



Diagnostics, Resource and Mechanics of materials and structures





Editor-in-Chief: Eduard S. Gorkunov, RAS Academician (Russia) Deputy Editors-in-Chief: Sergey V. Smirnov, Sergey V. Gladkovsky

Editorial Council

Chairman: Eduard S. Gorkunov, RAS Academician (Russia)

Anatoly A. Burenin (Russia) Robert V. Goldshtein (Russia) Irina G. Goryacheva (Russia) Janez Grum (Slovenia) Mikhail P. Lebedev (Russia) Leopold I. Leontiev (Russia) Evgeny V. Lomakin (Russia) Valery P. Matveenko (Russia) Nikolay A. Makhutov (Russia) Mitko M. Mihovski (Bulgaria) Nikita F. Morozov (Russia) Vladimir V. Moskvichev (Russia) Sergey V. Panin (Russia) Sergey G. Psakhye (Russia) Vasily M. Fomin (Russia) Shao Wen-zhu (China)

Editorial Board

Boris V. Artemyev (Moscow) Vladimir A. Bataev (Novosibirsk) Aleksandr K. Belyaev (St.-Peterburg) Vera V. Berezovskaya (Ekaterinburg) Alexander A. Bogatov (Ekaterinburg) Sergey V. Burov (Ekaterinburg) Vladimir O. Vaskovsky (Ekaterinburg) Dmitry I. Vichuzhanin (Ekaterinburg) Mladen N. Georgiev (Sofia, Bulgaria) Vladimir G. Degtyar (Miass) Igor G. Emelyanov (Ekaterinburg) Sergey M. Zadvorkin (Ekaterinburg) Alexander G. Zalazinsky (Ekaterinburg) Anatoly V. Konovalov (Ekaterinburg) Vladimir N. Kostin (Ekaterinburg) Aleksey V. Makarov (Ekaterinburg) Lev A. Merzhievsky (Novosibirsk) Radik R. Mulyukov (Ufa) Vitaly V. Muravyov (Izhevsk) Aleksandr P. Nichipuruk (Ekaterinburg) Oleg A. Plekhov (Perm) Anna M. Povlotskaya (Ekaterinburg) Nataliya B. Pugacheva (Ekaterinburg) Igor Yu. Pyshmintsev (Chelyabinsk) Anatoly B. Rinkevich (Ekaterinburg) Roman A. Savray (Ekaterinburg) Alexander S. Smirnov (Ekaterinburg) Yury V. Subachev (Ekaterinburg) Alexander I. Ulyanov (Izhevsk) Yulia V. Khudorozhkova (Ekaterinburg)

Eelena E. Verstakova, editor of the English translation Irina M. Tsiklina, editor of Russian texts Ekaterina V. Blashchanevich, associate editor Lyubov N. Lobova, associate editor Galina V. Torlopova, associate editor Raul N. Shakirov, site admin

Postal address: Institute of Engineering Science, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, 34 Komsomolskaya st., 620049, Ekaterinburg, Russian Federation phone: +7 (343) 375-35-83, fax: +7 (343) 374-53-30 e-mail: dream-journal@mail.ru http://dream-journal.org



Главный редактор: Горкунов Эдуард Степанович – академик РАН, д.т.н.

Заместители главного редактора: Сергей Витальевич Смирнов, д.т.н.; Сергей Викторович Гладковский, д.т.н.

Редакционный совет:

Председатель совета – Горкунов Эдуард Степанович, академик РАН, д.т.н. (Россия)

Буренин Анатолий Александрович, член-корр. РАН, д.ф.-м.н. (Россия) Гольдштейн Роберт Вениаминович, д.ф.-м.н., член-корр. РАН (Россия) Горячева Ирина Георгиевна, академик РАН, д.ф.-м.н. (Россия) Грум Янез, Ph.D, (Республика Словения) Лебедев Михаил Петрович, член-корр. РАН, д.т.н. (Россия) Леонтьев Леопольд Игоревич, академик РАН, д.т.н. (Россия) Ломакин Евгений Викторович, член-корр. РАН, д.ф.-м.н. (Россия) Матвеенко Валерий Павлович, академик РАН, д.т.н. (Россия) Махутов Николай Андреевич, член-корр. РАН, д.т.н. (Россия) Миховски Митко Минков, д.т.н. (Республика Болгария) Морозов Никита Федорович, академик РАН, д.ф.-м.н. (Россия) Москвичев Владимир Викторович, д.т.н. (Россия) Панин Сергей Викторович, д.т.н. (Россия) Псахье Сергей Григорьевич, член-корр. РАН, д.ф.-м.н. (Россия) Фомин Василий Михайлович, академик РАН, д.ф.-м.н. (Россия) Шао Вэнь-чжу, профессор (Китай)

Редакционная коллегия:

Главный редактор – Горкунов Эдуард Степанович, академик РАН, д.т.н. (Екатеринбург)

Зам. главного редактора – Смирнов Сергей Витальевич, д.т.н. (Екатеринбург)

Зам. главного редактора – Гладковский Сергей Викторович, д.т.н. (Екатеринбург)

Артемьев Борис Викторович, д.т.н., (Москва) Батаев Владимир Андреевич, д.т.н. (Новосибирск) Беляев Александр Константинович, д.ф.-м.н., (Санкт-Петербург) Березовская Вера Владимировна, д.т.н., (Екатеринбург) Богатов Александр Александрович, д.т.н. (Екатеринбург) Буров Сергей Владимирович, к.т.н. (Екатеринбург) Васьковский Владимир Олегович, д.ф.-м.н. (Екатеринбург) Вичужанин Дмитрий Иванович, к.т.н. (Екатеринбург) Георгиев Младен Николов, д.т.н. (София, Республика Болгария) Дегтярь Владимир Григорьевич, член-корр. РАН, д.т.н. (Миасс) Емельянов Игорь Георгиевич, д.т.н. (Екатеринбург) Задворкин Сергей Михайлович, к.ф-м.н. (Екатеринбург) Залазинский Александр Георгиевич, д.т.н. (Екатеринбург) Коновалов Анатолий Владимирович, д.т.н. (Екатеринбург) Костин Владимир Николаевич, д.т.н. (Екатеринбург) Макаров Алексей Викторович, д.т.н. (Екатеринбург) Мержиевский Лев Алексеевич, д.т.н. (Новосибирск) Мулюков Радик Рафикович, д.ф.-м.н. (Уфа) Муравьев Виталий Васильевич, д.т.н. (Ижевск) Ничипурук Александр Петрович, д.т.н. (Екатеринбург) Плехов Олег Анатольевич, д.ф.-м.н. (Пермь) Поволоцкая Анна Моисеевна, к.т.н. (Екатеринбург) Пугачева Наталия Борисовна, д.т.н. (Екатеринбург) Пышминцев Игорь Юрьевич, д.т.н. (Челябинск) Ринкевич Анатолий Брониславович, д.ф-м.н. (Екатеринбург) Саврай Роман Анатольевич, к.т.н. (Екатеринбург) Смирнов Александр Сергеевич, к.т.н. (Екатеринбург) Субачев Юрий Владимирович, к.т.н. (Екатеринбург) Ульянов Александр Иванович, д.т.н. (Ижевск) Худорожкова Юлия Викторовна, к.т.н. (Екатеринбург)

Верстакова Елена Евгеньевна – редактор перевода текста на английский язык Циклина Ирина Михайловна – редактор текста Блащаневич Екатерина Владимировна – помощник редактора Лобова Любовь Николаевна – помощник редактора Торлопова Галина Викторовна – помощник редактора Шакиров Рауль Нурович, к.т.н. – администратор сайта журнала

Адрес редакции: Россия, 620049, г. Екатеринбург, ул. Комсомольская, д. 34., ИМАШ УрО РАН телефон: +7 (343) 375 35 83, факс +7 (343) 374-53-30 e-mail: dream-journal@mail.ru http://dream-journal.org



CONTENTS

| Vandyshev A. B. Analyzing the parameters of membrane catalytic systems for extraction of highly pure hydrogen from hydrocarbon feedstock with the application of mathematical modeling. | 6 |
|--|----|
| Smirnov S. V., Myasnikova M. V., Igumnov A. S. Determination of the local shear strength of a layered metal composite material with a ductile interlayer after thermocycling. | 46 |
| Mushnikov A. N., Mitropolskaya S. Yu. Effect of mechanical stresses on the magnetic characteristics of pipeline steels of different classes. | 57 |
| Pugacheva N. B., Zamaraev L. M., Igumnov A. S. Studying the structure and properties of the material of the nodes a honeycomb structure after diffusion aluminizing. | 71 |
| Smirnov S. V., Perunov E. N., Konovalov D. A., Vyskrebentsev S. V. Using a spatial location device for express diagnostics of current mechanical properties of metal structures. | 89 |



СОДЕРЖАНИЕ

| Вандышев А. Б. Анализ параметров мембранно-каталитических систем получения высокочистого водорода из углеводородного сырья методом математиче- ского моделирования. | 6 |
|---|----|
| Смирнов С. В., Мясникова М.В., Игумнов А. С. Определение локальной сдвиговой прочности слоистого металлического композиционного материала с пластичной прослойкой после термоциклирования. | 46 |
| Мушников А. Н., Митропольская С. Ю. Влияние механического нагружения на магнитные характеристики трубных сталей разных классов. | 57 |
| Пугачева Н. Б., Замараев Л. М., Игумнов А. С. Исследование структуры и свойств материала узлов сотовой конструкции после диффузионного алитирования. | 71 |
| Смирнов С. В., Перунов Е. Н., Коновалов Д. А., Выскребенцев С. В. Применение устройства пространственного базирования для экспресс-диагностики текущих механических свойств металлоконструкций. | 89 |



ANALYZING THE PARAMETERS OF MEMBRANE CATALYTIC SYSTEMS FOR EX-TRACTION OF HIGHLY PURE HYDROGEN FROM HYDROCARBON FEEDSTOCK WITH THE APPLICATION OF MATHEMATICAL MODELING

A. B. Vandyshev*

Institute of Engineering Science, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, 34 Komsomolskaya st., 620049, Ekaterinburg, Russian Federation

*Corresponding author. E-mail address: vandyshev@imach.uran.ru; address for correspondence: 620049, ul. Komsomolskaya 34, Ekaterinburg, Russian Federation. Tel.: +7 343 375 3562; fax: +7 343 374 5330.

This paper presents the results of using a mathematical model of membrane extraction of highly pure hydrogen from the products of steam conversion of hydrocarbons. The model is intended for estimating the basic parameters of a number of membrane catalytic systems different in efficiency and design. It is shown that the mathematical model accurately describes the experimental data available in the literature, as well as the results of calculating the parameters of a membrane catalytic reformer by a "kinetic" mathematical model.

Keywords: mathematical modeling; technological and design parameters; membrane catalytic systems; highly pure hydrogen; methane; natural gas.

DOI: 10.17804/2410-9908.2016.4.006-045

References

1. Uemiya S. Brief review of steam reforming using a metal membrane reactor. *Topics in Catalysis*, 2004, vol. 29, iss. 1, pp. 79–84. DOI: 10.1023/B:TOCA.0000024930.45680.c7.

2. Shirasaki Y., Tsuneki T., Ota Y., Yasuda I., Tachibana S., Nakajima H., Kobayashi K. Development of membrane reformer system for highly efficient hydrogen production from natural gas. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2009, vol. 34, iss. 10, pp. 4482–4487. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2008.08.056.

3. Tereshchenko G.F., Orekhova N.V., Ermilova M.M. Metal-containing membrane reactors. *Kriticheskie tekhnologii. Membrany*, 2007, no. 1, pp. 4–20. (In Russian).

4. Vandyshev A.B., Kulikov V.A. Preparation of specially pure hydrogen at 500–700 °C from methane in high-temperature converter-membrane equipment, combined with a CH₄ conversion catalyst. *Chemical and Petroleum Engineering*, 2011, vol. 47, nos. 5–6, pp. 327–333. DOI: 10.1007/s10556-011-9469-z.

5. Vandyshev A.B., Kulikov V.A. Determination of efficiency of special-purity hydrogen production from products of methane conversion with oxygen in membrane apparatus in combination with catalytic methane or carbon monoxide conversion. *Chemical and Petroleum Engineering*, 2011, vol. 47, nos. 7–8, pp. 468–474. DOI: 10.1007/s10556-011-9494-y.

