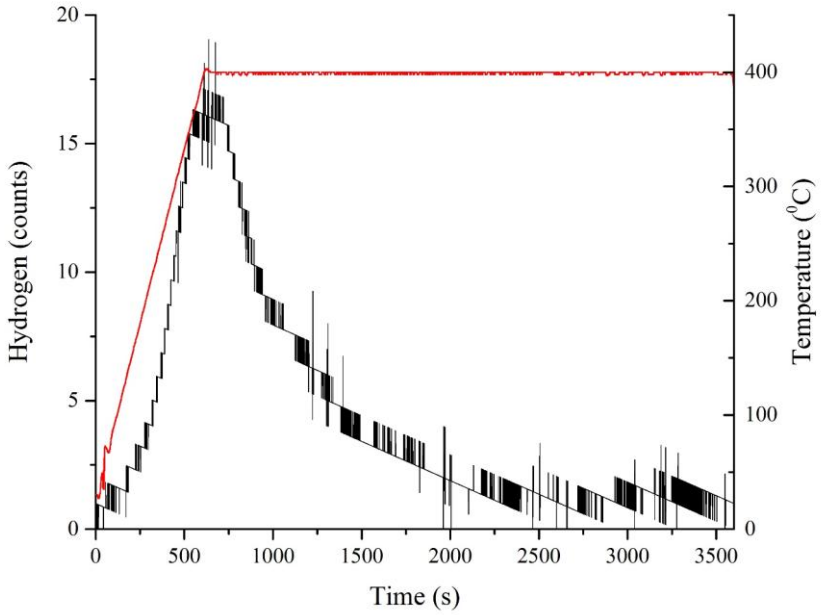


Рисунок 26 – Кривая экстракции для пробы «Verh2»

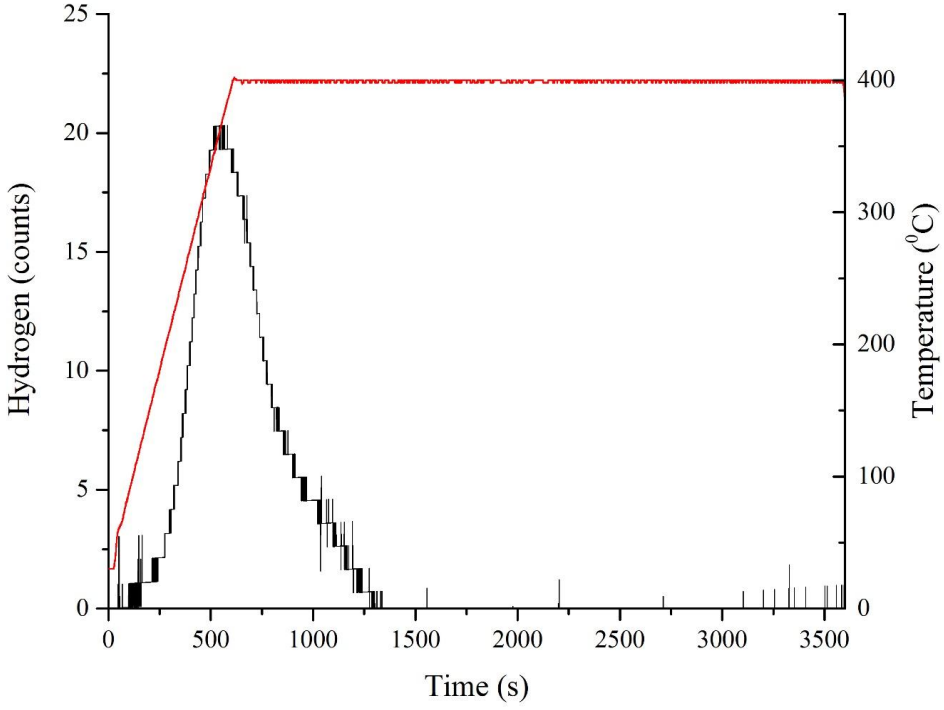


Рисунок 27 – Кривая экстракции для пробы «Niz»

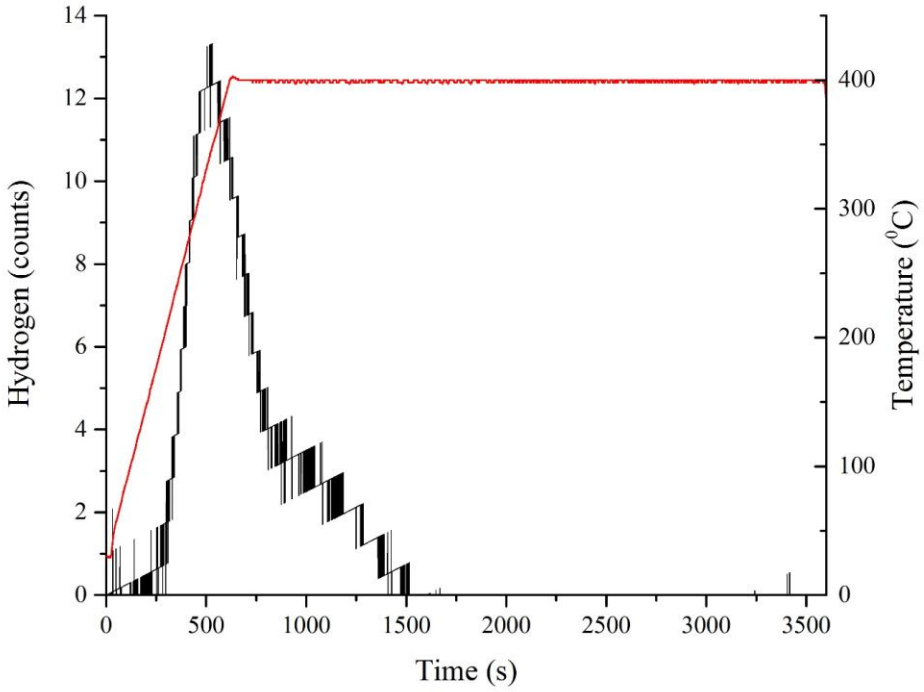


Рисунок 28 – Кривая экстракции для пробы «Niz2»

В ходе исследования были определены средние концентрации водорода в материале сварного шва каждого образца по двум пробам. Полученные результаты продемонстрировали незначительное расхождение внутри одного образца. При этом концентрация водорода в образце «Низ», примерно, в два раза выше чем, в образце «Верх».

2.5. Выводы

Результаты количественного исследования водорода с внутренней (находившейся в контакте с нефтью) и внешней (контактирующей с антикоррозионным покрытием) стороны показали, что массовая концентрация водорода с внутренней стороны образца составляет 3,1% (стандартное отклонение ± 0,2), с внешней – 1,4% (± 0,4). Значения для каждого типа образцов являются средними по 4 образцам.

При определении химического состава металла того же резервуара было установлено, что содержание углерода с внутренней стороны (0,18%) превышает содержание углерода с внешней стороны (0,15%) на 20%.

1. Концентрация диффузионно-подвижного водорода с внутренней стороны, находящейся в контакте с транспортируемыми углеводородами, превышает концентрацию с внешней стороны на 30-54%.

2. Концентрация диффузионно-подвижного водорода зависит от степени загруженности трубопровода, так как в металле, вырезанном из нижней части трубопровода, фиксируется концентрация водорода, превышающая концентрацию в верхней части, на 2,3-12,9%.

3. Снижение содержания водорода в металле и ослабления его вредного влияния на качество сварных соединений

3.1. Механизм абсорбции и диффузии водорода при сварке сталей

При сварке сталей в условиях высоких температур дугового разряда, больших скоростей нагрева и охлаждения металла, получают существенное развитие процессы поглощения газов электродным металлом и сварочной ванной. С увеличением концентрации водорода в металле риск возникновения холодных трещин в сварном соединении и, как следствие, разрушения всей сварной конструкции возрастает [62]. Таким образом, одним из основных решений проблемы предотвращения индуцированных водородом холодных трещин является фундаментальное изучение поведения водорода при сварке, поиск путей снижения его содержания в металле сварных швов и разработка на основании полученных результатов новых сварочных материалов.

