

金属设备中原子氢浓度的原位无损检测技术的研究

余 刚 张学元 闫一功* 杜 鹏** 苏俊华 杜元龙

(沈阳工业大学理学院应用化学教研室, 沈阳 110023)

摘 要 研制了一种检测渗透到金属设备中的原子氢浓度的探测器,该探测器的渗氢电流测量范围为 $0\sim 400\sim 4\ 000\mu\text{A}$ 。在 $400\mu\text{A}$,仪器自动切换量程。在 $400\mu\text{A}$ 以下的量程段,仪器的分辨力为 $0.1\mu\text{A}$ 。渗氢电流信号的测量精度为 $\pm 1\%$ 。传感器的背景电流 $<0.6\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ 。探测器安放在离传感器400m以内的距离进行测量,其测量信号的强度无衰减。

主题词 原子氢 浓度测量 反应器 传感器

STUDY ON IN-SITU NONDESTRUCTIVE DETECTION OF CONCENTRATION OF ATOMIC HYDROGEN IN THE WALL OF METALLIC EQUIPMENT

Yu Gang Zhang Xueyuan Yan Yigong* Du Peng** Su Junhua Du Yuanlong

(Sciences Institute, Shenyang Polytechnic University)

Abstract A probe for detecting the concentration of atomic hydrogen permeated into the wall of metallic equipment has been developed. The measuring range of the probe is $0\sim 400\sim 4\ 000\mu\text{A}$. The probe changes its scales automatically at $400\mu\text{A}$. Below $400\mu\text{A}$, the resolution of the probe is $0.1\mu\text{A}$. The measuring accuracy of current signal is $\pm 1\%$. The base current density is less than $0.6\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$. The amplitude of current signal will not attenuate if the probe is placed in the central control room within 400m from the sensor.

Keywords Atomic hydrogen Concentration detection Reactor Sensor

金属材料在使用过程中与含氢的介质接触或因电化学反应过程而吸收氢。环境中的氢在金属表面上的物理吸附、化学吸附,氢分子分解成氢原子,然后溶入金属中并向内部扩散,使金属设备产生氢损伤^[1]。有效地检测金属设备中由氢引起氢致裂开(HIC)的危险性,在实际工况条件下评价和判断这种危险性,发展智能化原位无损探测技术,具有很大的实际意义。

本文报道了一种原位无损检测加氢反应器器壁中原子氢浓度的智能化探测器。它为及早发现和消除氢致裂开引起的事故隐患、调整和控制加氢反应器的工艺参数提供了重要的科学技术依据。

1 探测器的工作原理、系统设计与结构

1.1 工作原理

* 吉林工学院

** 中国科学院沈阳自动化研究所

在高温高压的氢环境下运行的加氢设备,由于分子氢会离解成原子氢并吸附在钢壁的内表面上。这样,在钢的内表面和器壁的外表面之间就产生了原子氢的浓度梯度,在该浓度梯度推动下,原子氢会渗入到器壁内部。

随着原子氢在金属晶格中浓度的增大,其韧性降低,脆性增加。当原子氢在钢中的浓度和所受的张应力超过它们的临界值时,将会产生早期裂纹,其进一步扩展将引起钢的滞后断裂。

加氢反应器通常由两层或三层钢体结构组成,例如内部为厚约3.5mm的347不锈钢堆焊内层和厚3.5mm的309不锈钢过渡层,外层为厚度在90~250mm的2.25Cr-1Mo抗氢钢壳体,即反应器器壁结构可用 $|\text{}^0\text{TP347}|^1|\text{}^1\text{TP309}|^2|\text{}^2.25\text{Cr-1Mo}|^3$ 的形式。对于稳态扩散,各扩散界面在单位时间和单位面积内的氢扩散通量 J_i 是相等的,但由于不同扩散层的材质不同,其扩散系数 D_i 值不同,氢在不同钢中的扩散速率就不同。由菲克第一定律可得加氢反应

