

**С.Г. ЖЕЛАВСКИЙ**, канд. техн. наук, ООО НПФ «НТБ», г. Харьков,  
**В.В. ШТЕФАН**, канд. техн. наук, доц., НТУ «ХПИ», г. Харьков

## **ДАТЧИК ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ КОЛИЧЕСТВА ДИФфуЗИОННО-ПОДВИЖНОГО ВОДОРОДА В МЕТАЛЛЕ**

В роботі для оцінки проникності водню через метали обладнання нафтогазовій та хімічній промисловості запропоновано конструкцію удосконаленого електрохімічного датчика, що забезпечує збільшення точності вимірювань та зменшення витрат дорогоцінних металів та агресивних речовин. Аналіз наведених даних волюмометрії, електрохімічного дифузійного методу водопроникності та розробленого датчику свідчать про високу достовірність визначення кількості дифузійно-рухливого водню.

В работе для оценки проникновения водорода через металлы нефтегазовой и химической промышленности предложена конструкция усовершенствованного электрохимического датчика, который обеспечивает увеличение точности измерений и уменьшение затрат дорогостоящих металлов и агрессивных веществ. Анализ приведенных данных волюмометрии, электрохимического диффузионного метода водопроницаемости и разработанного датчика свидетельствует о высокой достоверности определения количества диффузионно-подвижного водорода.

In this paper construction of improved electrochemical sensor for the assess of penetration of hydrogen through the metals of oil-gas and chemical industries was proposed, wich provides with increasing of measurement accuracy and reducing costs of expensive metals and corrosive substances. Analysis of the data volyumometrii, electrochemical diffusion method and the permeability of the developed sensor shows a high reliability of determining the number of difuzionno-mobile hydrogen.

В настоящее время для оценки проникновения водорода через металлы используют двойные ячейки с тонкостенной металлической мембраной [1].

Атомарный водород генерируется на входной стороне мембраны за счет ее свободной коррозии или катодной поляризации.

Продиффундировавший через мембрану атомарный водород электрохимически окисляется на выходной стороне мембраны за счет анодной поляризации от потенциостата.

По величине анодного тока рассчитывают поток водорода, исходя из того, что плотности тока ионизации, равной  $1 \text{ мкА/см}^2$ , согласно закону Фарадея, соответствует поток через металл диффузионно-подвижного водорода (ДПВ), равный  $1,16 \cdot 10^{-7} \text{ см}^3/\text{см}^2 \cdot \text{с}$

$$P_H = 1,16 \cdot 10^{-7} \frac{I}{S},$$

где  $P_H$  – поток ДПВ,  $\text{см}^3/\text{см}^2 \cdot \text{с}$ ;  $I$  – ток ионизации водорода, регистрируемый устройством,  $\text{мкА}$ ;  $S$  – площадь, контролируемая устройством,  $\text{см}^2$ .

Данное устройство требует использования сложных и дорогостоящих потенциалзадающих и контрольно-измерительных приборов, а сами испытания проводятся в лабораторных условиях с использованием искусственных агрессивных сред. Экстраполяция данных, полученных в таких условиях, на эксплуатационные среды и условия представляется некорректной. К тому же это устройство не применимо для продолжительного во времени процесса установления стационарного потока водорода, который может наблюдаться для толстостенных металлических мембран (например, для углеродистых сталей – более 1 – 2 мм) либо слабоагрессивных сред. Данное ограничение обусловлено максимально допустимым временем непрерывной работы потенциалзадающих приборов.