Поглощение водорода расплавленным металлом определяется, в основном, содержанием H_2 и H_2O в атмосфере дуги, температурой металла, наличием слоя шлака и его свойствами, кинетикой плавления электрода и переноса электродного металла в сварочную ванну. Высокое парциальное давление молекулярного и атомарного водорода в дуговом промежутке, а также температура жидкого металла на торце электрода и сварочной ванны обусловливают интенсивную абсорбцию водорода. Экспериментально показано, что большая скорость охлаждения капель электродного металла позволяет фиксировать высокие содержания водорода.

Проведение экспериментальных исследований по взаимодействию водорода с металлом на торце электрода и сварочной ванны в условиях дуговой сварки чрезвычайно усложняется из-за высоких температур, диссоциации и ионизированного состояния газов и, как следствие, высоких скоростей реакций [63–66]. Поэтому для изучения процессов поглощения

водорода металлом при дуговой сварке были разработаны и применены физические и математические модели процессов, основой для которых служили представления о существовании в столбе дуги локального термодинамического равновесия. Предложенная в [63–65] математическая модель процесса абсорбции водорода металлом основана на системе уравнений газовой динамики и уравнении, которое описывает молекулярное взаимодействие в тонком слое Кнудсена, примыкающем к поверхности металла, а также уравнении массопереноса водорода в металле.

При расчете абсорбции водорода каплей электродного металла учитывалось испарение металла с поверхности капли. Показано, что при снижении температуры дуги эффективность связывания водорода фтором и кислородом возрастает. Установлено, что эффект аномальной абсорбции водорода металлом, взаимодействующим с плазмой дугового разряда, обусловлен степенью диссоциации молекул в объеме плазмы, которая зависит от энергии диссоциации молекул и температуры плазмы, а не поглощением ускоренных заряженных частиц.

При контакте железа с водородом в условиях термодинамического равновесия максимум растворимости наблюдается при температуре T = 2600 К. Дальнейшее повышение температуры ведет к снижению растворимости водорода, вызванным интенсивным испарением железа. Как показывает расчет, подтвержденный экспериментально, абсорбция водорода из плазмы дугового разряда многократно (более чем в 10 раз) превышает абсорбцию в равновесных условиях при T = 2000 К и определяется степенью диссоциации водорода, зависящей от температуры дуги. Также при контакте с Ar + H_2 плазмой наблюдается монотонное снижение содержания водорода в железе с повышением его температуры благодаря испарению железа.

Введение фтористых соединений в состав сварочных материалов является одним из эффективных способов снижения поглощения водорода

жидким металлом. Термодинамический анализ поведения HF в зоне дуги выполнен в работе [67].

В соответствии с радиальным распределением температуры в центральной высокотемпературной области при Т = 6200 К полностью диссоциированы HF и OH. На периферии столба (2500 К) HF недиссоциирован, что показывает возможность связывания водорода в зоне дуги фтором.

Термодинамический подход использован также для анализа процесса связывания водорода ,находящегося в газовой фазе в виде паров воды (при давлении $P = 1 \cdot 10^5$ Па), шлаками системы TiO_2–CaO–CaF_2, Al_2O_3–CaO–CaF_2, SiO_2–CaO–CaF_2. Показано, что для шлаковых систем TiO_2–CaO–CaF_2 и Al_2O_3–CaO–CaF_2 характерным является минимум содержания водорода в металле в зависимости от содержания CaO в шлаковом расплаве [68, 69]. В системе Al_2O_3–CaO–CaF_2 массовая доля CaO не влияет на содержание водорода в металле. Добавление в газовую фазу SiF_4 эффективно влияет на снижение содержания водорода в металле за счет реакции образования HF и снижения парциального давления водорода.

Масс-спектрометрическими исследованиями [70] фторидов в составе газов, выделяющихся из зоны дуги при сварке порошковыми проволоками, содержащими CaF_2, SiO_2, MgO, CaO, ZrO_2, установлено наличие преимущественно кремнефтористых соединений и фтористого водорода. В процессе дугового нагрева при Т = 1475 К образца CaF_2 исследовали состав образующихся газов [71]. В масс-спектре газов был обнаружен в обеих опытах HF, который образовался при взаимодействии CaF_2 и остаточных паров воды в масс-спектрометре.

Для разработки эффективных мер снижения абсорбции водорода жидким металлом, контроля качества сварочных материалов, предотвращения образования холодных трещин и пор необходимо располагать точными данными о концентрации водорода в металле сварных

швов. Широко употребляемым методом с применением эвдиометров является ртутный метод по стандарту ИСО-3690:2000(Е). Разработанный метод анализа диффузионного водорода с хроматографическим окончанием дает возможность с высокой точностью и чувствительностью измерять объем выделившегося водорода из образца и также позволяет ускорить измерение количества водорода за счет нагрева образца в 30…50 раз. Хроматографический метод введен в ГОСТ 23338–91. С применением разработанного метода были выполнены исследования по влиянию технологических факторов сварки на содержание водорода в металле сварных швов [72, 73]. Установлено, что изменение скорости сварки и величины сварочного тока для покрытых электродов фактически не меняют концентрации водорода в металле шва, в то же время содержание водорода, отнесенное к наплавленному металлу, существенно возрастает с увеличением скорости сварки. Таким образом, можно сделать вывод: для правильной оценки количества диффузионного водорода необходимо вычислять содержание водорода в расплавленном металле шва. Средняя концентрация водорода в многослойном наплавленном металле не превышает содержание водорода в однослойном металле шва.

Одним из основных методов снижения содержания водорода в металле сварных швов является предварительная термообработка сварочных материалов, при которой удаляется часть водорода в виде H_2O. Допустимые температуры прокалки покрытых электродов составляют 400…450 °С, порошковых проволок — 250…270 °С и не позволяют удалить всю влагу, находящуюся в компонентах сварочных материалов. С помощью термодесорбционного анализа [74] исследовали температурную зависимость удаления H_2O, H_2 (до 1000 °С) из газошлакообразующих и легирующих компонентов, которая позволила установить способы их обработки для снижения уровня потенциального водорода в сварочных материалах. При использовании термообработанных компонентов в составе покрытых

электродов были получены очень низкие концентрации диффузионного водорода (1,0…1,5 мл/100 г) в металле сварных швов [75].

После абсорбции водорода сварочной ванной, происходит его перераспределение в металле сварного соединения. Для определения зон металла сварного соединения, подверженных наибольшему риску возникновения индуцированных водородом холодных трещин, необходимо знать поле концентрации водорода в этом соединении. Таким образом, в общем случае решается нестационарная задача диффузии водорода с учетом термодеформационного цикла сварки, структурных превращений и ловушек водорода.

Движущей силой диффузии является градиент химического потенциала, величина которого зависит от растворимости водорода в металле, коэффициента диффузии, градиентов концентрации и температуры, напряженного состояния и пластических деформаций [76]. При этом термодеформационный цикл сварки приводит к существенной неоднородности концентрационного поля водорода.

Экспериментально и с применением математического моделирования исследовали диффузию водорода в металле сварных швов и перераспределение водорода в сварном соединении после сварки. Для определения величины эффективного коэффициента диффузии водорода DH выполняли опыты по кинетике удаления водорода, поглощенного в процессе сварки, из цилиндрических образцов металла шва и получали зависимость скорости дегазации V от количества водорода Q в образце V(Q). Используя решение обратной коэффициентной изотермической задачи диффузии, по полученной экспериментальной зависимости V(Q) определяли DH. При T = 20 °C для металла швов, выполненных рутиловыми сварочными материалами, $D_H = 1 \cdot 10^{-7}$ см^2/с, для низколегированных раскисленных швов — $D_H = 1 \cdot 10^{-6}$ см^2/с [77].