6. Vandyshev A.B., Kulikov V.A. Extraction of extra pure hydrogen from methane steam conversion products in membrane equipment, combined simultaneously with two CO and CH₄ conversion catalysts. *Chemical and Petroleum Engineering*, 2012, vol. 47, nos. 11–12, pp. 831–836. DOI: 10.1007/s10556-012-9558-7.

7. Vandyshev A.B., Kulikov V.A. Evaluation of efficiency of special-purity hydrogen production from products of steam conversion of methane and its close homologs in high-temperature converter-membrane equipment system using methane or carbon monoxide conversion catalyst. *Chemical and Petroleum Engineering*, 2013, vol. 48, iss. 9–10, pp. 566–575. DOI: 10.1007/s10556-013-9659-y.

8. *Compact membrane reformer for hydrogen production*. Available at: http://www.lindeus-engineering.com.

9. Murav'ev L.L., Vandyshev A.B., Makarov V.M. Modeling of membrane extraction of hydrogen from the products of steam conversion of hydrocarbons. *Theoretical Foundations of Chemical Engineering*, 1999, vol. 33, iss. 3, pp. 258–263.

10. Gallucci F., Fernandez E., Corengia P., Annaland M. Recent advances on membranes and membrane reactors for hydrogen production (Review). *Chemical Engineering Science*, 2013, vol. 92, pp. 40–66. DOI: 10.1016/j.ces.2013.01.008.

11. Gallucci F., Basile A., Iulianelli A., Kuipers H. A Review on Patents for Hydrogen Production Using Membrane Reactors. *Recent Patents on Chemical Engineering*, 2009, vol. 2, iss. 3, pp. 207–222. DOI: 10.2174/1874478810902030207.

12. Kataoka A., Ishikawa H., Yasuda I., Nishikawa K., Mukai T., Asakura T., Azuma T., Tsuneki T., Takahashi T., Shirasaki Y., Inoue K., Miyaki M., Shinkai H. New concept hydrogen production system based on membrane reformer. In: *Fuel Cell Seminar*, Palm Springs, California, USA, November 18–November 21, 2002: Abstracts. Palm Springs, California, USA, 2002, pp. 733–736.

13. Kurokawa H., Shirasaki Y., Tsuneki T., Yasuda I., Tachibana S., Nakajima H., Kobayashi K. Development of highly efficient membrane reformer system for hydrogen production from natural gas. In: *Proc. of the 17th World Hydrogen Energy Conference (WHEC 2008)*, Queensland, Australia, 15–19 June, 2008, pp. 41–45.

14. Lukyanov B.N. Obtaining Ultra-Pure Hydrogen for Fuel Cells in the Reactors with Membrane. *Chemistry for Sustainable Development*, 2012, no. 20, pp. 251–263. Available at: http://sibran.ru/upload/iblock/fb6/fb61628e4d8dae3d9f6ee28e7e53d223.pdf.

15. Burkhanov G.S., Gorina N.B., Kolchugina N.B., Roshan N.R. Palladium alloys for hydrogen energy. *Rossiyskiy khimicheskiy zhurnal*, 2006, vol. 50, no. 4, pp. 36–40. (In Russian).

16. Lukyanov B.N., Andreev D.V., Parmon V.N. Catalytic reactors with hydrogen membrane separation. *Chemical Engineering Journal*, 2009. vol. 154, iss. 1–3. pp. 258–266. DOI: 10.1016/j.cej.2009.04.023.

17. Sakamoto Y., Chen F.L., Furukawa M., Noguchi M. Permeability and diffusivity of hydrogen in palladium-rich Pd-Y(Gd)-Ag ternary alloys. *J. Alloys Compounds*, 1992, vol. 185, iss. 2, pp. 191–205. DOI: 10.1016/0925-8388(92)90468-O.

18. Murav'ev L.L., Vandyshev A.B., Makarov V.M. The modeling of membrane extraction of hydrogen from multicomponent gas mixtures. *Theoretical Foundations of Chemical Engineering*, 1999, vol. 33, iss. 2, pp. 169–171.

19. Yakabe H., Iseki T., Kurokawa H., Hikosaka H., Takagi Y., Ito M. Development of hydrogen production systems with Pd-based alloy membrane. In: *Proc. of the 19th World Hydrogen Energy Conference*, Toronto, Canada, 3–7 June, 2012.

20. Chen Y., Wang Y., Xu H., Xiong G. Hydrogen production capacity of membrane reformer for methane steam reforming near practical working conditions. *Journal of Membrane Science*, 2008, vol. 322, iss. 2, pp. 453–459. DOI: 10.1016/j.memsci.2008.05.051.

21. Chen Y., Wang Y., Xu H., Xiong G. Efficient production of hydrogen from natural gas steam reforming in palladium membrane reactor. *Appl. Catal. B*, 2008, vol. 80, pp. 283–294.

22. Goltsov V.A. Hydrogen in metals. In: *Voprosy atomnoy nauki i tekhniki. Seriya: Atomno-vodorodnaya energetika*. [Problems of Nuclear Science and Technology. Series: Atomic-Hydrogen Energy, iss. 1 (2)]. M., IAE Publ., 1978, pp. 65–100. (In Russian).

23. Shigarov A.B., Kirillov V.A. Modeling of membrane reactor for steam methane reforming: From granular to structured catalysts. *Theoretical Foundations of Chemical Engineering*, 2012, vol. 46, no. 2, pp. 97–107. DOI: 10.1134/S004057951202011X24.

24. Gallucci F., Paturzo L., Basile A. A simulation study of the steam reforming of methane in a dense tubular membrane reactor. *Int. J. Hydrogen Energy*, 2004, vol. 29, iss. 6, pp. 611–617. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2003.08.003.

25. Fernandes F.A.N., Soares A.B. Modeling of methane reforming in a palladium membrane reactor. *Latin American Applied Research*, 2006, vol. 36, no. 3, pp. 155–161.

Vandyshev A. B. / Analyzing the parameters of membrane catalytic systems for extraction of highly pure hydrogen from hydrocarbon feedstock with the application of mathematical modeling.



26. Kirillov V.A., Meshcheryakov V.D., Brizitskii O.F., Terent'ev V.Ya. Analysis of a power system based on low-temperature fuel cells and a fuel processor with a membrane hydrogen separator. *Theoretical Foundations of Chemical Engineering*, 2010, vol. 44, no. 3, pp. 227–235. DOI: 10.1134/S0040579510030012.

27. Vandyshev A.B., Kulikov V.A. Hydrogen permeability of palladium membranes made of alloy V-1 in laboratory investigations and membrane devices. *Chemical and Petroleum Engineering*, 2015, vol. 51, iss. 5–6, pp. 396–401. DOI: 10.1007/s10556-015-0058-4.



Подана в журнал: 29.06.2016 УДК 543.544:621.593 DOI: 10.17804/2410-9908.2016.4.006-045

АНАЛИЗ ПАРАМЕТРОВ МЕМБРАННО-КАТАЛИТИЧЕСКИХ СИСТЕМ ПОЛУЧЕНИЯ ВЫСОКОЧИСТОГО ВОДОРОДА ИЗ УГЛЕВОДОРОДНОГО СЫРЬЯ МЕТОДОМ МАТЕМАТИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ

А.Б. Вандышев*

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт машиноведения Уральского отделения Российской академии наук, ул. Комсомольская, 34, Екатеринбург, Российская Федерация

*Автор. Адрес электронной почты: vandyshev@imach.uran.ru, адрес для переписки: 620049, ул. Комсомольская 34, Екатеринбург, Россия. Тел.: +7 343 375 3562; Факс: +7 343 374 5330

Приведены результаты использования математической модели мембранного извлечения особо чистого водорода из продуктов паровой конверсии углеводородов для оценки основных параметров ряда различных по производительности и конструкции мембраннокаталитических (МК) систем. Показано, что математическая модель адекватно описывает имеющиеся в литературе экспериментальные данные, а также результаты расчетов параметров мембранно-каталитического реформера по "кинетической" математической модели.

Ключевые слова: математическое моделирование, технологические и конструктивные параметры, мембранно-каталитические системы, высокочистый водород, метан, природный газ.

1. Введение

В создании демонстрационных и опытно-промышленных образцов МК-устройств и установок получения газообразного водорода высокой чистоты (99,999 %) из природного газа и других углеводородов в последнее время наметился существенный прогресс [1–3]. Принцип действия МК-систем основан на совмещении мембранного извлечения высокочистого водорода с каталитической конверсией метана и позволяет повысить эффективность и экономичность производства водорода, существенно уменьшить габариты устройства, а также снизить рабочую температуру до 550–500 °C [4–7]. В последнее время один из известных производителей промышленного водородного оборудования (*Linde engineering*) приступил к разработке установок производства высокочистого водорода до 1000 м³H₂/ч из углеводород-ного сырья на базе мембранных реформеров с использованием композитных мембран из палладия и его сплавов толщиной в несколько микрон на пористой металлической подложке [8].

В сложившихся условиях представляется актуальным дальнейшее развитие и совершенствование математических моделей, а также проверка их на адекватность при описании имеющихся в литературе результатов испытаний мембранно-каталитических систем для получения высокочистого водорода из различных видов углеводородного сырья. Не менее интересным представляется и сравнение разных математических моделей.

2. Основные принципы мембранно-каталитического извлечения высокочистого водорода из углеводородного сырья

Структурная схема и принцип работы МК-устройства для получения высокочистого водорода из углеводородного сырья [1–3] практически не отличались от использованной нами при разработке математической модели для системы высокотемпературный конвертор – высокотемпературный мембранный аппарат [9], схематично изображенной на рис. 1.





Рис.1. Упрощенная схема системы *BTK-BTMA*: C_nH_{2n+2} – углеводородное сырье; *CM* – смеситель; *BTK* – высокотемпературный конвертор метана; *BTMA* – высокотемпературный мембранный аппарат; *ПВД* – полость высокого давления; *ПНД* – полость низкого давления; *CГ* – сбросной газ; *K* – катализатор конверсии метана; *ДК* – дополнительный катализатор конверсии метана; *M* – мембрана; *OK* – общий корпус

Исходная смесь углеводорода (в простейшем случае метана) и водяного пара под избыточным давлением подается в смеситель CM и далее последовательно поступает в высокотемпературный конвертор (*BTK*) и полость высокого давления (*ПВД*) высокотемпературного мембранного аппарата (*BTMA*) с палладиевой мембраной, находящиеся в общем корпусе (*OK*) и нагретые до одинаковой рабочей температуры. В высокотемпературном конверторе исходная смесь природного газа и водяного пара на никелевом катализаторе превращается в водородосодержащую многокомпонентную газовую смесь (H₂, H₂O, CO₂, CO, CH₄), которая подается в *ПВД* мембранного аппарата, где под действием перепада давлений из нее происходит селективное извлечение водорода. Водород под действием перепада давлений из *ПВД* диффундирует через мембрану в полость низкого давления (*ПНД*) мембранного аппарата и в виде высокочистого водорода (99,999 %) поступает потребителю, а обедненная по водороду газовая смесь удаляется из *ПВД* мембранного аппарата в виде сбросного газа (*CГ*) (рис. 1).

По мере прохождения продуктов паровой конверсии над поверхностью мембраны происходит извлечение молекулярного водорода из продуктов паровой конверсии. При этом в присутствии катализатора конверсии метана в надмембранном пространстве нарушается термодинамическое равновесие в газовой фазе и за счет смещения химических равновесий

$$CH_4 + 2H_2O = 4H_2 + CO_2$$
, (1)

$$CO+H_2O=H_2+CO_2$$
(2)

вправо, а также опосредованного вовлечения в процесс извлечения водорода, главным образом метана, по реакции (1), общее количество извлекаемого водорода увеличивается.

3. Математическая модель мембранного извлечения высокочистого водорода из продуктов паровой конверсии углеводородов

Математическая модель [9], используемая в данной работе, предназначена для оценки влияния основных параметров технологического процесса (давлений в обеих полостях *BTMA*, температуры, расхода и состава исходной смеси), а также параметров водородоселективных мембран (площади, толщины, удельной проницаемости) на производительность и полноту извлечения высокочистого водорода из продуктов паровой конверсии углеводородов.