Компания Metal Samples, входящая в корпорацию Alabama Specialty Products, Inc. (ASPI), разработала систему мониторинга водородной проницаемости MS3112 [2], состоящую из портативного прибора MS3112 и электрохимического датчика HYY00330100. Прибор MS3112 представляет собой потенциостат с регистрирующим устройством, позволяющим обрабатывать сигналы от 12 датчиков. Датчик выполнен в виде трехэлектродной электрохимической ячейки с палладиевой мембраной. Вспомогательный электрод и электрод сравнения изготовлены из сплава Hastelloy В, электролитом является 96 %-ная серная кислота. Основным недостатком данной системы мониторинга водородной проницаемости MS3112 является высокая стоимость, как самого прибора, так и электрохимического датчика, содержащего палладиевую мембрану. К недостаткам можно отнести и использование в датчике сильноагрессивного электролита.

Наиболее близким аналогом разработанному нами датчику является электрохимический датчик диффузионно-подвижного водорода (ДПВ) в металле [3], реализующий потенциостатический способ контроля водородопроницаемости металлов. Устройство представляет собой диэлектрический корпус, заполненный электролитом, включающий вспомогательный потенциалзадающий металлоксидный электрод и проницаемую по отношению к ато-

марному водороду металлическую мембрану. Металлическая мембрана изготавливается из палладия или углеродистой стали, покрытой со стороны камеры слоем палладия. Мембрана и вспомогательный электрод электрически закорочены через шунт, что позволяет контролировать ток ионизации ДПВ по падению напряжения на шунте. Для устранения неплотности прилегания мембраны датчика к контролируемому объекту рекомендовано использовать силиконовую вакуумную смазку. Общим существенным различием известного и разработанного нами датчиком является промежуточная металлическая мембрана, на выходе из которой регистрируется поток проникающего ДПВ.

При работе известного датчика [3] ДПВ на пути движения атомарного водорода металлической мембраной создается дополнительный барьер, что снижает точность и достоверность измерений. Кроме того, использование силиконовой вакуумной смазки также снижает надежность результатов измерений. К числу недостатков относится наличие в металлической мембране неконтролируемого количества дефектов кристаллической структуры, способных к связыванию ДПВ в газообразном виде. Кроме того, в случае использования в конструкции датчика стальной палладирированной мембраны толщиной 1 мм увеличивается время установления стационарного потока водорода до двух дней и, как следствие, увеличивается длительность мониторинга.

В связи с чем, нами была поставлена задача совершенствования устройства для определения ДПВ в металле, в котором путем модификации конструкции обеспечивается повышение точности и достоверности измерения выходного сигнала устройства.

Поставленная задача решается тем, что, в отличие от известного устройства-прототипа, содержащего палладиевую или палладирированную мембрану, создающую дополнительный барьер на пути потока ДПВ, – в нашем датчике поток водорода измеряют непосредственно на контролируемой стальной поверхности.

Предложенная нами конструкция позволила уменьшить время, необходимое для преодоления ДПВ всего пути от момента его сорбции на рабочей поверхности контролируемого объекта до момента его электрохимического окисления в устройстве для определения количества ДПВ в металле. При этом уменьшается стоимость устройства за счет использования в конструкции благородных электродных материалов, что позитивно скажется на его экономичности.

Предлагаемый датчик (рисунок) может найти широкое применение для контроля оборудования нефтегазовой и химической промышленности, так как при мониторинге ДПВ в условиях эксплуатации используются серийно выпускаемые промышленностью приборы. Суть предложенного нами решения поясняется чертежом, на котором изображена схема устройства для определения количества ДПВ в металле.