После сварки происходит удаление и перераспределение водорода в металле сварного соединения. С применением результатов экспериментального исследования [78] разработана математическая модель перераспределения водорода между металлом шва и основным металлом [79], которая позволяет определить текущую концентрацию водорода в зонах сварного соединения с учетом поглощения водорода дефектами кристаллической структуры металла. Приложенные напряжения существенно влияют на величину D_H и водородопроницаемость стали при пластической деформации [80].

Разрушению металла обычно предшествует пластическая деформация в зоне разрушения. В результате термодеформационного цикла сварки или за счет внешней нагрузки возможна пластическая деформация металла шва и зоны термического влияния. В этом случае возникает взаимодействие водорода с образовавшейся дислокационной структурой. Дислокации являются обратимыми ловушками, которые при температуре металла меньше 100 °С начинают оказывать значительное влияние на диффузию водорода.

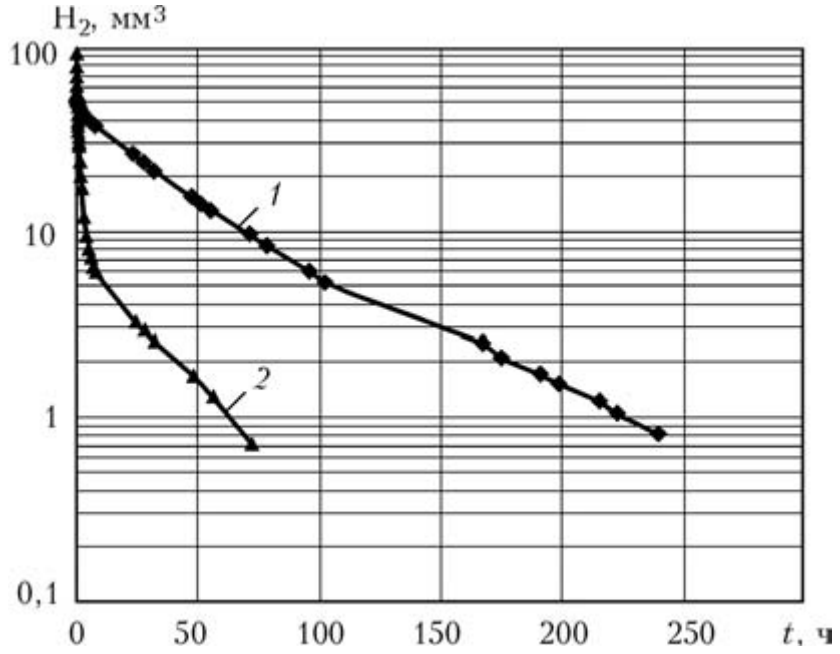


Рисунок 29 – Результаты опытов по кинетике удаления водорода из:
1 — деформированного; 2 — недеформированного образца

Кроме того, как будет показано ниже, в основе водородной хрупкости лежит взаимодействие водорода с подвижными краевыми дислокациями. Поэтому, в рамках исследования водородной хрупкости, особый интерес представляет изучение диффузии водорода в пластически деформированном металле.

Результаты исследований кинетики удаления водорода при комнатной температуре приведены на рисунке 29 [81].

3.2. Определение технологических факторов, влияющих на снижение количества водорода в сварочной ванне

Из литературных источников [82, 83] известны методы снижения содержания водорода, применяемые в металлургии: организация кипения ванны, продувка инертными газами, выдержка металла при повышенных температурах, добавки гидридообразующих элементов, обработка металла вакуумом, наложение электрического поля.

Однако в производственных условиях при ремонте трубопроводов и резервуаров использование многих из описанных методов (например, обработка металла вакуумом, наложение электрического поля) затруднено или невозможно.

В то же время такие методы как организация кипения ванны, продувка инертными газами, добавки гидридообразующих элементов, выдержка металла при повышенных температурах используются довольно активно. Рассмотрим более пристально именно эти методы. А именно:

1. Определение наиболее активных добавок в сварочную ванную для удаления (связывания) из нее водорода.
2. Определение возможных режимов термообработки для удаления из металла диффузионного водорода (по возможности перевод водорода из связанного состояния в диффузионное и его последующее удаление).

3. Исследование режимов сварки для получения шва высокого качества во избежание порообразования.

4. Исследования состава газа (смеси газов), позволяющих уменьшить содержание водорода в сварочной ванне.

5. Определение возможных режимов термообработки для удаления из металла диффузионного водорода

3.3. Определение наиболее активных добавок в сварочную ванную для удаления (связывания) из нее водорода

«По влиянию на растворимость водорода в жидком железе элементы-примеси металла можно разделить на три группы: повышающие растворимость водорода (титан, неодим, цирконий, торий, церий, лантан, ванадий (до 6 %)) и образующие с водородом соединения, прочные при низкой температуре; снижающие растворимость водорода (углерод, кремний, алюминий) и имеющие в растворе более сильные связи с железом, чем связи водорода с железом; слабовлияющие на растворимость водорода (никель, кобальт, марганец, молибден, хром); влияние этих элементов на растворимость водорода может проявляться лишь при высоких их концентрациях (высоколегированные стали)»[84].

«Некоторые металлы (например, редкоземельные) способны вступать с водородом во взаимодействие, образуя гидриды»[84]. При введении этих элементов в металл развитие таких дефектов, как флокены, уменьшается. «Выяснено, что наибольшей энергией захвата атомов водорода обладают атомы Y, Sc, Zr, Cd, Ti, Mg»[84].

Многие металлы, растворяющие водород в больших количествах, являются технологическими материалами. «Это Fe, Nb, Ta, V и Pd, а также сплавы, содержащие эти элементы, прежде всего, конечно, сталь» [85]. «Известно, что Ta, Nb и V способны растворять большие количества водорода с образованием твердых растворов или сплавов внедрения»[85].

Справочник [85] приводит много информации, характеризующей диффузию водорода в сплавах железа с C, Si, Ge, Cr, Mo, Mn, Co и Ni, а также в промышленных сталях различного состава. По данным [86] составлена таблица, показывающая уменьшение D в сплавах Fe-C в зависимости от температуры отпуска сплава (100…700 °C).

Например, увеличение содержания C от 0,16 до 0,22 и 0,99 % (мас.) уменьшает D от 13 до 8,5 и $4{,}2 \cdot 10^{-10}$ м $^2 \cdot c^{-1}$, если отпуск проведен при 100°C, но эти значения соответственно уменьшаются до 8,4; 6,1 и $1{,}5 \cdot 10^{-10}$ в случае отпуска при 600°C.

Коэффициент диффузии водорода, определяемый по диффузии через мембрану-катод при 20°C в работе [87] оказывается значительно меньше. При 0,15 и 1,0 % C найдены значения D 0,8 и 0,04· 10-10 м^2 ·с$^{-1}$ (отпуск при 100 °C) и 50 и $2{,}5 \cdot 10^{-10}$ (отпуск при 600 °C) [3].

В работе [88] указано, что «при вводе кальция в значительной степени удаляется кислород, за счет восстановления окислов кремния, хрома и алюминия в два-четыре раза снижается общее количество неметаллических включений, в пять-шесть раз снижается содержание водорода»[15].