Для обеспечения быстрого установления термодинамического равновесия в объеме над каждым участком поверхности мембраны по сравнению со скоростью диффузии водорода через мембрану в *ПВД* мембранного аппарата размещен дополнительный катализатор (ДК) конверсии метана (рис. 1).



В рассматриваемой математической модели системы BTK - BTMA не учитывались изменения давлений и температур в обеих полостях мембранного аппарата (рис. 1). Полагалось, что изменение концентраций продуктов конверсии вдоль поверхности мембраны обусловлено не только стоком водорода через мембрану, но и обратимыми химическими реакциями (1) и (2), а газовая смесь подчиняется законам идеального газа. Предполагалось также, что состав исходной смеси и технологические условия системы BTK - BTMA выбраны таким образом, чтобы исключить термодинамическую вероятность углеродоотложения в газовой фазе.

Расчетную схему системы *BTK* – *BTMA* представили в виде ряда последовательно соединенных ячеек, показанных на рис. 2.



Рис.2. Принципиальная расчетная схема *BTK-BTMA*: 1 – высокотемпературный конвертор; 2 – полость высокого давления мембранного аппарата; 3 – полость низкого давления мембранного аппарата; 4 – Pd-мембрана; 5 – катализатор конверсии CH₄; 6 – дополнительный катализатор конверсии метана

На расчетной схеме для j-й ячейки газовая смесь из $\Pi B \square$ предыдущей (j-1)-ячейки потоком Q_{j-1} и концентрациями компонентов $X_{i, j-1}$ поступает на вход в $\Pi B \square$ j-й ячейки и, проходя над мембраной, обедняется по водороду и выходит из ячейки потоком Q_j с концентрациями компонент $X_{i, j}$ (рис. 2). Высокочистый водород проходит через мембрану в j-й ячейке потоком $\Delta Q_{p_i} = \Delta Q_p / (n-1)$.

Введены следующие обозначения: γ – коэффициент удельной водородопроницаемости мембраны, м³H₂м/(м²ч $\sqrt{M\Pi a}$); δ – толщина мембраны, м; P_B – абсолютное давление в *ПВД*, МПа; P_H – абсолютное давление в *ПНД*, МПа; ΔF_j – площадь участка мембраны в j-й ячейке, м²; X_{i, j-1} – объемная доля i-й компоненты на входе в j-ю ячейку; X_{i, j} – объемная доля i-й компоненты на выходе из j-й ячейки, Q_j – поток смеси на выходе из *ПВД* j-й ячейки. Индексы i=1, 2, 3, 4, 5 соответствуют H₂, H₂O, CO₂, CO, CH₄.

Связь между входными и выходными параметрами потоков и составов газовой фазы ј-й ячейки определяется уравнениями материального баланса (3)–(5) соответственно по атомам водорода, кислорода и углерода; уравнением закона Дальтона (6); законом действующих масс (7) и (8) соответственно для обратимых химических реакций $H_2+CO_2=CO+H_2O$ и $4H_2+CO_2=CH_4+2H_2O$; уравнением (9), вытекающим из закона Сивертса–Фика для участка площади мембраны ΔF .

$$Q_{j}(X_{1,j}+X_{2,j}+2X_{5,j})=Q_{j-1}(X_{1,j-1}+X_{2,j-1}+2X_{5,j-1})-\Delta QP_{j}; \qquad (3)$$

$$Q_{j}(X_{2,j}+2X_{3,j}+X_{4,j})=Q_{j-1}(X_{2,j-1}+2X_{3,j-1}+X_{4,j-1});$$
(4)

$$Q_{j}(X_{3,j}+X_{4,j}+X_{5,j})=Q_{j-1}(X_{3,j-1}+X_{4,j-1}+X_{5,j-1});$$
(5)

$$X_{1,j} + X_{2,j} + X_{3,j} + X_{4,j} + X_{5,j};$$
(6)

Vandyshev A. B. / Analyzing the parameters of membrane catalytic systems for extraction of highly pure hydrogen from hydrocarbon feedstock with the application of mathematical modeling.



$$K_1 = \frac{X_{2,j} X_{4,j}}{X_{1,j} X_{3,j}};$$
(7)

$$K_2 = \frac{X_{2,j}^2 X_{5,j}}{X_{1,j}^4 X_{3,j}};$$
(8)

$$\Delta Q_{p_j} = \frac{\gamma}{\delta} \sqrt{P_B} \cdot \Delta F \cdot \left(\sqrt{\frac{X_{1,j} + X_{1,j-1}}{2}} - \sqrt{\frac{P_H}{P_B}} \right).$$
(9)

В системе уравнений (3)–(9) заданными являются параметры с индексами j–1, а искомыми – параметры с индексами j. Далее путем преобразований систему уравнений (3)–(9) свели к одному уравнению (10), которое решается численным методом:

$$\lambda (1+\lambda)(a_1+\lambda)^2 = a_1^2 a_2 a_3 a_4^2$$
(10)

где:

$$a_1 = 1/K_1;$$
 (11)

$$a_2 = \frac{K_2}{K_1^2} \cdot \frac{2}{r_{1,j} + r_{2,j} - 1};$$
(12)

$$a_3 = \frac{1 - r_{1,j} + r_{2,j}}{2}; \tag{13}$$

$$a_4 = 1 - \mathbf{r}_{2,j} \; ; \tag{14}$$

$$r_{1,j} = \frac{Q_{j-1}}{Q_j} \left(X_{1,j-1} + X_{2,j-1} + 2X_{5,j-1} \right) - \frac{\Delta Q_{P_j}}{Q_j};$$
(15)

$$\mathbf{r}_{2,j} = \frac{\mathbf{Q}_{j-1}}{\mathbf{Q}_j} \left(\mathbf{X}_{3,j-1} + \mathbf{X}_{4,j-1} + \mathbf{X}_{5,j-1} \right); \tag{16}$$

$$\mathbf{r}_{3,j} = \frac{\mathbf{Q}_{j-1}}{\mathbf{Q}_j} \left(\mathbf{X}_{2,j-1} + 2\mathbf{X}_{3,j-1} + \mathbf{X}_{4,j-1} \right); \tag{17}$$

$$\lambda = -W_2 + \sqrt{W_2^2 - W_3} \quad ; \tag{18}$$

$$W_1 = a_4 + 2a_3 - r_{3,j}; (19)$$

$$W_2 = \left[a_4 + 2a_1a_3 + a_3 - r_{3,j}(1+a_1)\right]/2W_1;$$
(20)

$$W_3 = a_1(a_3 - r_{3,j})/W_1;$$
(21)

$$X_{1,j} = \frac{a_1 a_4}{a_1 + \lambda};$$
(22)

$$X_{2,j} = a_4 \frac{\lambda}{a_1 + \lambda}; \tag{23}$$

Vandyshev A. B. / Analyzing the parameters of membrane catalytic systems for extraction of highly pure hydrogen from hydrocarbon feedstock with the application of mathematical modeling.



$$X_{4,j} = \frac{a_3}{1+\lambda};$$
 (25)

$$X_{5,j} = \frac{r_{1,j} + r_{2,j} - 1}{2} \,. \tag{26}$$

Неизвестная величина Q_j находится на интервале $Q_{j,min} < Q_j < Q_{j,max}$, где

$$Q_{j,\min} = \frac{Q_{j-1}(1 + X_{2,j-1} + X_{3,j-1} + X_{5,j-1}) - \Delta Q_{p,j-1}}{2};$$
(27)

$$Q_{j,max} = Q_{j-1} (1 + 2X_{5,j-1}) - \Delta Q_{p,j-1}.$$
 (28)

Задавая величину $\Delta Q_{p,j} = Q_p/(n-1)$, учитывая, что при j=1 $Q_{j-1} = Q_0$, $X_{i,j-1} = X_{i,0}$, последовательно для ячеек от j=1 до j=n, численным методом решали уравнение (10) путем подбора Q_j в диапазоне от $Q_{j,min}$ до $Q_{j,max}$ таким образом, чтобы небаланс уравнения (10) $\varepsilon = \lambda(1 + \lambda)(a_1 + \lambda)^2 - a_1^2 a_2 a_3 a_4^2$ не превышал требуемую точность расчета ε_0 . После определения неизвестной величины Q_j по уравнениям (22)–(26) вычисляли $X_{i,j}$.

Далее по формуле

$$\Delta F_{j} = \frac{\Delta Q_{p}}{\frac{\gamma}{\delta}\sqrt{P_{B}} \cdot \left(\sqrt{\frac{X_{1,j} + X_{1,j-1}}{2}} - \sqrt{\frac{P_{H}}{P_{B}}}\right)}$$
(29)

находили площадь мембраны ΔF_j в j-й ячейке. Общую площадь мембраны F в мембранном аппарате находили по формуле

$$F = \sum_{j=2}^{n} \Delta F_j .$$
(30)

Отметим, что для первой ячейки j=1 (*BTK*), в которой мембрана отсутствует, $\Delta Q_p = 0$ и $\Delta F_1 = 0$.

При достаточно большом общем числе ячеек n=100-200, систему уравнений (3)-(9) в комплексе с одним из возможных алгоритмов ее решения можно рассматривать как математическую модель режима идеального вытеснения при мембранном извлечении водорода из продуктов паровой конверсии углеводородов в присутствии катализатора конверсии метана в надмембранном пространстве.

3. Анализ параметров ряда МК-устройств получения высокочистого водорода из природного газа

Несмотря на достаточно большое количество научной и патентной информации по МК-системам (библиографию можно найти соответственно в обзорах[10] и [11]), наибольшие практические результаты достигнуты рядом японских компаний, включая Tokyo Gas Co Ltd и Mitsubishi Heavy Industries Ltd [1, 2, 12, 13, 19].



Анализ параметров и технологических режимов проводили на примере трех мембранно-каталитических устройств, представленных японскими исследователями [1, 2, 12, 13, 19]. Отметим, что все рассматриваемые в данном разделе МК-устройства имели одну элементную базу (мембранные элементы плоского типа) и исходное углеводородное сырье (природный газ из городской газовой сети) одинакового химического состава: 88,5 % CH₄; $4,6 \% C_2H_6$; $5,4 \% C_3H_8$ и 1,5 % C_4H_{10} [2].

3.1. Сравнение расчетной статической расходной характеристики с опытными данными для МК-реформера производительностью 40 м³H₂/ч

В работе [2] представлены результаты испытаний стационарной опытнопромышленной установки получения особо чистого водорода (99,999 об. %) из природного газа (ПГ) с максимальной производительностью 40 м³/ч на базе мембранного реформера. Габаритные размеры установки составляли $3560 \times 2560 \times 2300$ мм. Внешний вид установки получения высокочистого водорода из природного газа на базе МК-реформера представлен на рис. 3 из работы [2].



Рис. 3. Внешний вид установки получения водорода из природного газа производительностью 40 м³H₂/ч на базе мембранного реформера [2]

Схема собственно МК-реформера производительностью 40 м³H₂/ч представлена на рис. 4 [16]. Мембранный конвертор [2] состоит из 112 параллельно работающих индивидуальных мембранных реакторов 5 с размерами $86 \times 615 \times 25$ мм, помещенных в печь 11 с габаритными размерами $1200 \times 750 \times 1350$ мм и обогреваемых снаружи двумя газовыми горелками 10.

Внутри каждого единичного МК-реактора помещены два мембранных элемента (6, рис. 4) плоского типа с размерами $40 \times 460 \times 10$ мм (рис.12 в работе [14]), снабженные мембраной толщиной около 20 мкм из сплава палладия с редкоземельным элементом, который обладал коэффициентом удельной водородопроницаемости, в несколько раз выше традиционного сплава Pd-23Ag. Единичные МК-реакторы объединены в 16 МК-модулей по 7 единичных МК-реакторов в каждом (рис. 4). Общее количество мембранных элементов в МК-реформере производительностью 40 м³/ч составило 224 единицы. На основании общего количества и размеров мембранных элементов водорода оценили величину общей установплощади мембраны В мембранном конверторе которая ленной [2], составила



 $F_{ycr.} = 0,46 \times 0,1 \times 224 = 10,3 \text{ м}^2$ и по величине совпала с данными, представленными в работе [16].