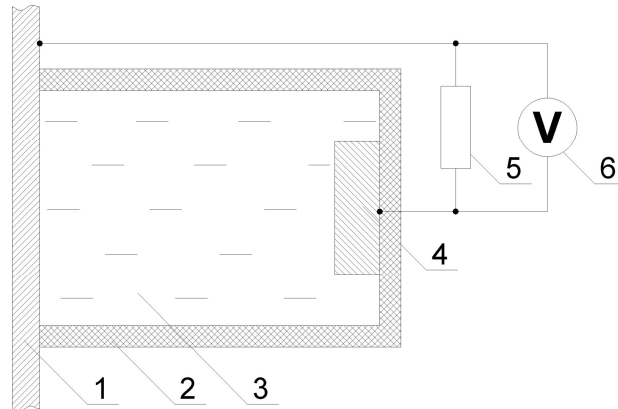


Рисунок – Датчик для определения количества ДПВ в металле

Контролируемая металлическая поверхность (1) образует с устройством, включающим диэлектрический корпус (2), герметический отсек, заполненный электролитом (3). Вспомогательный электрод (4) через постоянное электрическое сопротивление (5) соединен с контролируемым объектом (1) для создания короткозамкнутой электрохимической системы. Протекающий в электрической цепи ток контролируется по падению напряжения на сопротивлении (5) при помощи высокоомного вольтметра (6).

Устройство работает следующим образом.

На поверхности исследуемого объекта (1) герметично закрепляют неэлектропроводный корпус (2) с вспомогательным электродом (4), заполняют его электролитом (3) и с помощью вольтметра (6) регистрируют хронограмму падения напряжения на электрическом сопротивлении (5) до стабилизации его значений.

С использованием вспомогательного электрода (4) на металлической поверхности (1) в контакте с электролитом (3) поддерживается потенциал, необходимый для ионизации водорода, прориффундировавшего через стенку контролируемого объекта. При ионизации атомарного водорода в цепи контролируемая поверхность – электрод (1-5-4) возникает ток, являющийся количественной мерой потока ДПВ, проходящего через металл.

Для измерения тока ионизации ДПВ в состав электрической цепи вводят постоянное электрическое сопротивление (5), используя в качестве выходного сигнала падение напряжения, что исключает из измерительной цепи микроамперметр и позволяет собрать систему мониторинга ДПВ на базе одного вольтметра и  $n$ -го количества датчиков. Использование сопротивления (5) также повышает точность измерения тока ионизации, так при использовании сопротивления 1 кОм падению напряжения 1 мВ соответствует ток ионизации водорода 1 мкА. По установившемуся во времени значению напряжения можно судить о стационарности потока ДПВ, проникающего через стальную поверхность контролируемого оборудования.

Достоверность данных, полученных с использованием предлагаемого устройства, установлена на основании сопоставительного анализа с результатами независимых испытаний, выполненных волюмометрией (измерение объема протиффундировавшего через металл водорода) и электрохимическим диффузионным методом водородопроницаемости (ЭДМВ) [1]. Измерения потока водорода, проникающего через металл, были проведены на пластинах из стали Ст20 толщиной 1 мм при их свободной коррозии в 2,5 М растворе серной кислоты. Сопоставление данных, полученных с использованием заявляемого устройства, волюмометрических измерений и метода ЭДМВ, приведено в таблице.

Таблица

Сопоставление результатов измерения потока ДПВ

Метод измерения	Предложенный датчик	Волюмометрия	ЭДМВ
Ток ионизации ДПВ $j$ , мкА/см <sup>2</sup>	$2,24 \pm 0,11$	$2,23 \pm 0,25$	$2,27 \pm 0,12$
Поток ДПВ $P_H 10^7$ , см <sup>3</sup> /см <sup>2</sup> ·с	$2,60 \pm 0,13$	$2,59 \pm 0,29$	$2,63 \pm 0,14$

Хорошая корреляция результатов, полученных с использованием различных методов определения количества ДПВ в металле, свидетельствует о достоверности результатов, полученных с использованием разработанного нами датчика ДПВ.

**Список литературы:** 1. *Devanathan M.A.V.* The adsorption and diffusion of electrolytic hydrogen in palladium / *M.A.V. Devanathan, Z. Stachurski* // Proc. Roy. Soc. – 1962. – Vol. A270, № 1340. – P.90–102. 2. Metal Samples. Corrosion Monitoring Systems catalog; CD catalog; Web page: [www.alspi.com](http://www.alspi.com). 3. *Meron M.* // Metal Progress. – 1981. – July. – P. 52 – 56.

Поступила в редколлегию 15.05.10