«РЗМ и ЩЗМ очень активно взаимодействуют со всеми примесями металла, в том числе с углеродом, серой и растворенными в металле газами (кислородом, азотом, водородом)» [84]. «При использовании РЗМ и ЩЗМ учитывают их высокое химическое сродство к кислороду и сере, в частности то, что химическое сродство к кислороду РЗМ и ЩЗМ выше, чем к сере»[10]. Однако даже в недостаточно раскисленном металле часть РЗМ и ЩЗМ взаимодействует с серой и частично с кислородом, находящимся в составе ранее образовавшихся включений, образуя сульфиды CaS, LaS, La_2S_3, CeS, Ce_2S_3 и т. д. «Температура плавления сульфидов РЗМ около 2000ºС, и они так же как оксиды РЗМ, располагаются при кристаллизации не по краям зерна, а сами являются центрами кристаллизации и располагаются в центре

зерна»[10]. Тем самым их отрицательное влияние на свойства стали сводится к минимуму. Возможно также образование оксисульфидов РЗМ типа La_2O_2S, Ce_2O_2S, Y_2O_2S и т. д. [84].

Таким образом, растворимость водорода в жидких сплавах W, Si, C, B, Al и железа особенно сильно понижает кислород, далее совсем незначительно понижают растворимость водорода Mo, S, P, Ce [89]. Особый интерес для металлургов при понижении температуры металла представляет изменение влияния компонентов металла на растворимость в нем водорода. К сожалению, до сих пор этот вопрос малоизучен.

Проводя свои исследования, авторы учитывали общее положение о том, что процесс десорбции водорода из металла проходит через три последовательные стадии, поддающиеся количественной оценке:

- массоперенос водорода внутри металла к его поверхности;

- адсорбция атомов водорода на поверхности контакта металла с газовой фазой, молизация атомов водорода и десорбция его молекул с поверхности металла;

- массоперенос молекул водорода в газовой фазе.

При исследовании легирующих элементов, оказывающих максимальное влияние на порообразование [90], авторами проводился ряд экспериментов. Постановка и проведение экспериментов включала в себя несколько последовательных этапов:

1. Исследование влияния газовой фазы на склонность материалов различного состава к образованию пор при выплавке слитков в газовой среде.

2. Исследование зависимости порообразования в сталях при сварке неплавящимся электродом в среде защитных газов от состава газовой фазы.

3. Обработка полученных данных о влиянии состава газовой защиты на порообразование при сварке сталей различного химического состава плавящимся электродом.

Цель эксперимента заключалась в нахождении наиболее влияющих на порообразование легирующих элементов. В ходе эксперимента выплавлялись восьмиграммовые слитки с различным содержанием легирующих элементов. Шихта составлялась из стружки проволоки СВ-08 и порошков легирующих элементов. Шихта закладывалась в медную изложницу и переплавлялась дугой, горящей в среде аргона с добавлением азота.

В качестве легирующих элементов были использованы следующие материалы: РеСг80 (ГОСТ 4757-91), порошок алюминия марки А1 (ГОСТ 478497), РеТ170 (ГОСТ 4761-91), РеМо60 (ГОСТ 4759-91), РеМп78 (ГОСТ 475591), Ре8165 (ГОСТ 1415-93), порошок никеля марки Н-2 (ГОСТ 849-97).

Первоначально был выбран режим сварки, обеспечивающий хорошее проплавление и перемешивание металла слитка без добавления легирующих элементов (Iсв = 150 А, t= 12 с). Значения сварочного тока и напряжения определяли по показаниям соответственно амперметра типа ПМ-70 и вольтметра типа М-358. В результате получались микрослитки, плотность которых сопоставима с плотностью сталей. Подобранная смесь газов Ar + 1 % N_2 обеспечивала гарантированное порообразование.

Было отмечено, что газовая смесь, содержащая всего 1 % азота уже существенно снижает плотность нелегированных образцов, т.е. обеспечивает в них гарантированное порообразование. Поэтому данная смесь газов (Ar + 1 % N_2) была выбрана для дальнейших исследований в качестве защитного газа.

Установлено, что из исследованных элементов наиболее эффективно снижают пористость нитридообразующие элементы Ti, Al, Mo, которые связывают азот в нитриды и за счет этого снижают вероятность образования пузырьков газа в жидком металле.

В работе [91] рассмотрены результаты исследований, проведенных авторами при решении задачи оптимизации химического состава и структуры металла швов в местах исправления дефектов дуговой сваркой, с

целью обеспечения повышенных требований к вязким характеристикам металла швов и предотвращения образования холодных трещин.

Как видно из рисунка 30, количество марганца и кремния уже в металле второго прохода возрастает до 2,35 и 0,62 % соответственно и далее в последующих проходах продолжает увеличиваться вплоть до максимальных значений в замыкающем проходе: 2,85 и 0,99 % соответственно. Аналогично изменяется содержание хрома и молибдена, что показано на примере использования в процессе исправления дефектов проволокой Св-08ХМ (рисунок 31).

Обобщенные данные о химическом составе металла последних проходов ремонтных швов, выполненных за восемь или пять проходов, для разных способов сварки и сварочных материалов приведены в таблице 7.

Видно, что использование практически любого из обычно применяемых при производстве труб сочетаний сварочных материалов приводит к значительному росту массовой доли тех или иных легирующих элементов в замыкающих проходах исследуемых швов. Так, при сварке под флюсом чрезмерное количество марганца присутствует в случае применения проволоки Св-10Г2, кремния — флюса АН-60, ОК 10.71, ОК 10.74, хрома — проволоки Св-08ХМ, молибдена — проволоки Св-08Г1НМА, Св-08ГМ, Св-08ХМ, S2Mo. Такие же данные получены и при применении других способов сварки. Например, в металле ремонтных швов, свариваемых в защитном газе, возрастает содержание кремния (проволока Св-08ГА, особенно при сварке в смеси Ar + 20 % CO_2) или молибдена (проволока G MoSi). В металле последних проходов ремонтных швов, выполненных ручной дуговой сваркой электродами Schwarz 3К с массовым содержанием молибдена 0,50 %, выявлено повышенное количество этого элемента.

Увеличение содержания легирующих компонентов в металле ремонтных швов сопровождается, как отмечалось, соответствующим изменением его структуры.

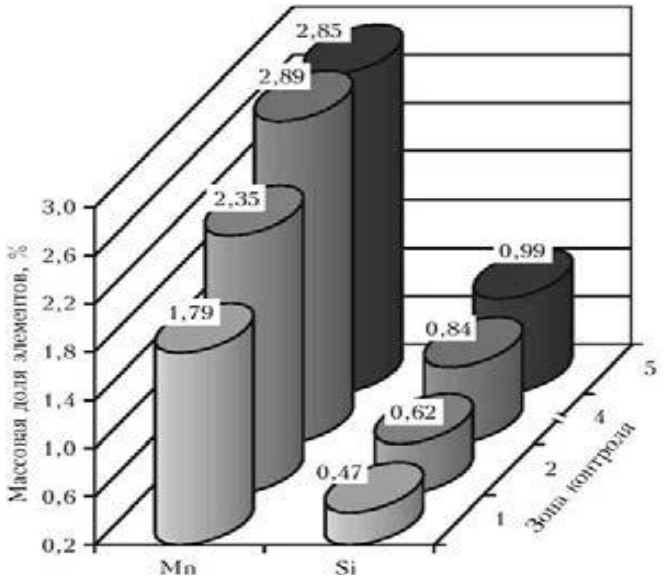


Рисунок 30 – Массовая доля марганца и кремния в металле различных проходов ремонтного шва, выполненного проволокой Св-10Г2 под флюсом АН-60