器内表面(0), 309 和 347 堆焊层之间界面(1), 309 堆焊层和 2. 25Cr-1Mo 之间界面(2), 及传感器钎箔与电解质溶液之间的界面(3)的氢扩散通量为

$$J_1 = - \frac{D_1(c_1 - c_0)}{L_1} \quad (1)$$

$$J_2 = - \frac{D_2(c_2 - c_1)}{L_2} \quad (2)$$

$$J_3 = - \frac{D_3(c_3 - c_2)}{L_3} \quad (3)$$

$$J_1 = J_2 = J_3 = \frac{i_{\max}}{nF} \quad (4)$$

式中 F ——法拉第常数

D_1, D_2, D_3 ——347, 309 和 2. 25Cr-1Mo 不锈钢中氢的扩散系数

L_1, L_2, L_3 ——347, 309 不锈钢和 2. 25Cr-1Mo 钢的厚度

J_1, J_2, J_3 ——分别在反应器内表面, 347 和 309 不锈钢之间界面及 309 不锈钢与 2. 25Cr-1Mo 抗氢钢之间界面的氢的扩散通量

c_0, c_1, c_2 ——在反应器内表面, 347 和 309 不锈钢界面及 309 不锈钢与 2. 25Cr-1Mo 抗氢钢的界面上原子氢的物质的量浓度

c_3 ——传感器钎合金箔与氢氧化钾溶液之间的界面氢的物质的量浓度

i_{\max} ——氢扩散达到稳态时的氢渗透电流密度

n ——原子氢氧化时转移的电子数

$n=1$

将式(4)代入式(1)~(3)得

$$i_{\max} = - \frac{FD_1(c_1 - c_0)}{L_1} \quad (5)$$

$$c_0 = i_{\max} \cdot \frac{L_1}{FD_1} + c_1$$

$$i_{\max} = - \frac{FD_2(c_2 - c_1)}{L_2} \quad (6)$$

$$c_1 = i_{\max} \cdot \frac{L_2}{FD_2} + c_2$$

$$i_{\max} = - \frac{FD_3(c_3 - c_2)}{L_3} \quad (7)$$

$$c_2 = i_{\max} \cdot \frac{L_3}{FD_3}$$

上述式(5)~(7)中, $c_3=0$ (因扩散到集氢面上的氢原子立即被氧化成氢离子), 只有 c_0, c_1, c_2 是未知数, 故方程组有定解。若电流密度 i_{\max} , 扩散系数 D 、钢板厚度 L 的单位分别为 $A \cdot cm^{-2}$, $cm^2 \cdot s^{-1}$, cm , 则以上求得的氢原子物质的量浓度的单位为

$mol \cdot cm^{-3}$ 。

如果在器壁的外面用一传感器测量 i_{\max} , 可以由式(5)~(7)计算出原子氢在各界面上的物质的量浓度。上述测量和计算可通过设计的外置式电化学传感器、微机系统和相应的辅助设备来实现。传感器与反应器的外壁之间的密封需要使用我们研制的专用固定架、金属填料和密封胶。

1.2 系统结构

探测仪的硬件结构主要由信号传感器、参数设置/功能选择/输入操作指令的 16 位键盘、数据采集、存储和处理的单片微机、测量结果动态跟踪显示的 LCD 屏及超微型打印机等部分组成(图 1)。

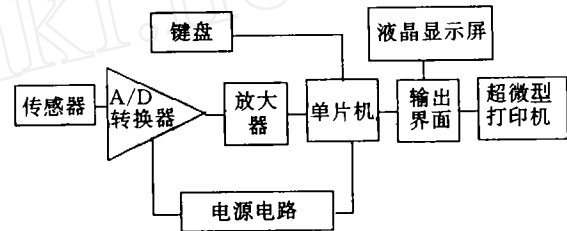
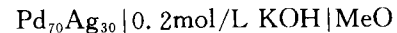


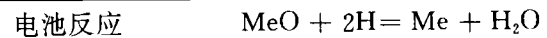
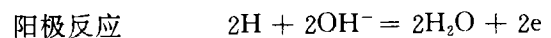
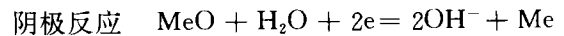
图1 探测仪系统示意图