Рис. 4. Схема МК-реформера производительностью 40 м³H₂/ч [16]: *1* – ввод в общий коллектор смеси природного газа и водяного пара; 2 – выход из общего коллектора высокочистого водорода; 3 – выход из общего коллектора сбросного газа; 4 – рубашка; 5 – единичный мембранный реактор; 6 – мембранный элемент; 7 –полость предварительного конвертора ПГ; 8 – выход топочных газов; 9 – распределительная пластина; *10* – горелки; *11* – печь; *12* – газовые коллекторы

В каждом индивидуальном МК-реакторе по ходу исходного газового потока последовательно размещены: стандартный Ni/Al₂O₃ катализатор в виде гранул с размерами 2–3 мм, который выполнял функцию предварительного конвертора природного газа (7, рис. 4), и монолитный рифленый никелевый катализатор, установленный вдоль поверхности мембраны и образующий канал между катализатором и мембраной для прохождения разделяемой газовой смеси. Для удаления водорода-продукта из подмембранного пространства единичных МКреакторов, объединенных в один общий коллектор (2, рис. 4), использован металлогидридный побудитель расхода водорода.

Установка получения высокочистого водорода из природного газа с максимальной производительностью 40 м³/ч на базе мембранного конвертора [2] была испытана при номинальной производительности порядка 30 м³H₂/ч в течение 3010 часов на природном газе (состав ПГ приведен в разд. 3) из городской газовой сети и выдержала 61 теплосмену, что свидетельствовало о достаточной надежности самой установки и мембранного отделителя водорода с тонкой ~20 мкм мембраной из палладиевого сплава.

В данном разделе предпринята попытка на основании модельных представлений и методик расчета параметров системы ВТК–ВТМА [5–7, 9] рассчитать статическую расходную характеристику мембранного конвертора и сравнить ее с опытными данными, представленными в работе [2].

Экспериментальные точки для построения расходной характеристики мембранного конвертора, представляющей собой графическую зависимость производительности по высо-кочистому водороду (Q_n) от расхода природного газа (Q_{IIF}), перенесли из работы [2] (табл.1).



| Г ~ 1 | | \mathbf{n} | | | U U | | | ~ | | | | |
|--------------|---|--------------|-------------|-----------------|------------|---------|---------|------|---------|-------|---------|----|
| гаопина г | _ | HVCTP | рименталі н | \mathbf{u} ng | acvonitou. | VANAVTA | nucruvu | MAMO | naimoro | VOUDE | OTOI | າຈ |
| гаолина г | | JACHU | | r u u a | αυλυπητη | λαθάκτυ | | | υαππυιυ | NUTDU | лю | Ja |
| | | | | | | | | | | | ~ ~ ~ [| |

| Обозначение | | Расход, м ³ /ч | | | | | | | | | | |
|---|------|---------------------------|------|-------|-------|------|--|--|--|--|--|--|
| Q _{ПГ} | 3,14 | 5,1 | 8,12 | 10,61 | 10,98 | 11,6 | | | | | | |
| Q _p | 6,2 | 18,2 | 26,5 | 35,3 | 37,4 | 40,5 | | | | | | |
| Примечание. Величины объемных потоков Q _{пг} и Q _р приведены к нормальным условиям. | | | | | | | | | | | | |

Практически все необходимые исходные данные (кроме отсутствующего коэффициента удельной водородопроницаемости γ) для проведения расчетов расходной характеристики и других параметров мембранного конвертора были взяты из работы [2]. Рабочую температуру мембранного конвертора из указанного температурного диапазона (495–540 °C) приняли равной нижнему пределу т.е. 495 °C.

Абсолютное давление газа P_B в предконверторе и надмембранном пространстве индивидуального МК-конвертора принято равным 0,9 МПа [2], а абсолютное давление водородапродукта P_H в подмембранном пространстве принято равным 0,048 МПа, что достаточно близко к верхнему пределу диапазона входных давлений металлогидридного побудителя расхода водорода 0,02–0,04 МПа, приведенного в работе [2].

В качестве исходного сырья для получения высокочистого водорода в мембранном конверторе принята смесь водяного пара с природным газом с величиной отношения $H_2O/C = 3,2$, соответствующей верхнему пределу указанного в работе [2] диапазона отношений H_2O/C от 3,0 до 3,2. Природный газ из городской газовой сети имел следующий химический состав: 88,5 % CH_4 ; 4,6 % C_2H_6 ; 5,4 % C_3H_8 и 1,5 % C_4H_{10} [2]. Поскольку детальные сведения о мембранном материале и его коэффициенте удельной водородопроницаемости в работе [2] отсутствовали, для расчетов при температуре 495 °C принят коэффициент $\gamma=0,0039 \text{ м}^3H_2 \cdot M/(\text{м}^2 \cdot \text{ч} \cdot \text{M}\Pia^{0.5})$ для сплава Pd–8Y из работ [15, 17].

Принимая во внимание, что максимальный расход природного газа в исходной смеси *природный газ* – водяной пар, по данным работы [2], составлял 11,6 м³/ч, для расчета расходной характеристики мембранного конвертора из интервала расходов природного газа от 0 до 11,6 м³/ч выбрали пять фиксированных значений Q_{ПГ}, равных 4, 6, 8, 10 и 11,6 м³/ч (*1*–5, табл. 2).

| N⁰ | Параметры | | | | | | | | | | |
|--|-------------------------------------|------------------------------------|------------------------------------|-------------------------|------------------------------------|--|--|--|--|--|--|
| точки | Q _{ПГ} , м ³ /ч | Q ₀ , м ³ /ч | Q ₁ , м ³ /ч | $F_{\text{расч.}}, M^2$ | Q _p , м ³ /ч | | | | | | |
| 1 | 4 | 16,8 | 17,9 | 1,6 | 13,6 | | | | | | |
| 2 | 6 | 25,2 | 26,85 | 2,1 | 20,4 | | | | | | |
| 3 | 8 | 33,6 | 35,8 | 3,4 | 27,4 | | | | | | |
| 4 | 10 | 42 | 44,7 | 3,7 | 34,2 | | | | | | |
| 5 | 11,6 | 48,7 | 51,9 | 4,0 | 39,6 | | | | | | |
| Примечание. Объемные расходы Q _{ПГ} , Q ₀ , Q ₁ , Q _р приведены к нормаль- | | | | | | | | | | | |
| ным усл | ОВИЯМ. | | | | | | | | | | |

Таблица 2 – Параметры мембранного конвертора при температуре 495 °C

Учитывая мольные доли ПГ и H₂O в исходной смеси *природный газ* – водяной пар, равные соответственно $X_{\Pi\Gamma}=0,238$ и $X_{H_2O}=0,762$ для точек *1*–5 (табл. 2), рассчитали расходы исходной смеси водяного пара с природным газом Q₀. Затем с учетом постоянства атомного состава исходной смеси ПГ–3,2 H₂O и продуктов конверсии (H₂, H₂O, CO₂, CO и CH₄) рассчитали равновесный состав газовой фазы на выходе предконвертора при температуре 495 °C и абсолютном давлении P_B=0,9 МПа (табл. 3), а также объемный расход смеси про-



дуктов паровой конверсии Q_1 на выходе из предварительного конвертора природного газа для всех 5 точек, представленных в табл. 2. Далее, используя модельные представления, развитые нами для мембранного извлечения водорода из продуктов паровой конверсии углеводородов [9], рассчитали зависимости производительности мембранного конвертора Q_P от площади мембраны F для каждого объемного расхода смеси продуктов паровой конверсии природного газа $Q_1=17,9; Q_1=26,85; Q_1=35,8; Q_1=44,7; Q_1=51,9 \text{ м}^3/\text{ч}$ (табл. 2).

| Мольные | Атомнь и выхо | ие доли на оде <i>ПК</i> или | входе ВТК | | | | | | | |
|---|---|---------------------------------|--------------|--------|---------|------------|--------|--|--|--|
| | DDIA04 | | IN | | и рруко | де пис или | DIR | | | |
| X_{H_2} X_{H_20} X_{CO_2} X_{CO} X_{CH_4} HOC | | | | | | | | | | |
| Мембранный конвертор при рабочей температуре 495 °С | | | | | | | | | | |
| 0,1575 | 0,6189 | 0,047 | 0,0022 | 0,1743 | 0,7056 | 0,2243 | 0,0701 | | | |
| Примечани | Примечание. ПК – предварительный конвертер. | | | | | | | | | |

| 1 a 0 1 n 1 a 0 - 1 a 0 n 0 0 0 0 n 0 0 n 0 0 0 0 0 0 0 0 0 |
|---|
|---|

Результаты расчетов представлены графически кривыми 1-5 на рис. 5 и в виде расчетных величин параметров Q_P и $F_{pacy.}$ (табл. 2). При каждом из выбранных фиксированных расходов природного газа максимальная расчетная производительность мембранного конвертора по водороду Q_P с увеличением площади мембраны F (1-5, рис. 5) возрастает и достигает величин: $Q_P = 13,6 \text{ м}^3/4$ при $Q_{\Pi\Gamma} = 4 \text{ M}^3/4$; $Q_P = 20,4 \text{ M}^3/4$ при $Q_{\Pi\Gamma} = 6 \text{ M}^3/4$; $Q_P = 27,4 \text{ M}^3/4$ при $Q_{\Pi\Gamma} = 8 \text{ M}^3/4$; $Q_P = 34,2 \text{ M}^3/4$ при $Q_{\Pi\Gamma} = 10 \text{ M}^3/4$ и $Q_P = 39,6 \text{ M}^3/4$ при $Q_{\Pi\Gamma} = 11,6 \text{ M}^3/4$. Выход кривых $Q_P - F$ на насыщение происходит при концентрации водорода X_{H_2} над поверхностью мембраны, приближающейся к концентрационному пределу $X_{пред.} = P_H/P_B = 0,053$ моль долей (1'-5', рис. 5).



Рис. 5. Зависимость производительности по водороду $Q_P(1-5)$ и концентрации водорода X_{H_2} (1'-5') от площади мембраны (F) мембранного конвертора [2] при температуре 495 °C, $Q_{\Pi\Gamma}$: $1 - 4 \text{ m}^3/\text{ч}$; $2 - 6 \text{ m}^3/\text{ч}$; $3 - 8 \text{ m}^3/\text{ч}$; $4 - 10 \text{ m}^3/\text{ч}$; $5 - 11.6 \text{ m}^3/\text{ч}$; 6 - концентрационный предел $X_{\text{пред}} = 0,053$ мольных долей

Сопоставляя величину расчетной площади мембраны $F_{pacy.} \approx 4,0 \text{ м}^2$ при $Q_{III} = 11,6 \text{ м}^3/\text{ч}$ (табл. 2) с величиной установленной площади мембраны $F_{ycr.} = 10,3 \text{ м}^2$, можно сделать вывод



о том, что последней с избытком достаточно для обеспечения экспериментально достигнутой максимальной производительности $Q_p = 40,1 \text{ м}^3/\text{ч}$ [2] опытно-промышленного мембранного конвертора при указанных условиях. Расхождение рассчитанной нами максимальной производительности и экспериментально измеренной Q_p [2] при выбранных условиях составило 1,2 %.

При дискретном уменьшении потока исходного сырья Q_0 с 48,7 до 16,8 м³/ч при фиксированном отношении H₂O/C=3,2 максимальная производительность мембранного конвертора Q_p из-за уменьшения в исходном потоке сырья общего содержания молекулярного и связанного (CH₄) водорода снижается, что отражается на ходе зависимостей $Q_p - F$ (*1–5*, рис. 5), выход которых на насыщение происходит при величинах площади мембраны $F_{pacч}$ (табл. 2), существенно меньших, чем общая установленная площадь F_{yct} =10,3 м². Метан участвует в процессе мембранного извлечения не прямо, как молекулярный водород, а опосредованно через смещение равновесия (1) вправо по мере отвода водорода из надмембранного пространства через мембрану.

Рассчитанные максимальные величины Q_p для 5 разных $Q_{\Pi\Gamma}$ (табл. 2) нанесли в виде точек *1* на график (рис. 6). Расчетные точки хорошо укладываются на прямую линию *3*, проходящую через начало координат и представляющую расчетную расходную характеристику исследуемого мембранного конвертора. Далее на этот же график в виде треугольных точек 2 нанесли экспериментальные данные работы [2] (табл.1), которые хорошо укладываются на расчетную расходную характеристику *3*.