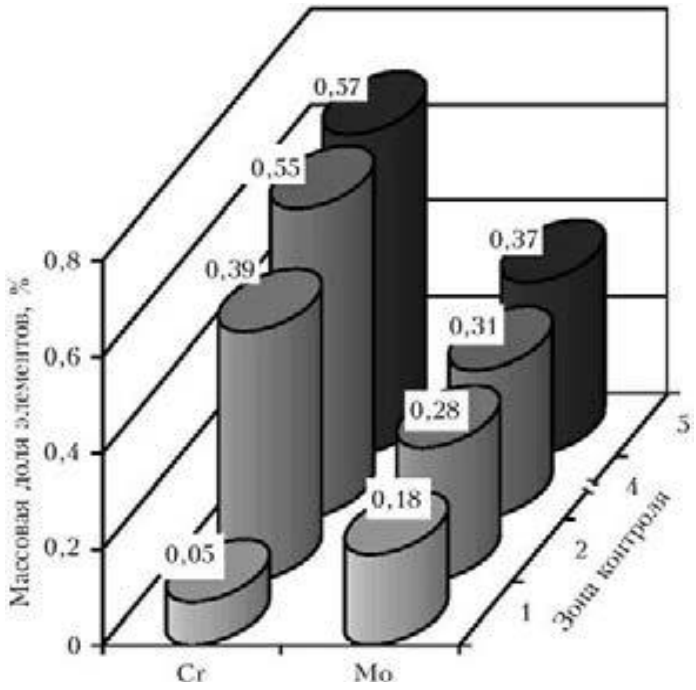


Рисунок 31 – Массовая доля хрома и молибдена в металле различных проходов ремонтного шва, выполненного проволокой Св-08ХМ под флюсом АН-67Б

Таблица 7 - Химический состав металла последних проходов ремонтных швов (масс.%), выполненных различными способами сварки и различными сварочными материалами

Номер варианта	Сварочные материалы		C	Si	Mn	S	P	Cr	Mo
Ручная дуговая сварка									
1	Schwarz 3K		0,055	0,268	1,22	0,011	0,015	0,05	0,422
Механизированная сварка в защитном газе									
2	Св-08Г2С, CO_2		0,081	0,569	1,48	0,013	0,016	0,06	0,021
3	Св-08Г2С, Ar + 20 % CO_2		0,089	0,810	1,40	0,014	0,016	0,06	0,022
4	G MoSi, Ar + 20 % CO_2		0,093	0,408	0,88	0,009	0,017	0,07	0,461
Механизированная сварка под флюсом									
5*	Св-10Г2	АН-60	0,073	0,990	2,854	0,016	0,021	0,05	0,003
6*		АН-67Б	0,080	0,320	2,390	0,016	0,024	0,05	0,022
7		ОР 107	0,065	0,460	2,376	0,016	0,023	0,06	0,028
8		ОК 10.71	0,088	0,723	2,368	0,015	0,022	0,06	0,027
9	Св-08Г1НМА	АН-60	0,044	0,974	1,967	0,017	0,026	0,03	0,534
10		АН-67Б	0,056	0,281	2,348	0,015	0,022	0,03	0,515
11		ОР 107	0,059	0,442	2,117	0,017	0,023	0,04	0,404
12		ОК 10.71	0,071	0,670	2,156	0,015	0,024	0,05	0,431
13*	Св-08ХМ	АН-60	0,072	0,761	1,770	0,017	0,025	0,67	0,368
14*		АН-67Б	0,073	0,254	1,748	0,017	0,027	0,57	0,356
15		ОР 107	0,049	0,431	1,701	0,016	0,023	0,58	0,411
16*	S2Mo	ОК 10.74	0,059	0,613	1,740	0,016	0,028	0,07	0,461
17*	Св-08ГМ	ОК 10.74	0,060	0,618	1,600	0,017	0,029	0,06	0,470
Звездочкой отмечены номера вариантов ремонтных швов, выполненных за восемь проходов.									

Результаты проведенных испытаний позволили сформулировать требования к химическому составу сварочной проволоки для исправления дефектов в швах труб с помощью многопроходной сварки. Такая проволока должна содержать ограниченное количество марганца, кремния, а дополнительное легирование ее молибденом должно обеспечивать его присутствие в металле последних проходов многослойного ремонтного шва в количестве не более 0,30 %. При сварке под флюсом рекомендуемую проволоку следует применять в сочетании с флюсом, например, алюминатным, исключающим чрезмерное обогащение металла многопроходного ремонтного шва марганцем и кремнием.

3.4. Технологические меры борьбы с пористостью сварного шва при ремонте резервуаров и трубопроводов в производственных условиях

Таким образом, на основе проведенных исследований можно предложить ряд технологических мер, влияющих на порообразование при проведении капитального ремонта металлоконструкций резервуаров и нефтепроводов:

1. Механизированная сварка осуществляется постоянным током обратной полярности, что снижает возможную пористость по сравнению с другими методами сварки. В основном, в сварочной литературе описывается, что повышение плотности тока в сварочной дуге приводит к снижению скорости остывания сварочной ванны, и, следовательно, к уменьшению количества газовых пор.

Поэтому для уменьшения порообразования необходимо предусмотреть увеличение погонной энергии сварки за счет имеющихся диапазонов режимов сварки (изменение параметров силы тока, напряжения или скорости сварки), установленных руководящими документами.

2. Загрязнения и ржавчина могут попадать в зону сварки со сварочными материалами из основного свариваемого металла. Уменьшение количества загрязнений можно достичь за счет дополнительной обработки сварочных материалов и свариваемого металла.

3. Сварочный шов формируется за несколько проходов, при этом количество газовых пор в валиках различных проходов различно. Для формирования предложений по уменьшению их количества необходимо установить эмпирическим путем наименее плотные валики и рассмотреть меры дополнительной защиты сварочного шва от пористости, такие как дополнительное введение в сварочную ванну раскислителей (например, изменение химического состава проволоки, использование флюсов, легирующих элементов) или выбор другой технологии проведения сварочных

работ из допустимых согласно руководящим документам (например, использование порошковой проволоки).

4. На основании эмпирических выводов, именно последний проход при многопроходной сварке оказывает доминирующее воздействие на образование пор, и именно этот проход требует использования режимов с максимальной погонной энергией или применения дополнительных, вводимых в сварочную ванну, компонент, повышающих растворимость водорода, таких как титан, неодим, цирконий, торий, церий, лантан, ванадий (до 6 %)

5. Желательность предварительной обработки бывшего в эксплуатации металла для уменьшения диффузионного водорода. Известно, что уменьшения свободного углерода можно достичь путем термообработки с последующим медленным охлаждением. На основании известных теоретических исследований возможно установление оптимальной в производственных условиях технологии для восстановления цементита в стали. Например, термообработка трубных сталей с содержанием углерода $C < 0{,}2$ %, при 660 °C с последующим медленным охлаждением в течение 20 мин, позволяет восстановить цементит до уровня около 50 % от его первоначального количества.

3.5 Выводы

Безусловно, проведенный анализ не является исчерпывающим, и поставленные ранее задачи требуют дальнейшего исследования. Возможные направления дальнейших исследований:

1. Определение наиболее активных добавок в сварочную ванную для удаления (связывания) из нее водорода.

2. Определение возможных режимов термообработки для удаления из металла диффузионного водорода (по возможности перевод водорода из связанного состояния в диффузионное и его последующее удаление).

3. Исследование режимов сварки для получения шва высокого качества во избежание порообразования.

4. Исследования состава газа (смеси газов), позволяющих уменьшить содержание водорода в сварочной ванне.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В процессе исследования установлено, что именно эксплуатационные условия являются доминирующим фактором, влияющим на количество дефектов сварного шва (в частности, газовых пор) при ремонте металлоконструкций элементов системы трубопроводного транспорта нефти и нефтепродуктов. Внешние факторы, возникающие при подготовке к проведению ремонтных работ, не отличаются от факторов, имеющих место при проведении строительных работ в одинаковых климатических и производственных условиях при наличии единых требований и технологии их производства.

В работе сделаны выводы об увеличении содержания водорода в приповерхностном слое под воздействием эксплуатационных факторов, которое влечет за собой возрастание количества водорода в сварочной ванне при проведении ремонтных работ на магистральных трубопроводах.