1.2.1 外置式电化学传感器

根据杜元龙等人的发明专利^[2]和加氢反应器的运行特点, 设计了以钎银合金箔作为氧化原子氢的阳极, 以金属氧化物粉末(MeO)^[3]电极作为阴极的一种燃料电池型电化学传感器。



传感器的工作原理如下:



利用零阻电流表测量传感器的短路稳定氢渗透电流密度值 i_{\max} , 按式(5)~(7)计算反应器器壁中原子氢的浓度。为了使传感器适用于加氢反应器的高温工况环境的需要, 传感器制成如图 2 的形状。

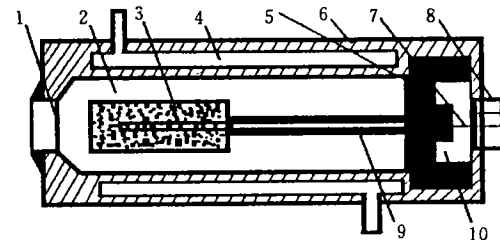


图2 电化学传感器示意图

1. 钎银合金箔
2. KOH 电解液
3. 阴极
4. 冷却水空腔
5. 聚四氟乙烯密封塞
6. 0Cr18Ni9Ti 外壳
7. 导线
8. 信号插座
9. 空腔
10. 镍导杆

1.2.2 单片微机系统

单片微机系统具有数据采集、存储、处理、结果评价判断和控制输出等功能。在测量值超过 $400\mu\text{A}$ 时,系统自动进行高低量程转换。

1.2.3 键盘

16 位的键盘用以控制参数设置、功能选择和操作命令。通过键盘,可以输入反应器的结构(单层或双层或三层的厚度)、反应器的运行温度、传感器的等效面积和要求给出原子氢浓度的反应器壁的剖面位置等,测量结果可通过选择键由 LCD 屏动态跟踪显示或打印机上自动制表打印输出。

1.2.4 液晶显示屏

通过 EDM-1602 LCD 屏,显示参数设置、功能选择和测量结果。

1.2.5 超微型打印机

最终的检测结果可以由键盘输入命令,通过 TP μ P-40A 超微型打印机自动制表打印输出。

2 实验结果与讨论

2.1 传感器的背景电流

用 501 型超级恒温器控制传感器的循环冷却水温。用 350A 腐蚀测量系统(EGeG, PARC)测量传感器在不同温度下的背景电流值。测量结果如图 3 所示。由图 3 可知,循环冷却水温在 $5\sim 40^\circ\text{C}$ (相当于南方冬夏两季自来水的温度)之间变化时,传感器的背景电流随循环冷却水温的波动变化不大。

传感器的背景电流 $< 0.6\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ 。这个背景电流密度值相当于在 425°C 下测量 10cm 厚的 2.25Cr-1Mo 钢板时,其内表面为 $0.0696\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ 的原子氢浓度误差。传感器背景电流的影响还可以通过键盘输入扣除。因此,传感器背景电流不会影响测量结果。

2.2 信号输入和输出的对应关系

试验在 25°C 的恒定温度下进行。在 $0.2\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{KOH}+1\%$ (质量分数浓度) Na_2S 电解液中,用 08F 钢(厚度 0.4mm)作为渗氢试片,在 1.5A 的恒流条件下电解充氢。传感器与试片之间由传感器的前缘提供线密封并用 750-40 型高温密封胶提供周