Рис. 6. Расходная характеристика мембранного конвертора: *1* – расчетные точки (табл. 2); *2* – экспериментальные данные [2] (табл. 1); *3* – график расчетной расходной характеристики МК-конвертора [2]

В явном виде прямо пропорциональный характер расходной характеристики $Q_p - Q_0$ вытекает из уравнения материального баланса водорода (31) в мембранном аппарате для получения высокочистого водорода из химически невзаимодействующих водородсодержащих газовых смесей [18]:

$$Q_{\rm P} = Q_0 \frac{X_{\rm H_2,0} - X_{\rm H_2,C}}{1 - X_{\rm H_2,C}} , \qquad (31)$$



где X_{H₂,0} и X_{H₂,C} – концентрации водорода на входе и выходе *ПВД* мембранного аппарата. Применительно к мембранному аппарату для разделения продуктов паровой конверсии углеводородов уравнение (31) приближенно можно представить в следующем виде:

$$Q_{\rm P} = Q_0 \frac{(X_{\rm H_{2,0}} + 4X_{\rm CH_{4,0}}) - X_{\rm H_{2,C}})}{1 - X_{\rm H_{2,C}}} , \qquad (32)$$

где коэффициент 4 перед концентрацией метана на входе *ПВД* мембранного аппарата $X_{CH_4,0}$ представляет собой стехиометрический коэффициент в химическом равновесии (1). Используя величины $X_{H_2,0} = 0,1575$ мольных долей $X_{CH_4,0} = 0,1743$ мольной доли (табл. 3), $Q_0 = Q_1 = 51,9 \text{ м}^3/4$ (табл. 2) и $X_{H_2,C} = X_{пред} = 0,0533$ мольной доли по формуле (32) приближенно оценили величину максимально возможной производительности МК-реформера, которая составила $Q_p = 43,9 \text{ м}^3/4$ и лишь на 8,4 % выше $Q_p = 40,5 \text{ м}^3/4$ (табл. 1). Отметим, что в работе [2] не уделялось никакого внимания ни характеру, ни физическому смыслу расходной характеристики исследуемого мембранного реформера.

Расчетная степень конверсии природного газа на выходе предварительного конвертора (7, рис. 4) при температуре 495 °C составила 22 %, что согласуется с интервалом степени конверсии (21–29 %), представленным в работе [2]. Расчетная степень конверсии метана в выходе МК-реформера (3, рис. 4) при той же температуре 495 °C, составила 92 %, что также согласуется с данными работы [2] (80–95 %). Как отмечалось ранее, величина расчетной площади мембраны $F_{pacu.} \approx 4 \text{ M}^2$ (табл. 2) при максимальном расходе природного газа $Q_{\Pi\Gamma}=11,6 \text{ м}^3/\text{ч}$ существенно меньше общей установленной площади мембран $F_{ycr.}=10,3 \text{ м}^2$ в мембранном конверторе [2]. Эти обстоятельства свидетельствуют о том, что математическая модель для системы ВТК–ВТМА [9] не только адекватно, но и достаточно точно описывает экспериментальные данные для мембранного конвертора получения высокочистого водорода из природного газа [2]. Основные технологические показатели получения водорода из смеси ПГ–3,2H₂O в МК-реформере производительностью 40 м³H₂/ч [2] представлены в табл. 4.

| $F_{\text{расч.}}, \text{ M}^2$ $j_{\text{ср.}}, M^{3}H_{2}/(\text{M}^2 \cdot \text{ч})$ $m_{\text{сплава}}, \Gamma$ $q_v, M^{3}H_2/\text{M}^3$ сырья $q_m, \text{ моль } H_2/\text{ моль } \Gamma$ | | | | | | | | | | | |
|---|---------------|--------|--|--|--|--|--|--|--|--|--|
| МК-реформер (495 °С) | | | | | | | | | | | |
| 4,0 9,9 24,2 0,81 3,4 | | | | | | | | | | | |
| Примечание. F _{расч.} – расчетная площадь мембраны; j _{ср.} – средняя плотность диффузион- | | | | | | | | | | | |
| ного потока водорода через мембрану; теплава – масса палладиевого сплава, необходи- | | | | | | | | | | | |
| мая для обеспечения удельной производительности 1 м ³ H ₂ /(ч·м ²); q _v и q _m – объемный и | | | | | | | | | | | |
| мольный удельн | ые выходы вод | орода. | | | | | | | | | |

Таблица 4 – Технологические показатели получения ОЧВ из смеси ПГ-3,2H₂O

При выборе технологических условий эксплуатации МК-устройства важно не допустить углеродоотложения. В данном и последующих разделах оценку вероятности углеродоотложения осуществляли по критерию $\omega = P_C/P_B$, предложенному в работе [9], где P_C – давление углеродоотложения, а P_B – абсолютное давление газа в надмембранном пространстве. Величину давления углеродоотложения рассчитывали по формуле

$$P_{\rm C} = X_{\rm CO_2} \cdot K_3 \cdot P_0^0 / X_{\rm CO}^2,$$



где X_{CO_2} и X_{CO} – равновесные мольные доли диоксида и оксида углерода в газовой фазе; P_0^0 – абсолютное стандартное давление (в нашем случае $P_0^0 = 0,1$ МПа); K_3 – константа химического равновесия

$$C + CO_2 \leftrightarrows 2CO,$$
 (33)

рассчитываемая на основании термодинамических данных.

При величинах критерия $\omega > 1$ выпадения углерода из газовой фазы не происходит, а при $\omega \le 1$ выпадение углерода возможно. На рис. 7 представлены результаты количественной оценки вероятности углеродоотложения в виде графических зависимостей критерия углеродоотложения ω от площади мембраны для мембранного конвертора при температуре 495 °C (кривая *1*).



Рис. 7. Зависимости термодинамической вероятности углеродоотложения ω от площади мембраны F: *1* – расчетные точки; *2* – граница углеродоотложения (ω=1)

На всем рабочем участке площади мембраны от 0 до 4 м² ω >1 и вероятность углеродоотложения отсутствует (рис. 7).

Таким образом, методом математического моделирования подтверждена проектная производительность МК-реформера по высокочистому водороду ~ 40 м³/ч даже при не самом благоприятном сочетании исходных технологических условий.

Однако расчетная производительность МК-реформера, близкая к проектной в рамках используемых модельных представлений достигается при величине расчетной площади мембраны ~ в 2,5 раза меньше, чем установленная площадь мембраны, что свидетельствует о ее нерациональном использовании.

Кроме того, удалось с достаточной точностью описать экспериментальную расходную характеристику и дать физическое обоснование ее прямо пропорциональному характеру, а также оценить ряд важных технологических показателей опытно-промышленного мембранного конвертора получения особо чистого водорода из природного газа.

3.2. Анализ параметров и режимов МК-реформера производительностью 40 м³H₂/ч с учетом состава сбросного газа

Ниже представлен более сложный вариант использования указанной выше математической модели [9] для анализа параметров и технологических режимов МК-устройств не только с точки зрения их производительности по водороду-продукту, но и с учетом состава сбросного газа, использование которого для поддержания рабочей температуры позволяет



уменьшить расход природного газа на обогрев и тем самым повысить общую энергоэффективность установки получения высокочистого водорода из природного газа.

Первоначально проанализировали результаты испытаний стационарной опытнопромышленной установки получения высокочистого водорода (99,999 об. %) из природного газа (ПГ) с проектной производительностью 40 м³H₂/ч на базе мембранного конвертора [2], устройство которого представлено в разд. 3.1. Величина установленной площади мембраны составила $F_{ver} = 10,3 \text{ м}^2$.

Схема единичного МК-модуля представлена на рис. 8. Исходный газовый поток смеси природного газа с водяным паром (A, рис. 8) поступает в полость предварительного конвертора $\Pi\Pi K$ (2, рис. 8) со стандартным Ni/Al₂O₃ катализатором в виде гранул с размерами 2–3 мм, на котором осуществлялась паровая конверсия природного газа без извлечения водорода согласно обратимым химическим реакциям CH₄+2H₂O=4H₂+CO₂, CO+H₂O=H₂+CO₂.



Рис.8. Схема индивидуального МК-реактора плоского типа: *А* – смесь природного газа с парами воды; *Б* – водород-продукт; *В* – сбросной газ; *L*₁ –участок предварительного конвертора; *L*₂ – участок конвертора, совмещенного с мембранным извлечением водорода; *L*_{общ} – участок мембранно-каталитического модуля;

M – мембрана из Pd-8Y сплава; $\Pi\Pi K$ – полость предварительного конвертора;

ПВД – полость высокого давления; ПНД – полость низкого давления;

1 – корпус мембранно-каталитического модуля; 2 – традиционный катализатор;

3 – дополнительный катализатор; 4 – пористая подложка из нержавеющей стали

Далее продукты паровой конверсии ПГ в виде газовой смеси, содержащей H_2 , H_2O , CO_2 , CO и CH_4 , поступали в полость высокого давления (*ПВД*, рис. 8), где вдоль поверхности мембраны установлен дополнительный никелевый катализатор рифленого типа (*3*, рис. 8), образующий каналы между катализатором и мембраной для прохождения разделяемой газовой смеси. Для удаления водорода-продукта (*Б*, рис. 8) из полости низкого давления (*ПНД*, рис. 8)) в мембранном конверторе использован металлогидридный побудитель расхода водорода [2].

Отметим, что конструкция единичного МК-конвертора практически полностью совпадает с расчетной схемой, заложенной нами в основу математической модели [9] (рис. 8). Исходные эксплуатационные данные и результаты расчетов МК-устройства производительностью 40 м³H₂/ч и экспериментальный состав сбросного газа представлены в табл. 5 [2].

Расчетами показано, что для рабочей температуры 500 °С проектная производительность МК-конвертора $Q_p = 40 \text{ м}^3 \text{H}_2/\text{ч}$ подтверждается при использовании в качестве исходных данных эксплуатационных технологических параметров при абсолютном давлении водорода-продукта в подмембранном пространстве $P_H = 0,048 \text{ MII}$ (табл.5).



Однако расчетный состав сбросного газа (в пересчете на сухой газ) существенно отличается от экспериментального. Расчетная площадь мембраны $F_{pac4}=4,025 \text{ m}^2$ при этих исходных данных составляет 39 % от $F_{yct}=10,3 \text{ m}^2$. Средняя расчетная плотность диффузионного потока водорода через мембрану в этом случае составляет $J_{H_2} = Q_p/F_{pac4}=40/4,025=9,94 \text{ m}^3\text{H}_2/(\text{m}^2\text{ч})$ и в 2,56 раза превышает проектную – $J_{H_2} = Q_p/F_{pac4}=40/10,3=3,88 \text{ m}^3\text{H}_2/(\text{m}^2\text{ч})$ (табл.5).

| Таблица 5 – Эксплуатационные и расчетные | параметры мембранного конвертора |
|--|--|
| производительности | ью 40 м ³ H ₂ /ч |

| | Параметры мембранного конвертора производительностью 40 м ³ H ₂ /ч | | | | | | | | | |
|-----------------------------------|--|-------------|---------------|-----------|-----------|-------|--------|--|--|--|
| Эксі | плуатацион | ные | | Расчетные | | | | | | |
| Темпера | гура, °C | 500-550 | | 500 | | 550 | | | | |
| Отнош | зение | 3–3,2 | 3 | | | | | | | |
| пар/уг. | лерод | | | | • | | | | | |
| Q _{IIF} , | м ³ /ч | 11,6 | 11,6 | 5 | 14,796 | 11,6 | 11,874 | | | |
| P _B , N | Р _В , МПа | | 0,9 | | | |),9 | | | |
| Р _Н , МПа | | 0,02–0,04 | 0,048 | 0,073 | | 0,048 | 0,073 | | | |
| F , 1 | M^2 | 10,3 | 4,025 | 5,773 | 7,335 | 2,233 | 3,626 | | | |
| Q _Р , м | ³ Н ₂ /ч | 40 | 40 | 31,36 | 40 | 42,16 | 40 | | | |
| J _{H2} ,м ³ Н | I ₂ /(м ² ч) | 3,88 | 9,94 | 5,43 | 5,45 | 18,9 | 11,03 | | | |
| Состав | H_2 | 15,5 | 10,93 | 18,06 | 18,06 | 10,55 | 16,15 | | | |
| сбросного | CO | 1,9 | 1,72 | 1,82 | 1,82 | 2,65 | 3,48 | | | |
| газа, об % | CO_2 | 64,73 | 82,0 | 62,0 | 61,98 | 85,73 | 75,62 | | | |
| | $\overline{CH_4}$ | 17,83 | 5,35 | 18,12 | 18,13 | 1,06 | 4,75 | | | |
| Примечани | е. Объемны | е расходы п | риведены к но | рмальным | условиям. | | | | | |