Основными причинами повышенной пористости являются: увеличение количества диффузионного водорода, вызванное воздействием водородосодержащих газовых и жидкостных сред; увеличение количества связанного углерода в виде неметаллических включений; повышенное содержание неметаллических включений в металле, возникающее в процессе деформационного старения при распаде цементита и миграции атомов углерода.

Результаты количественного исследования водорода с внутренней (находившейся в контакте с нефтью) и внешней (контактирующей с антикоррозионным покрытием) стороны показали, что массовая концентрация водорода с внутренней стороны образца составляет значительно выше концентрации с внешней стороны.

При определении химического состава металла того же резервуара было установлено, что содержание углерода с внутренней стороны также превышает содержание углерода с внешней стороны на 20%.

Концентрация диффузионно-подвижного водорода с внутренней стороны, находящейся в контакте с транспортируемыми углеводородами, превышает концентрацию с внешней стороны на 30-54%.

Концентрация диффузионно-подвижного водорода зависит от степени загруженности трубопровода, так как в металле, вырезанном из нижней части трубопровода, фиксируется концентрация водорода, превышающая концентрацию в верхней части, на 2,3-12,9%.

Безусловно, проведенный анализ не является исчерпывающим, и поставленные ранее задачи требуют дальнейшего исследования. Возможные направления дальнейших исследований:

1. Определение наиболее активных добавок в сварочную ванную для удаления (связывания) из нее водорода.
2. Определение возможных режимов термообработки для удаления из металла диффузионного водорода (по возможности перевод водорода из связанного состояния в диффузионное и его последующее удаление).
3. Исследование режимов сварки для получения шва высокого качества во избежание порообразования.
4. Исследования состава газа (смеси газов), позволяющих уменьшить содержание водорода в сварочной ванне.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. На повестке дня: программа повышения качества строительства и ремонта резервуаров вертикальных стальных на объектах организаций системы «Транснефть» // Наука и технологии трубопроводного транспорта нефти и нефтепродуктов. – 2016. – № 2. – С. 10-11.

2. Ланчаков Г.А., Зорин Е.Е., Пашков Ю.И., Степаненко А.И. Работоспособность трубопроводов. Сопротивляемость разрушению. Часть 2. – М.: Изд. Недра, 2001. – 350 с.

3. Ефименко Л.А. Методологические основы оценки свариваемости конструкционных материалов на примере сталей нефтегазового сортамента // Сварочное Производство. – 2013. – № 9 – С. 24-27.

4. Притула В.В. Коррозионная ситуация на газовых и нефтепроводах России и их промышленная безопасность // Трубопроводный транспорт [теория и практика]. – 2015. – № 2(48). – С. 6-10.

5. Макаров Г.И. Стратегия технической политики модернизации систем трубопроводного транспорта нефти и газа // Сварочное Производство. – 2013. – № 9 – С. 44-48.

6. Зорин Н.Е., Шапшалов Д.Н. Сопротивляемость разрушению трубных сталей и их сварных соединений после длительной эксплуатации // Сварочное Производство. – 2009. – № 11. – С. 35-36.

7. Пимнев А.Л., Земенкова М.Ю. Проблемы мониторинга надежности резервуаров при технологических процессах транспорта и хранения углеводородов // Трубопроводный транспорт [теория и практика]. – 2015. – № 5(51). – С. 43-47.

8. Иванцов О.М. Трубопроводные системы природного газа и нефти – капитальные сооружения, возобновляемые в период эксплуатации. Техническое предложение // Трубопроводный транспорт [теория и практика]. – 2014. – № 3-4(43-44) – С. 4-7.

9. Тарарычкин И.А., Нечаев Г.И. Оценка ожидаемых эксплуатационных показателей стареющих систем трубопроводного транспорта с различной сетевой структурой // Трубопроводный транспорт [теория и практика]. – 2013. – № 3(37) – С. 26-31.
10. Семин Е.Л., Чигиринов А.А. Капитальный ремонт линейной части магистральных трубопроводов в стесненных условиях // Трубопроводный транспорт [теория и практика]. – 2013. – № 1(35) – С. 22-24.
11. Некрасов В.О., Земенков Ю.Д. Перспективные методы повышения эксплуатационных свойств нефтяных резервуаров // Трубопроводный транспорт [теория и практика]. – 2012. – № 6(34). – С. 24-26.
12. Сварные конструкции. Механика разрушения и критерии работоспособности / Под ред. Б.Е. Патона – М.: Машиностроение. 1996. – 576 с.
13. Занковец П.В. Совершенствование технологических процессов и качества сварочно-монтажных работ в строительстве математическим моделированием условий объекта сварки и оптимизацией производственных факторов: Автореф… дис. канд. техн. наук. — Минск: Белорусский государственный научно-производственный концерн порошковой металлургии, 2000, - 20 с.
14. Занковец П.В. Степень влияния подготовки и сборки под сварку на качество сварных соединений технологических трубопроводов // Автоматическая сварка – 2011. – № 6 (698). – С. 48-53.
15. РД 25.160.10–КТН-015-15_ч.1 с изм.1. Магистральный трубопроводный транспорт нефти и нефтепродуктов. Сварка при строительстве и ремонте стальных вертикальных резервуаров. Часть 1. Технологии сварочно-монтажных работ (с изменением 1) – ПАО «Транснефть». – 2016. – 223 с.
16. РД 25.160.10–КТН-015-15_ч2 с изм.1. Технология ремонта магистральных нефтепроводов и нефтепродуктопроводов с давлением до 6,3 МПа. Сварка при строительстве и ремонте стальных вертикальных резервуаров. Часть 2.

Методы контроля качества сварных соединений (с изменением 1) – ПАО «Транснефть». – 2016. – 88 с.

17. РД 23.040.00–КТН-386-09. Магистральный трубопроводный транспорт нефти и нефтепродуктов. – ПАО «Транснефть». – 2009. – 221 с.

18. Бузорина Д.С. Расчет параметров режима многопроходной механизированной сварки в защитных газах для получения качественных сварных соединений // Сварка и Диагностика. – 2014. – № 3. – С. 13-17.

19. Технологические особенности выполнения различных слоев шва при автоматической сварке трубопроводов / Карасев М.В., Дорошенко Ф.Е., Казаков А.А., Любочко Д.А. // Сварка и Диагностика. – 2014. – № 6. – С. 45-49.

20. Анализ применения современных электродов отечественного и импортного производства при капитальном ремонте магистральных нефтепроводов / Завалинич Д.А., Стеклов О.И., Дзюба О.В. и др. // Сварочное Производство. – 2007. – № 4(869). – С. 32-39

21. Технологические комплекты источник + полуавтомат с микропроцессорным управлением для сварки неповоротных стыков трубопроводов / Милютин В. С., Ездаков Ю. Б., Сивоплясов А. Г. и др. // Сварочное Производство. – 2007. – № 9(874). – С. 22-29.

22. Сварочные технологии ремонта элементов трубопроводных систем теплоэнергетики. Ч. 1. Ремонт элементов трубопроводов I категории / Хромченко Ф.А. // Сварочное Производство. – 2008. – № 4. – С. 31-42.

23. Сварочные технологии ремонта элементов трубопроводных систем теплоэнергетики. Ч. 2. Ремонт сварных соединений трубопроводов II—IV категорий / Хромченко Ф. А. // Сварочное Производство. – 2008. – № 5. – С. 26-31.

24. Расчет параметров режима сварки при производстве труб большого диаметра / Шахматов М.В., Яковлев Д.С., Маковецкий А.Н., Шандер С.В. // Сварочное Производство. – 2016. – № 2. – С. 7-11.

25. Технология и оборудование контактной сварки: Учебник для машиностроительных вузов / Под общ. ред. Б.Д. Орлова. – 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Машиностроение, 1986. – 536 с.