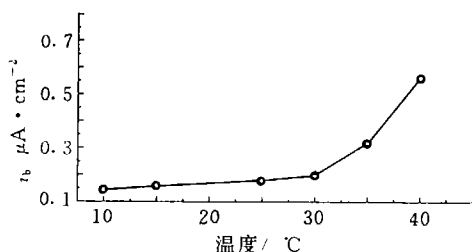


图 3 温度对传感器背景电流的影响

围的补充密封。测量在探测器与传感器之间串联高精度的电流表(KEITHLEY 195 SYSTEM DMM)中的电流值读数 i_2 作为探测器的信号输入值,探测器自身的电流读数称为输出值 i_1 。其检测结果见图 4。实验结果表明电流信号的输入和输出只有约 $1\sim 2\mu\text{A}$ 差值,这相当于在 425°C 时 10cm 厚的 2.25Cr-1Mo 钢板内表面 $0.116\sim 0.232\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ 的原子氢浓度的误差值。

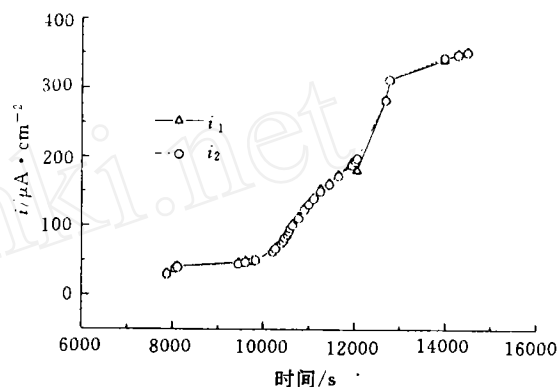


图 1 探测器的信号输入和输出的氢渗透电流曲线对比

2.3 探测器的测量精确度

用探测器的输入和输出电流值的相对误差 γ 来表示探测器的测量精确度,即

$$\gamma = \frac{i_1 - i_2}{i_2} \times 100\% \quad (8)$$

式中 i_1 ——探测器的信号输出值

i_2 ——探测器的信号输入值

由图 4 得到的实验结果分析发现,氢渗透电流 $< 100\mu\text{A}$ 时,其相对误差在 $\pm 1\%$ 范围内。氢渗透电流 $> 100\mu\text{A}$ 时,相对误差在 $\pm 0.5\%$ 范围内。

在加氢反应器的工作条件下(温度为 $360\sim 427^\circ\text{C}$,压力为 $7.1\sim 14.1\text{MPa}$),氢在 2.25Cr-1Mo 钢中的溶解度为 $2\sim 6\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ 。

当钢的强度极限为 686MPa 时,钢中氢的安全含量^[4]为 $c(\text{H}) = 8.5\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1} = 8.5 \times 10^{-6}$,其氧化电流密度为

$$i_{\max} = \frac{FDdc(\text{H})}{M_G(\text{H})L} = 78.7\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2} \quad (9)$$

式中 $c(\text{H})$ ——原子氢的质量分数浓度

d ——金属的密度

$M_G(\text{H})$ ——原子氢的摩尔质量

当钢强度极限为 $686\sim 765\text{MPa}$ ^[4]时,钢中氢的安全含量为 $c(\text{H}) = 4.3\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1} = 4.3 \times 10^{-6}$,其氧化电流密度为

$$i_{\max} = \frac{FDdc(H)}{M_G(H)L} = 39.8\mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2} \quad (10)$$

因此,探测仪基础渗氢电流信号的绝对误差在 $1 \sim 2\mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$, 相对误差在 $\pm 1\%$ 之内, 已足够满足工程检测的需要。

2.4 信号传输距离的影响

用规格为 0.5mm, 长度为 2.5, 8.7 和 100m 的三芯屏蔽线和使用模拟 400m 长导线传输传感器的电流信号和标准电流信号的试验结果见附表。三种长度的信号线和模拟 400m 导线(电阻约 20 Ω)传输信号的结果对比表明, 不同长度的信号线传输的电流信号结果都无变化。这表明采用 400m 长的 0.5mm 的屏蔽线, 在 400m 范围内不使用传输信号装置, 直接传输电流信号其强度无衰减。因此, 将传感器固定在加氢反应器器壁上, 而探测仪安放在离反应器约 400m 的中央控制室里进行检测是可行的。