Поскольку, согласно модельным представлениям [9], ответственным параметром за отток водорода через мембрану является концентрационный предел X_{пред.} = P_H/P_B, при проведении дальнейших расчетов мы увеличили Р_н с 0,048 МПа до 0,073 МПа, а остальные исходные параметры сохранили неизменными. При указанных исходных данных расчетный состав сбросного газа удовлетворительно коррелирует с экспериментальными данными, но расчетпроизводительность МК-устройства Q_p уменьшилась с 40 до 31,36 м³H₂/ч ная (табл. 5), т.е. ниже проектной производительности 40 м³H₂/ч, но практически совпала с номинальной эксплуатационной производительностью по водороду-продукту МК-устройства Q_p=30 м³H₂/ч [2] при условиях его длительной эксплуатации (~3000 ч). Расчетная площадь мембраны $F_{pacy.}$ увеличилась с 4,025 м² до 5,773 м² и составила 56 % от $F_{yct.}$ =10,3 м², а средняя расчетная плотность диффузионного потока водорода через мембрану J_{H_2} в этом случае уменьшилась с 9,94 до 5,43 м³H₂/(м²ч) и приблизилась к проектной J_{H_2} =3,88 м³H₂/(м²ч) (табл. 5). Дополнительными расчетами установлено, что при снижении рабочей температуры до 475 °С (P_B=0,9 МПа; P_H=0,057 МПа; Q_{ПГ}=11,6 м³/ч) расчетный состав сбросного газа еще ближе к экспериментальному. При указанных выше условиях расчетные концентрации водорода, диоксида углерода, оксида углерода и метана составили соответственно: 15,23; 66,61; 1,19 и 16,97 об. %. Производительность МК-реформера составила Q_p=32,9 м³/ч (незначительно отличается от Q_p =31,36 м³H₂/ч), а F_{pac4} =5,96 м², что достаточно близко к F_{расч.}=5,773 м² (табл. 5).

Для сохранения проектной производительности на уровне $Q_p = 40 \text{ м}^3 \text{H}_2/\text{ч}$ при неизменных условиях предыдущего расчета расход природного газа $Q_{\Pi\Gamma}$ в исходной сырьевой смеси увеличили с 11,6 до 14,796 м³/ч. В этом случае J_{H_2} и расчетный состав сбросного газа практически не изменились, а расчетная площадь мембраны составила 7,335 м² и приблизилась к установленной площади мембраны и составила 71 % от $F_{\text{yct.}}=10,3 \text{ м}^2$ (табл. 5). К косвенному подтверждению необходимости повышения расхода природного газа $Q_{\Pi\Gamma}$ для сохранения производительности на уровне $Q_p=40 \text{ м}^3\text{H}_2/\text{ч}$ следует отнести увеличение числа индивидуальных МК-реакторов в мембранном конверторе со 112 до 128 единиц, отмеченное в более поздней работе японских исследователей [19].

В графическом виде результаты расчетов при температуре 500 °C, $Q_{\Pi\Gamma}=14,796 \text{ м}^3/\text{ч}$ и $P_{H}=0,073 \text{ МПа}$ представлены на рис. 9. По мере прохождения многокомпонентной газовой смеси вдоль поверхности мембраны за счет оттока водорода через мембрану и смещения химического равновесия (1) вправо равновесная концентрация водорода X_{H_2} над участком поверхности мембраны (кривая 2) уменьшается и приближается к концентрационному пределу $X_{\text{пред.}}=P_{\text{H}}/P_{\text{B}}=0,0811$ мольной доли, отмеченному горизонтальной пунктирной линией 3 (рис. 9).

При этих условиях движущая сила процесса диффузии водорода через мембрану стремится к нулю, а производительность МК-устройства (кривая 1) приближается к проектной величине $Q_p=40 \text{ м}^3 \text{H}_2/\text{ч}$, отмеченной горизонтальной пунктирной линией 4. Установленная площадь мембраны $F_{ycr.}=10,3 \text{ м}^2$ представлена вертикальной пунктирной линией 5 (рис. 9).

Результаты аналогичного анализа для рабочей температуры 550 °С приведены также в табл. 5. При исходном расходе природного газа $Q_{\Pi\Gamma}=11,6 \text{ м}^3/4 \text{ и } P_{H}=0,048 \text{ МПа расчетная}$ производительность МК-устройства несколько выше проектной и составляет $Q_p=42,16 \text{ м}^3\text{H}_2/4$, а расчетная площадь мембраны $F_{\text{расч.}}=2,233 \text{ м}^2$ (21,7% от $F_{\text{уст.}}=10,3 \text{ м}^2$).



Рис. 9. Зависимости производительности Q_p (*1*) и концентрации водорода X_{H2} (*2*) от площади мембраны F для мембранного конвертора производительностью 40 м³H₂/ч; *3* – уровень концентрационного предела X_{пред.}=0,0811 мольных долей; 4 – уровень проектной производительности Q_p=40 м³H₂/ч; 5 – уровень установленной площади мембраны F_{yct.}=10,3 м²

При увеличении P_H с 0,048 МПа до 0,073 МПа для увеличения расчетной производительности МК-конвертора до уровня проектной Q_p =40 м³H₂/ч поток природного газа $Q_{\Pi\Gamma}$ в исходной смеси незначительно изменили с 11,6 до 11,874 м³/ч. При этих условиях расчетная площадь мембраны F_{расч.}=3,626 м² и составляет 35,2 % от F_{уст.}=10,3 м². Однако расчетный состав сбросного газа при рабочей температуре 550 °C и абсолютных давлениях в *ПНД* P_H 0,048 и 0,073 МПа заметно отличается от экспериментального (табл. 5).

Проведенный анализ исследуемого МК-конвертора показал, что для $F_{ycr.}$ = 10,3 м² проектная производительность Q_p =40 м³H₂/ч подтверждается как при 500, так и при 550 °C. Показано, что при температуре 500 °C для согласования расчетных данных с экспериментальными по составу сбросного газа необходимо уменьшить среднюю плотность диффузионного потока водорода через мембрану J_{H_2} , например, путем увеличения давления в полости низкого давления P_H до 0,073 МПа, а для сохранения проектной производительности необходимо увеличить $Q_{\Pi\Gamma}$ в исходной смеси до 14,796 м³/ч.

Таким образом, на основании проведенного анализа методом математического моделирования установлено влияние исходных факторов, влияющих на выходные параметры МКреформера производительностью 40 м³H₂/ч, на основании которых можно выделить два возможных эксплуатационных режима исследуемого МК-устройства.

В случае 1-го режима при достаточно большом отборе водорода через мембрану, характеризуемого высокой средней плотностью диффузионного потока водорода через мембрану и реализуемого за счет относительно высокого перепада давлений по обе стороны от мембраны, достигается проектная производительность МК-устройства по высокочистому водороду для обеих исследованных температур. Но в этом случае установленная площадь мембраны используется не рационально. Для более рационального использования площади мембраны при штатных параметрах (t_{pa6} =500 °C; P_B =0,9 МПа; P_H =0,048 МПа) исходный расход природного газа Q_{III} необходимо увеличить до 27,92 м³/ч. При этих условиях расчетная производительность мембраны высокой активности катализатора возрастет в 2,38 раза до Q_p =95,2 м³/ч при расчетной площади мембраны $F_{pacy.}$ =9,95 м², не превышающей установленной площади мембраны $F_{ycr.}$ =10,3 м². Очевидно, что при реализации этого режима необходимо иметь в составе установки более производительный металлогидридный компрессор. Расчетный состав сбросного газа остается таким же, как и при исходном расходе природного газа Q_{III} =11,6 м³/ч. Однако в этом случае сбросной газ менее пригоден для обогрева МК-реформера.

В случае 2-го режима при условии снижения отбора водорода через мембрану за счет уменьшения перепада давлений (в нашем случае только за счет увеличения абсолютного давления в полости низкого давления) расчетный состав сбросного газа удовлетворительно коррелирует с экспериментальными данными, но только при температуре 500 °C. Еще более лучшая корреляция по составу сбросного газа наблюдается при рабочей температуре 475 °C, что может качественно свидетельствовать о неравномерном нагреве индивидуальных МК-реакторов по высоте. Площадь мембраны при этих условиях используется более рационально, а состав сбросного газа более пригоден для обогрева мембранного реформера с целью повышения общей энергетической эффективности всей установки получения высокочистого водорода из природного газа.

3.3. Анализ параметров МК-реформера производительностью 20 м³H₂/ч с учетом состава сбросного газа

В разделе представлен анализ результатов испытаний стационарной опытнопромышленной установки получения высокочистого водорода из природного газа с проектной производительностью 20 м³H₂/ч на базе мембранного конвертора, разработанного и испытанного той же японской компанией [1,12].





Рис. 10. Внешний вид установки на базе мембранного реформера производительностью 20 м³H₂/ч [12]

Внешний вид установки получения высокочистого водорода из природного газа на базе МК-реформера производительностью 20 м³H₂/ч представлен на рис.10, а упрощенная схема собственно МК-реформера – на рис. 11.

Конструктивно мембранный конвертор (20 м³H₂/ч) отличался от предыдущего (40 м³H₂/ч) и представлял собой цилиндрический корпус с внешним диаметром 640 мм и высотой 1000 мм [1]. Явно выраженный конструктивно предварительный конвертор природного газа в данном МК-реформере отсутствовал.



Рис. 11. Схема мембранного реформера производительностью 20 м³H₂/ч [1]: *1* – корпус; 2 – мембранный элемент плоского типа; 3 – выход сбросного газа; 4 – выход водорода-продукта; 5 – подача воздуха в горелку; 6 – подача топлива в горелку; 7 – горелка; 8 – распределительная плита горелки; 9 – смесь природного газа и водяного пара; 10 – выход топочных газов; 11 – катализатор

В центре цилиндрического корпуса (рис. 11) находилась нагревательная печь. В кольцевом зазоре между корпусами конвертора и нагревательной печи размещены традиционный



гранулированный катализатор конверсии метана (11) и 96 мембранных элементов (2, рис. 11) плоского типа с размерами 460×40×10 мм, состоящих из палладиевой мембраны толщиной 20 мкм на пористой металлической подложке.



Рис. 12. Внешний вид мембранных элементов плоского типа [14]

Величину общей установленной площади мембраны в МК-устройстве [1, 12] оценили на основании размеров одного мембранного элемента и общего количества элементов, которая составила F_{уст.}=0,46×0,1×96 =4,42 м² (рис. 12).

Исходные эксплуатационные данные и результаты расчета параметров МКустройства производительностью 20 м³H₂/ч представлены в табл. 6. Экспериментальный состав сбросного газа взят из работы [12].

Расчетами показано, что для рабочей температуры 500 и 550 °C проектная производительность МК-конвертора $Q_p = 20 \text{ м}^3 \text{H}_2/\text{ч}$ с запасом подтверждается при использовании в качестве исходных данных эксплуатационных технологических параметров (табл. 6) при абсолютном давлении водорода-продукта в подмембранном пространстве $P_H = 0,048 \text{ MI}a$.