26. Теория сварочных процессов (2-е издание): Учебник для вузов / Под редакцией В.М. Неровного – М.: Изд-во МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2016. – 704 с.

27. Гапченко М.Н., Футер И.Е. Пористость сварных швов и меры борьбы с ней. – Киев: Гостехиздат УССР, 1953. — 76 с.

28. Теория сварочных процессов: Учеб. для вузов по спец. «Оборудование и технология сварочн. пр-ва» / Под ред. В.В. Фролова. – М.: Высш. шк., 1988. – 559 с.

29.Сварка и свариваемые материалы. В 3-х т. Т. II. Технология и оборудование. / Под ред. В.М. Ямпольского. – М.: Изд-во МГТУ им. Н.Э. Баумана, 1996. – 574 с.

30. Сварка. Резка. Контроль: Справочник. В 2-х томах. Т.1 / Под общ. ред. Н.П. Алешина, Г.Г. Чернышова. – М.: Машиностроение, 2004. – 624 с.

31. Сварка. Резка. Контроль: Справочник. В 2-х томах. Т.2 / Под общ. ред. Н.П. Алешина, Г.Г. Чернышова. – М.: Машиностроение, 2004. – 480 с.

32. Образование пор в швах и меры по предотвращению пористости [Электронный ресурс]. URL: http://www.metallogroup.ru/metallurgicheskie-processy-pri-dugovoj-i-elektroshlakovoj-svarke/obrazovanie-por-v-shvax-i-mery-po-predotvrashheniyu-poristosti/ (дата обращения: 16.11.2016)

33. Образование пор и трещин при сварке [Электронный ресурс]. URL: http://metallicheckiy-portal.ru/articles/svarka/polyavtomat/obrazovanie_ por_i_treshin_pri_svarke (дата обращения: 16.11.2016)

34. Оськин И.Э., Гончаров Н.Г., Колесников О.И. Требования к сварочным материалам для строительства и ремонта нефтепроводов // Наука и технологии трубопроводного транспорта нефти и нефтепродуктов. –2011. – № 4. – С. 33-35.

35. Возможности и перспективы применения цифровой радиографии для контроля качества сварных соединений трубопроводов / Гиллер Г.А., Могильнер Л.Ю., Шейнкин М.З. и др. // Трубопроводный транспорт [теория и практика]. – 2008. – № 2(12). – С. 34-38.

36. Кононенко В.Я. Сварка в среде защитных газов плавящимся и неплавящимся электродом. – Киев.: ТОВ. «Ника-Принт», 2007. – 266 с.

37. Походня И.К. Металлургия дуговой сварки конструкционных сталей и сварочные материалы // Сварочное Производство. – 2009. – № 4. – С. 3-15.

38. Трещиностойкость металла труб нефтепроводов / А.Г. Гумеров, К.М. Ямалеев, Г.В. Журавлев, Ф.И. Вадиков. – М.: ООО "Недра-Бизнесцентр", 2001. – 231 с.

39. Мурзахметова У.А., Абдикаликова Б.К. Изучение структуры и свойств низколегированной стали 09Г2С с применение программного обеспечения STATISTICA 10 И DIGIMIZER // Вестник КазНТУ – 2014. – №4. – С.326-332.

40. Пенкин А.Г., Терентьев В.Ф., Маслов Л.Г. Оценка степени деградации механических свойств и остаточного ресурса работоспособности трубных сталей с использованием методов акустической эмиссии и кинетической твердости [Электронный ресурс]. URL: http://www.sds.ru/articles/ degradation/index.html (дата обращения: 01.12.2016).

41. Горицкий В.М. Диагностика металлов. – М.: Металлургиздат, 2004. – 408 с.

42. Защита нефтепромысловых трубопроводов от коррозии [Электронный ресурс]. URL: https://xreferat.com/76/4048-1-zashita-neftepromyslovyh-truboprovodov-ot-korrozii.html (дата обращения: 04.12.2016)

43. Илюхин В.Ю. Исследоваие влияния деформационного старения на коррозионную стойкость и склонность к водородному охрупчиванию трубных сталей различной категории прочности: Автореф… дис. канд. техн. наук. — Москва: РГУ им. И.М. Губкина, 2009, – 20 с.

44. Махненко В.И., Олейник О.И., Пальцевич А.П. Поведение водорода при ремонтной сварке магистральных трубопроводов под давлением // Автоматическая сварка – 2011. – № 9 (701). – С. 5-12.

45. Influence of hydrogen on local mechanical properties of pure Fe with different dislocation densities investigated by electrochemical nanoindentation / K. Tomatsu, T. Omura, Y. Nishiyama, Y. Todaka // ISIJ International. – 2016. – Т. 56, № 12. – С. 2298-2303.

46. Кузнецов А.М. Промышленная безопасность и техническое диагностирование: Сборник научных трудов / ОАО “Иркутск НИИхиммаш”. – Под редакцией А.М. Кузнецова, В.И. Лившица.— Иркутск: Издание ОГУП “Иркутская областная типография № 1”, 2001. — 629с.

47. Моделирование процессов зарождения и развития пор вязкого разрушения в сварных конструкциях / Е.А. Великоиваненко, Г.Ф. Розынка, А.С. Миленин, Н.И. Пивторак // Автоматическая сварка – 2013. – № 9 (725). – С. 26-31.

48. Потенциальная опасность развития дефектов сварных соединений трубопроводов сероводородсодержащих месторождений / В.М. Кушнаренко, Ю.А. Чирков, А.Е. Пятаев, Д.Н. Щепинов // Сварочное Производство. – 2013. – №9. – С. 9-13.

49. Ямалеев К.М., Пауль А.В. Изменение тонкой структуры в трубной стали 17ГС в процессе эксплуатации // Исследования в области повышения надежности и эффективности эксплуатации магистральных нефтепроводов. – Уфа: ВНИИСПТнефть, 1987. – С. 27-30.

50. Ямалеев К.М., Пауль А.В. Структурный механизм старения трубных сталей при эксплуатации нефтепроводов // Нефтяное хозяйство. – 1988. - № 11. – С. 61.

51. Ямалеев К.М., Молодцов Г.И. Старение металла труб нефтепроводов, обработанных энергией взрыва // Обеспечение надежности магистральных

нефтепроводов в условиях эксплуатации. – Уфа: ВНИИСПТнефть, 1986. – С. 56-61.

52. Ямалеев К.М. Старение металла труб в процессе эксплуатации нефтепроводов. – М.: Изд. ВНИИОЭНГ, 1990. – 64 с.

53. Иванова В.С., Горицкий В.М., Терентьев В.Ф. и др. Дислокационная структура и деформационное старение в процессе усталости ОЦК-металлов // Взаимодействие между дислокациями и атомами примесей и свойств металлов: Сб. науч. тр. – Тула, – 1974 . – С. 181-186.

54. Терентьев В.Ф. Процессы микро- и макроскопической деформации металлических материалов ниже предела выносливости // Металлы. – 2003 – № 5. – С. 73−80.

55. Лякишев Н.П., Кантор М.М., Воронин В.Н. Исследование структуры металла газопроводов после их длительной эксплуатации // Металлы. – 2005. – № 1. – С. 3−16.

56. Егоров Н. И. Определение оптимальных режимов термообработки сварочных кромок стальных трубопроводов при ремонте // Известия Волгоградского государственного технического университета. – 2011. – т. 5, № 5 (78). – С. 151–156.

57. Егоров Н. И. Методика измерения концентрации водорода в различных точках многослойного сварного шва // Известия ВолгГТУ. – 2010. – т. 4, № 4 (64). – С. 144–146.