附表 电流信号传输试验结果

信号线长度 m	电阻值 Ω	传感器电流/ μA			标准电流信号/ μA		
		1	2	3	1	2	3
2.5	0.24	2.85	93~94	91~92	19.4	30	192
8.7	0.5	2.85	93~94	91~92	19.4	30	192
100	5	2.85	92~94	91~92	19.4	30	192
模拟 400	20	2.85	92~94	91~92	19.4	30	192

2.5 探测仪的主要技术指标

根据探测仪的系统设计和性能测试, 确定技术指标如下:

(1) 传感器的活性面积约 1cm^2 , 在常温下背景电流密度 $< 0.6\mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$, 钽窗对氢渗透的响应时间约为 30s, 达到最大渗氢电流需要的时间约 200s。

(2) 探测仪的测量范围为 $0 \sim 400\mu\text{A}$ 和 $400 \sim 4\,000\mu\text{A}$ 的两个量程段, 在 $400\mu\text{A}$ 处可以自动转换量程。

(3) 分辨力在 $0 \sim 400\mu\text{A}$ 档段为 $0.1\mu\text{A}$, 在 $400 \sim 4\,000\mu\text{A}$ 档段为 $1\mu\text{A}$ 。

(4) 输入阻抗 $< 0.3\Omega$ 。

(5) 电流信号的测量精度是信号输入和输出的相对误差在 $\pm 1\%$ 范围内。

(6) 探头直接接触反应器壁的温度范围为 $310 \sim 425^\circ\text{C}$ (探头冷却水温 $0 \sim 40^\circ\text{C}$)。仪器箱在低于 40°C 的环境中使用。

(7) 采样时间间隔为 $n \times 50\text{ms}$ (n 为 $1 \sim 99$ 之间的整数)。

(8) 电源为 220V 50Hz 交流电或内置蓄电池 5V 直流电源。

在控制面板上还设有电源指示, 交直流及充放电电源开关、信号输入插头和复位键。

3 结 论

(1) 研制的原子氢浓度探测仪是为加氢反应器器壁中氢渗透测量而设计的, 传感器为燃料电池型电池, 背景电流 $< 0.6\mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。

(2) 探测仪测量渗氢电流信号的精确度在 $\pm 1\%$ 范围之内, 该精度能满足工程上的测量要求。

(3) 信号传输距离的实验表明, 采用 0.5mm 的屏蔽线在 400m 内直接传输氢渗透电流信号的强度无衰减。因此, 探测仪可安放在离加氢反应器 400m 以内的中央控制室里。

(4) 研制的探测仪的量程为 $0 \sim 400 \sim 4\,000\mu\text{A}$, 在 $400\mu\text{A}$ 以下的量程段的分辨力为 $0.1\mu\text{A}$ 。探测仪的主要技术指标满足实际要求。它为石化加氢反应器器壁中氢渗透的监测提供了一个智能化技术。

参 考 文 献

- 褚武扬. 氢损伤与滞后断裂. 北京: 冶金工业出版社, 1988. 1-20
- 中国发明专利: 95111971.0, 1995
- 张学元, 杜元龙. 化学传感器, 1996, 16(2): 125
- 化学工业部化工机械研究院主编. 腐蚀与防护手册—化学工业设备中的腐蚀与防护. 北京: 化学工业出版社, 1991. 318

收稿日期: 1998-12-12

欢迎订阅《钢铁研究》

《钢铁研究》是由武汉钢铁(集团)公司主办的面向国内外公开发行的专业技术性刊物(双月刊, 大 16 开, 刊号: ISSN 1001-1447 CN42-1127/TF 27 元/年)。发表有关钢铁研究论文、技术报告、试验总结、基础理论、试验研究方法、综述与评介为主, 适当报

道科研动向和国外钢铁技术信息等, 已被《中国冶金文摘》、《中国金属文献数据库》、《中国科技论文统计源》作为核心期刊重点收录。欢迎订阅, 敬请赐稿。订阅与投稿请联系: 武汉市青山红钢城十街 武钢技术中心科技信息所《钢铁研究》编辑部 邮编: 430080。