Однако расчетный состав сбросного газа (в пересчете на сухой газ) существенно отличается от экспериментального. При температуре 500 °C расчетная площадь мембраны $F_{pacy} = 2,318 \text{ m}^2$ для исходных данных составляет 53,8 % от $F_{ycr} = 4,42 \text{ m}^2$.

| Параметры мембранного реактора производительностью 20 м ³ H ₂ /ч | | | | | | | | | |
|--|---|-----------|-------|-------|-----------|-------|-------|--|--|
| Экс | плуатационные | | |] | Расчетные | | | | |
| Темпе | ратура, °C | 550 | | 500 | | 550 | | | |
| Отношени | е пар/углерод | 3 | | | 3 | | | | |
| Q | _{IГ} , м ³ /ч | 6,68 | 6,6 | 8 | 7,266 | 6,68 | | | |
| P _B | , МПа | 0,93 0,93 | | | | | | | |
| Р _Н , МПа | | 0,04 | 0,048 | 0,073 | 0,073 | 0,048 | 0,073 | | |
| F, м ² | | 4,42 | 2,318 | 3,358 | 3,537 | 1,425 | 1,98 | | |
| Q | _Р , м ³ /ч | 21,5 | 23,16 | 18,4 | 20 | 24,36 | 22,64 | | |
| J _{Н2} , м | $1^{3}H_{2}/(M^{2}Y)$ | 4,86 | 9,73 | 5,48 | 5,65 | 17,1 | 11,43 | | |
| Состав | H ₂ | 18,8 | 10,53 | 17,39 | 17,43 | 10,04 | 15,62 | | |
| сбросного | CO | 2,3 | 1,68 | 1,8 | 1,8 | 2,54 | 3,41 | | |
| газа, об. | CO_2 | 59,5 | 82,79 | 63,34 | 63,32 | 86,48 | 76,47 | | |
| % | CH_4 | 19,3 | 5,01 | 17,37 | 17,45 | 0,94 | 4,5 | | |
| Примечани | Примечание. Объемные расходы приведены к нормальным условиям. | | | | | | | | |

Таблица 6 – Эксплуатационные и расчетные параметры мембранного конвертора производительностью 20 ${\rm M}^3{\rm H_2/v}$



Средняя расчетная плотность диффузионного потока водорода через мембрану в этом случае составляет $J_{H_2} = Q_p / F_{pacy.} = 23,16/2,318 = 9,73 \text{ м}^3 \text{H}_2/(\text{m}^2 \text{ч})$ и примерно в 2 раза превышает проектную – $J_{H_2} = Q_p / F_{pacy.} = 21,5/4,42 = 4,86 \text{ м}^3 \text{H}_2/(\text{m}^2 \text{ч})$ (табл. 6). Как и ранее (разд. 3.2), при проведении дальнейших расчетов мы увеличили P_H с 0,048 МПа до 0,073 МПа, а остальные исходные параметры сохранили неизменными.

В этом случае расчетный состав сбросного газа хорошо коррелирует с экспериментальными данными, но расчетная производительность МК-устройства Q_p уменьшилась с 23,16 до 18,4 м³H₂/ч, что лишь на 8 % ниже проектной производительности 20 м³H₂/ч. Средняя расчетная плотность диффузионного потока водорода через мембрану в этом случае составила $J_{H_2} = Q_p/F_{pacy.} = 18,4/3,358 = 5,47$ м³H₂/(м²ч) и приблизилась к проектной $J_{H_2} = 4,86$ м³H₂/(м²ч) (табл. 6).

Для сохранения проектной производительности на уровне $Q_p = 20 \text{ м}^3 \text{H}_2/\text{ч}$ при неизменных условиях предыдущего расчета расход природного газа $Q_{\Pi\Gamma}$ в исходной сырьевой смеси увеличили с 6,68 до 7,266 м³/ч. В этом случае J_{H_2} и расчетный состав сбросного газа практически не изменились, а расчетная площадь мембраны $F_{\text{расч}} = 3,537 \text{ м}^2$ и составила порядка 80 % от $F_{\text{уст}} = 4,42 \text{ м}^2$, что свидетельствует о более рациональном использовании мембраны.

В графическом виде результаты расчетов при температуре 500 °C, $Q_{\Pi\Gamma}=7,266 \text{ м}^3/\text{ч}$ и P_H=0,073 МПа в виде зависимостей Q_p -F (кривая 2) и X_{H2}-F (кривая 4) представлены на рис.13.



Рис. 13. Зависимости производительности Q_p (*I*) и концентрации водорода X_{H₂} (*2*) от площади мембраны F для мембранного конвертора производительностью 20 м³H₂/ч; *3* – уровень концентрационного предела X_{пред}.= 0,0811 мольных долей; *4* – уровень проектной производительности Q_p=20 м³H₂/ч; *5* – уровень установленной площади мембраны F_{уст.}=4,42 м²

Результаты аналогичного анализа для рабочей температуры 550 °С приведены также в табл. 6. При исходном расходе природного газа $Q_{\Pi\Gamma}=6,68 \text{ м}^3/\text{ч}$ и $P_H=0,048$ МПа расчетная производительность МК-устройства несколько выше проектной и составляет $Q_p=24,36 \text{ м}^3\text{H}_2/\text{ч}$, а расчетная площадь мембраны – $F_{\text{расч}}=1,425 \text{ M}^2$ (32,2% от $F_{\text{уст}}=4,42 \text{ M}^2$). При увеличении P_H с 0,048 МПа до 0,073 МПа без изменения потока природного газа $Q_{\Pi\Gamma}=6,68 \text{ M}^3/\text{ч}$ в исходной смеси $Q_p=22,64 \text{ M}^3\text{H}_2/\text{ч}$. При этих условиях расчетная площадь мембраны $F_{\text{расч}}=1,98 \text{ M}^2$ и составила 44,8 % от $F_{\text{уст}}=4,42 \text{ M}^2$. Однако расчетный состав сброс-



ного газа при рабочей температуре 550 °C при обоих абсолютных давлениях в ПНД $P_{\rm H}$ 0,048 и 0,073 МПа заметно отличался от экспериментального.

Таким образом, проведенный методом математического моделирования анализ параметров МК-конвертора с производительностью 20 м 3 H₂/ч показал, что в отличие от МКреформера с производительностью 40 м 3 H₂/ч его проектная производительность подтверждается расчетами практически во всех случаях без корректировки исходных технологических параметров.

В отличие от МК-реформера с производительностью 40 м³H₂/ч расхождение расчетного и экспериментального химического состава сбросного газа для МК-конвертора производительностью 20 м³H₂/ч при температуре 500 °C, Q_{III} =7,266 м³/ч и P_H =0,073 МПа существенно меньше. Можно предположить, что причиной лучшей сходимости расчетных и экспериментальных данных для МК-конвертора производительностью 20 м³H₂/ч является более равномерный нагрев катализатора и мембранных элементов по высоте.

3.4. Анализ параметров единичного МК-модуля с мембранными элементами плоского типа производительностью 0,39 м³ H₂/ч с учетом состава сбросного газа

Методом математического моделирования проанализировали результаты испытаний единичного МК-модуля получения высокочистого водорода из природного газа с максимальной производительностью 0,39 м³ H₂/ч компании Tokyo Gas Co Ltd [12, 13]. Упрощенная схема единичного МК-реактора представлена на рис. 14, а внешний вид – на рис. 15. Опытные эксплуатационные и расчетные параметры единичного МК-реактора производительностью 0,39 м³ H₂/ч представлены в табл. 7.



Рис.14. Схема индивидуального мембранно-каталитического модуля плоского типа: A – смесь природного газа с парами воды; Б – водород-продукт; B – сбросной газ; L_1 – участок предварительного конвертора; L_2 – участок конвертора, совмещенного с мембранным извлечением водорода; $L_{oбщ.}$ – участок мембранно-каталитического модуля; M – мембрана из Pd-8Y сплава; $\Pi\Pi K$ – полость предварительного конвертора; $\Pi B \square$ – полость высокого давления; $\Pi H \square$ – полость низкого давления; 1 – корпус мембранно-каталитического модуля; 2 – традиционный катализатор; 3 – дополнительный катализатор; 4 – пористая подложка из нержавеющей стали

Поскольку состав сбросного газа в литературе для единичного МК-реактора отсутствовал, расчетные данные в этом случае сравнивали с экспериментальными данными из табл. 5 и 6.





Рис.15. Внешний вид единичного мембранно-каталитического реактора [13]: *1* – выход водорода-продукта; *2* – подача смеси природного газа и водяного пара; *3* – выход сбросного газа

Величину установленной площади мембраны в единичном МК-реакторе [12, 13] оценили на основании размеров одного мембранного элемента и общего количества мембранных элементов, которая составила $F_{yct.} = 0,46 \times 0,1 \times 2 = 0,092$ м² (рис. 12).

Для рабочей температуры 500 °С производительность единичного МК-реактора при использовании в качестве исходных данных эксплуатационных технологических параметров (табл. 7) при абсолютном давлении водорода-продукта в подмембранном пространстве $P_{\rm H}$ =0,048 МПа равна 0,326 м³H₂/ч, что составляет 83,6 % от проектной производительности $Q_{\rm p}$ =0,39 м³H₂/ч.

| Параметры мембранно-каталитического модуля производительностью 0,39 м ³ H ₂ /ч | | | | | | | | |
|--|----------------------------------|-----------|-----------|-----------|------------|--------|--------|--|
| Экс | сплуатационные | | Расчетные | | | | | |
| Темпе | ратура, °С | 550 | | 500 | | 550 | | |
| Отношени | е пар/углерод | 3 | | | 3 | | | |
| Q _{II} | _Г , м ³ /ч | 0,0946 | 0,0946 | 0,1131 | 0,1445 | 0,0946 | 0,1158 | |
| P _B | , МПа | 0,9 | | | 0,9 | | | |
| P _H , MПа | | 0,04 | 0,048 | | 0,073 | 0,048 | 0,073 | |
| F, м ² | | 0,092 | 0,032 | 0,04 | 0,073 | 0,019 | 0,035 | |
| Q _n , м ³ /ч | | 0,39 | 0,326 | 0,39 | 0,39 | 0,344 | 0,39 | |
| J _{H2} ,м ³ H ₂ /(м ² ч) | | 4,23 | 10,2 | 9,75 | 5,34 | 18,1 | 11,1 | |
| Состав | H_2 | - | 10,95 | 10,92 | 18,05 | 10,46 | 16,16 | |
| сбросного | CO | - | 1,72 | 1,72 | 1,82 | 2,63 | 3,48 | |
| газа, об% | CO_2 | - | 81,95 | 82,03 | 62,03 | 85,88 | 75,6 | |
| | CH ₄ | _ | 5,38 | 5,33 | 18,1 | 1,03 | 4,76 | |
| Примечани | е. Объемные ра | схолы при | ивелены к | нормальны | м условиям | [. | | |

Таблица 7 – Эксплуатационные и расчетные параметры единичного МК-модуля производительностью 0,39 м³H₂/ч

Vandyshev A. B. / Analyzing the parameters of membrane catalytic systems for extraction of highly pure hydrogen from hydrocarbon feedstock with the application of mathematical modeling. http://dream-journal.org Не смотря на это обстоятельство, оценка общей производительности МК-реформера производительностью 40 м³H₂/ч, состоящего, по данным работ [2, 12], из 112 единичных МК-реакторов дает величину $Q_p=0,326\times112=36,5$ м³H₂/ч, а при скорректированном числе единичных МК-реакторов, равном 128 единицам, по данным более поздней работы этих же авторов [19], составила $Q_p=0,326\times128=41,7$ м³H₂/ч.

Для одновременного согласования расчетной производительности с проектной и состава сбросного газа с экспериментальными данными (табл. 5 и 6) изменили исходные величины $Q_{\Pi\Gamma}$ с 0,1131 до 0,1445 м³/ч и P_H с 0,048 до 0,073 МПа. Расчетная площадь мембраны при этих условиях увеличилась с 0,04 до 0,073 м², но не превысила F_{ycr.}=0,092 м². В графическом виде результаты расчетов при температуре 500 °C Q_{ПГ}=0,1445 м³/ч и P_H=0,073 МПа в виде расчетных зависимостей Q_p – F (кривая *1*) и X_{H₂} – F (кривая *2*) представлены на рис. 16. Отметим, что при температуре 500 °C Q_{ПГ}=0,1445 м³/ч и P_H=0,073 МПа расчетные (табл. 7) и экспериментальные составы сбросного газа (табл. 6) хорошо коррелируют между собой.



Рис.16. Зависимости производительности Q_p (*1*) и концентрации водорода X_{H2} (*2*) от площади мембраны F для единичного МК-модуля производительностью 0,39 м³H₂/ч; *3* – уровень проектной производительности Q_p=0,39 м³H₂/ч; *4* – уровень концентрационного предела X_{пред.}=0,0811 мольных долей; *5* – уровень установленной площади мембраны F_{уст.}=0,092 м²

Результаты аналогичного анализа для рабочей температуры 550 °С также приведены в табл. 7. При $Q_{\Pi\Gamma}$ =0,0946 м³/ч и P_{H} =0,048 МПа производительность единичного МК-модуля составила Q_{p} =0,344 м³H₂/ч (88 % от проектной). При увеличении $Q_{\Pi\Gamma}$ с 0,0946 до 0,1158 м³/ч и P_{H} с 0,048 до 0,073 МПа удается поднять производительность единичного МК-реактора до проектного значения P_{H} =0,39 м³H₂/ч, однако при этих условиях состав сбросного газа, как и в предыдущих примерах, заметно расходится с экспериментальными данными (табл. 5 и 6).