58. Методические и практические аспекты определения содержания диффузионно-подвижного водорода в сварных соединениях конструкционных сталей / А.С. Боровской, Т.И. Титова, Н.А. Шульган и др. // Тр. VII междунар. науч.-техн. конф. «Низкотемпературные и пищевые технологии в XXI веке» / НИУ ИТМО – СПб., 2015. – С. 202-206.

59. Егоров Н. И. Исследование параметров процесса перехода остаточного водорода в диффузионный на стадии нагрева термического цикла сварки // Известия ВолгГТУ. – 2009. – № 11(59). – С. 148–150.

60. Розанов Д.С. Разработка методики расчета процесса перераспределения и десорбции диффузионного водорода в многослойных сварных соединениях низколегированных сталей: Автореф… дис. канд. техн. наук. – Москва: МГТУ им. Баумана, 2011. – 20 с.
61. Чуканов А. Н., Яковенко А. А. Водородная деградация и повреждаемость малоуглеродистых сталей. // Конденсированные среды и межфазные границы. – 2012. – т. 14, № 1. – С. 100—103.
62. Походня И. К., Игнатенко А. В., Пальцевич А. П., Синюк В.С. Индуцированные водородом холодные трещины в сварных соединениях высокопрочных низколегированных сталей (обзор) // Автомат. сварка. — 2013. — № 5. —С. 3–14.
63. Походня И. К., Швачко В. И., Портнов О. М. Математическое моделирование абсорбции газов металлами в процессе сварки // Автомат. сварка. — 2000. — № 7. — С. 13–17.
64. Походня И. К. Математическое моделирование процессов взаимодействия металла с газами при дуговой сварке // Там же. — 2003. — № 2. — С. 3–10.
65. Походня И. К., Портнов О. М. Математическое моделирование абсорбции газов каплей электродного металла //Там же. — 2003. — № 6. — С. 5–8.
66. Pokhodnya I. K., Portnov O. M., Shvachko V. I. Computer modeling of hydrogen absorption by electrode metal drop under its intensive evaporation // Proc. of the 6th Seminar on the numeric analysis of weldability, Graz, 1–30 Oct., 2001. — Graz: TU of Graz, 2001. — P. 895–902.
67. Походня И. К., Швачко В. И., Уткин С. В. Расчетная оценка поведения водорода в дуговом разряде // Автомат. сварка. — 1998. — № 9. — С. 4–7.
68. Походня И. К., Цыбулько И. И., Орлов Л. Н. Влияние состава шлака на содержание водорода в жидком металле при сварке в CO2 // Там же. — 1993. — № 11. — С. 8–14.

69. Tsibulko I. I. Calculation of thermodynamic equilibrium in metallurgical system gas–slag–metal // Proc. of the 2nd Intern. seminar on the numeric analysis of weldability, Graz-Segau, 10–12 Sept, 1993. — Graz: TU of Graz, 1993. — 6 p.

70. Масс-спектрометрические исследования газообразных фторидов, выделяющихся при дуговой сварке / И. К. Походня, В. И. Швачко, В. Г. Устинов, С. А. Супрун // Автомат. сварка. — 1972. — № 6. — С. 10–12.

71. Походня И. К., Швачко В. И. Образование фтористого водорода в дуговом разряде // Там же. — 1981. — № 2. — С. 11–13.

72. Влияние способов отбора проб металла шва на определение содержания в нем диффузионно-подвижного водорода / И. К. Походня, А. П. Пальцевич, И. Р. Явдощин // Там же. — 1986. — № 1. — С. 24–28.

73. Влияние режимов сварки на содержание водорода в швах, выполненных электродами с покрытием основного вида / И. К. Походня, А. П. Пальцевич, И. Р. Явдощин // Там же. — 1988. — № 3. — С. 19–22.

74. Пальцевич А. П. Хроматографический способ определения содержания водорода в компонентах электродных покрытий // Там же. — 1999. — № 6. — С. 46–48.

75. Походня И. К., Пальцевич А. П. Исследование потенциального содержания водорода // Сб. тез. стендовых докл. Междунар. конф. «Современные проблемы сварки и ресурса конструкций», Киев, 24–27 ноября 2003 г. —: Киев: ИЭС им. Е. О. Патона, 2003. — С. 67.

76. Панасюк В. В. Механика квазихрупкого разрушения материалов. — Киев: Наук. думка, 1991. — 416 с.

77. Пальцевич А. П. Разработка методов снижения содержания водорода в сварных швах при создании новых покрытых электродов и порошковых проволок основного вида: Автореф. дис. … канд. техн. наук. — Киев, 1988. — 16 с.

78. Кинетика диффузионного перераспределения водорода между металлом шва и основным металлом при дуговой сварке / И. К Походня, Л. И.

Демченко, А. П. Пальцевич, В. Г. Устинов // Автомат. сварка. — 1976. — № 8. — С. 1–5.

79. Походня И. К., Демченко В. Ф., Демченко Л. И. Математическое моделирование поведения газов в сварных швах. — Киев: Наук. думка, 1979. — 54 с.

80. Походня И. К., Павлык В. А., Швачко В. И. Влияние термообработки и деформации на диффузию водорода и водородопроницаемость стали типа 10ХН3ДМ: Металлургия сварки и сварочные материалы. — С.-Пб: Изд-во С.-Петербург. техн. ун-та, 1993. — С. 158–160.

81. Створення матеріалів для зварювання технологічного обладнання гірничо-металургійного та паливно-енергетичного комплексів. — Розд. 1: Дослідження методами експериментального та обчислювального моделювання поведінки водню в металі шва підвищеної міцності в умовах термодеформаційного циклу зварювання (Заключний звіт по темі 10/028) / Ін-т електрозварювання ім. Є. О. Патона НАНУ). — № 0107U0022787. — К., 2011. — 121 с.

82. Воскобойников В.Г., Кудрин В.А., Якушев А.М. Общая металлургия: учебник для вузов. 6-изд., перераб. и доп. – М.: ИКЦ «Академкнига», 2005. – 768 с.

83. Бигеев А.М., Бигеев В.А. Металлургия стали. Теория и технология плавки стали: учебник для вузов. 3-изд., перераб. – Магнитогорск: МГТУ, 2000. - 544 с.

84. Кудрин В. А. Теория и технология производства стали: учеб. для вузов. – М.: «Мир», 2003. – 528с.

85. Мирзаев Д.А., Мирзоев А.А., Ракитин М.С. Влияние легирования на термодинамические характеристики водорода в ОЦК-железе // Вестник ЮУрГУ, Серия «Металлургия». – 2016. – т. 16, №4. – С. 40-53.

86. Константы взаимодействия газов с металлами: Справочник / Под ред. Б.А. Колачева, Ю.В. Левинского. – М.: Металлургия, 1987.

87. Гельд П.В., Рябов Р.А. Водород в металлах и сплавах: Монография. М.: Металлургия, 1974. 272 с.
88. Sakamoto Y., Mantani T.Y. Effect of quenching and tempering on diffusion of hydrogen in carbon steel // Trans. Jap. Inst. Met. 1976. Vol. 17. P. 743 – 748.
89. Бородулин Г.М, Мошкевич Е.И. Нержавеющая сталь. – М.: "Металлургия", 1973. – 319 с.
90. Явойский А. В., Харлашин П.С., Чаудри Т.М. Научные основы современных сталеплавильных процессов. – Мариуполь, 2003. – 276 с.
91. Пономарева А. А., Лазарсон Э. В. Исследование влияния легирующих элементов на образование пор при сварке низколегированных сталей в защитных газах // Автомат. сварка. — 2011. — № 1. — С. 68–79.
92. Рыбаков А. А., Филипчук Т. Н., Демченко Ю. В. Оптимизация химического состава и структуры металла ремонтных швов при исправлении дефектов в сварных соединениях труб с применением многослойной сварки // Автомат. сварка. — 2013. — № 12. — С. 24–30.