Проведенный анализ единичного МК-модуля (рис. 16) с производительностью 0,39 м³H₂/ч, как и в предыдущих примерах, показал, что при задании определенных технологических условий (температура 500 °C, $Q_{\Pi\Gamma}$ =0,1445 м³/ч и P_H = 0,073 МПа) можно одновременно максимально приблизить расчетную производительность единичного МК-модуля к проектной, а расчетный состав сбросного газа – к экспериментальным данным.

Таким образом, на примере трех различных по конструкции МК-устройств с плоскими мембранными элементами производительностью 40, 20 и 0,39 м³H₂/ч подтверждена адекватность используемой математической модели [9].

Установлена хорошая сходимость расчетных и экспериментальных данных не только с точки зрения производительности МК-устройств по водороду-продукту, но и с учетом со-



става сбросного газа, предназначенного для обогрева мембранного реформера в целях повышения общей энергетической эффективности МК-установки получения высокочистого водорода из природного газа.

4. Анализ параметров получения высокочистого водорода из метана в лабораторном мембранном конверторе трубчатого типа с палладиевой мембраной толщиной 4 мкм

В данном разделе с помощью той же математической модели [9] на ряде примеров проанализированы экспериментальные данные, полученные на лабораторном мембранном конверторе трубчатого типа [20, 21] с мембраной из чистого палладия толщиной порядка 4 мкм.

Подробная схема лабораторной установки с МК-конвертором приведена в работе [21]. Упрощенная схема собственно самого лабораторного МК-конветора с общей рабочей длиной 60 мм изображена на рис. 17. Лабораторный мембранный конвертор [20, 21] представлял собой две коаксиально расположенные трубы, в кольцевой зазор между которыми помещен катализатор конверсии метана К (рис. 17). Снаружи лабораторный МК-конветор обогревался электронагревателем.





А – вход исходной смеси CH₄ – 3H₂O; В – выход сбросного газа; С – вход продувочного
 газа (Ar); D – выход смеси водорода и продувочного газа; К – катализатор конверсии метана;
 М – Рd-мембрана; L₁ – зона традиционной конверсии метана; L₂ – зона мембранного извлечения водорода, совмещенного с конверсией метана; ПВД – полость высокого давления; ПНД – полость низкого давления; HT – наружная труба; BT – внутренняя труба

Наружная труба лабораторного МК-конвертора (*HT*) с внутренним диаметром 20 мм изготовлена из нержавеющей стали. Внутренняя труба (*BT*) лабораторного МК-конвертора с наружным диаметром 10 мм изготовлена из керамики (Al₂O₃), на пористом участке которой L_2 =50 мм нанесена тонкопленочная мембрана из чистого палладия толщиной порядка 4 мкм. Средний размер пор керамической подложки составлял 500 нм. В качестве исходного сырья для получения ОЧВ использована смесь CH₄ – 3H₂O, которую подавали на вход *A* лабораторного МК-конвертора. В кольцевом зазоре МК-конвертора или в полости высокого давления ($\Pi B A$) на начальном участке L_1 =10 мм осуществлялась традиционная паровая конверсия метана с образованием пятикомпонентной газовой смеси (H₂, H₂O, CO₂, CO и CH₄), согласно обратимым химическим реакциям и CH₄+2H₂O=4H₂+CO₂, CO+H₂O=H₂+CO₂. Далее продукты паровой конверсии метана по кольцевому зазору поступали в зону L_2 , в которой под действием перепада давлений на мембране происходило извлечение водорода, совмещенное с каталитической конверсией метана. Обедненная по водороду многокомпонентная газовая смесь удалялась из кольцевого зазора лабораторного МК в виде сбросного газа через выход *B*. Водород диффундировал через палладиевую мембрану во внутреннюю полость керамиче-



ской трубы или в полость низкого давления ($\Pi H \square$) и вместе с продувочным газом (Ar) удалялся из МК через выход *D*. Подача продувочного газа (Ar) в МК осуществлялась через вход *C*. Продувочный газ использовался в лабораторном мембранном конверторе [20] для снижения парциального давления водорода в $\Pi H \square$ с целью интенсификации процесса его мембранного извлечения (рис. 17).

Первоначально методом математического моделирования проанализировали представленные в графическом виде экспериментальные температурные зависимости плотности диффузионного потока водорода через мембрану J_{H_2} в диапазоне температур 450 – 550 °C [20]. Опыты проводили при фиксированном абсолютном давлении в *ПВД* лабораторного мембранного конвертора P_B =0,9 МПа и постоянном отношении потока продувочного газа к потоку метана I = Q_{Ar}/Q_{CH_4} = 2,6 [20].

При отсутствии полного набора исходных данных [20], необходимых для проведения расчетов, объемный расход исходной смеси $CH_4 - 3H_2O$ задали постоянным и равным $Q_0=0,019 \text{ м}^3/\text{ч}$, а парциальное давление водорода в *ПНД* лабораторного МК-конвертора приближенно приняли также фиксированным и равным $p_B=0,055$ МПа. Отметим, что в данном разделе все объемные расходы приведены к нормальным условиям. Необходимый для проведения вычислений коэффициент удельной водородопроницаемости γ (см³H₂ мм см⁻² атм^{-0.5}) для чистого палладия оценивали по уравнению

$$\gamma = 0,20711 \cdot \exp(-17372,9/8,314 \cdot T), \tag{34}$$

полученному на основании регрессионного анализа экспериментальных данных [17, 22] по изучению водородопроницаемости чистого палладия.

В качестве иллюстраций результаты расчетов с использованием математической модели [9] для трех температур 450, 500 и 550 °С представлены на рис. 18. При фиксированном потоке исходной газовой смеси CH₄ – 3H₂O Q₀=0,019 м³/ч производительность исследуемого лабораторного МК-конвертора по водороду Q_p (*1*–3) с увеличением температуры растет. Однако выход кривых Q_p–F на насыщение происходит при разных величинах площади мембраны, причем, чем выше температура, тем меньшая площадь мембраны требуется для выхода на насыщение.

Результаты расчетов, представленные кривыми l'-3' на рис. 18 показывают, что при увеличении температуры, с одной стороны, возрастает концентрация водорода на входе в зону L_2 лабораторного МК-конвертора (рис. 17), а с другой стороны, с ростом температуры согласно уравнению (34) увеличивается коэффициент удельной водородопроницаемости палладиевой мембраны. Оба эти фактора влияют на скорость оттока водорода через мембрану, что отражается на ходе кривых l'-3' при их выходе на концентрационный предел $X_{\rm пред.} = p_{\rm H}/P_{\rm B} = 0,055/0,9 = 0,061$ моль. доли при расчетных площадях F, меньших установленной площади мембраны F_{ver.}=15,7 см².

При достижении концентрации водорода X_{H_2} в разделяемой газовой смеси в объеме *ПВД* над участком поверхности мембраны ΔF концентрационного предела 3 движущая сила процесса диффузии водорода через мембрану становится близкой к нулю и дальнейшее увеличение производительности лабораторного мембранного конвертора по ОЧВ не происходит (*1–3*, рис. 18).





Рис. 18. Зависимости производительности лабораторного МК Q_p (*1*–3) и концентрации водорода X_{H₂} (*1'–3'*) от площади мембраны F при P_B=0,9 МПа, P_H=0,055 МПа, Q₀=0,019 м³/ч и I=Q_{Ar}/Q_{CH₄}=2,6; *1* и *1'–450*; *2* и *2'–500*; *3* и *3'–550* °C; *4*–уровень концентрационного предела X_{пред.}=0,061 мольной доли; *5*–уровень установленной площади мембраны F_{vcr.}=0,00157 м²

Вертикальной пунктирной линией 5 на рис. 18 отмечен уровень установленной площади мембраны $F_{yct.}=15,7 \text{ см}^2$. Аналогичные расчеты были проведены и при других температурах в исследуемом температурном интервале 450 – 550 °C, результаты которых представлены в табл. 8.

| t, °C | <i>р</i> н, | Q _p , м ³ /ч | F, м ² | J _{H2} , | $J_{H_{2}}^{1}$, | q _v , | q _M , | CK, % | | | |
|--|-------------|------------------------------------|-------------------|-------------------------|---------------------|---------------------------------|-----------------------------|-------|--|--|--|
| | МΠа | r | | $M^{3}/(H \cdot M^{2})$ | м ³ /(ч· | м ³ H ₂ / | моль.Н ₂ /моль.С | | | | |
| | | | | | M^2) | M ³ | H_4 | | | | |
| | | | | | / | сырья | | | | | |
| 450 | 0,047 | 0,01094 | 0,001333 | 6,94/7,32* | 8,2 | 0,576 | 2,3 | 68,5 | | | |
| 475 | 0,054 | 0,0143 | 0,001123 | 9,1/8,8* | 12,7 | 0,752 | 3,01 | 79,6 | | | |
| 500 | 0,057 | 0,0163 | 0,000872 | 10,4/10,2* | 18,7 | 0,858 | 3,43 | 89,98 | | | |
| 525 | 0,058 | 0,0173 | 0,000598 | 11,1/11,0* | 28,9 | 0,91 | 3,64 | 95,4 | | | |
| 560 | 0,06 | 0,0187 | 0,000453 | 11,91/11,9* | 41,3 | 0,98 | 3,82 | 97,8 | | | |
| *Экспериментальные данные из работы [20] | | | | | | | | | | | |

Таблица 8 – Влияние температуры на параметры лабораторного мембранного конвертора [20]

Используя рассчитанные величины Q_p (табл. 8) для каждой из исследованных температур, вычислили средние плотности диффузионного потока водорода через мембрану $J_{\rm H_2}$ по формуле $J_{\rm H_2} = Q_p/F_{\rm yct.}$ (где $F_{\rm yct.} = 15,7~{\rm cm}^2$ [20]) и $J_{\rm H_2}^1$ по формуле $J_{\rm H_2}^1 = Q_p/F_{\rm pacч.}$, где $F_{\rm pacч.}$ – расчетная площадь мембраны, необходимая для достижения максимальной производительности лабораторного МК.

На основании расчетных данных в координатах J_{H_2} – t построили температурные зависимости средней плотности потока диффузии водорода через мембрану J_{H_2} и $J_{H_2}^1$, представленные на рис. 19, соответственно, кривыми *1* и 2.

Треугольными точками на рис. 19 нанесены экспериментальные величины J_{H_2} из работы [20], отмеченные звездочкой в табл. 8, которые хорошо укладываются на расчетную кривую I, что свидетельствует об адекватности применяемой математической модели [9] в



том случае, когда расчет $J_{\rm H_2}$ осуществляется на всю установленную площадь мембраны 0,00157 $\rm m^2.$



Рис. 19. Температурные зависимости плотности диффузионного потока водорода через мембрану при $P_B=0,9$ МПа, $P_H=0,055$ МПа, $Q_0=0,019$ м³/ч и $I=Q_{Ar}/Q_{CH_4}=2,6$:

1 – расчет на установленную площадь мембраны (F=0,00157 м²); 2 – расчет на рабочую площадь мембраны (табл. 8); 3 – экспериментальные данные для лабораторного мембранного конвертора [20]

Расчетная кривая 2 на рис. 19 располагается выше кривой 1 поскольку в этом случае учитывалось изменение расчетной рабочей площади мембраны, необходимой для достижения максимальной производительности по ОЧВ Q_p , которая при увеличении рабочей температуры уменьшается и в соответствии с рис. 18 и табл. 8 принимает значения, меньше установленной площади мембраны $F_{ycr.}=15,7 \text{ см}^2$ [20]. В этом случае величины средних плотностей диффузионных потоков водорода через мембрану $J_{H_2}^1$ существенно выше величин J_{H_2} (табл. 8). Кроме того, форма кривой 2 на рис. 19 более адекватно отражает физический смысл экспоненциальной температурной зависимости средней плотности диффузионного потока водорода через палладиевую мембрану.

Из проведенного анализа следует, что для экспериментального достижения высоких средних плотностей диффузии водорода через мембрану J_{H_2} необходимо с увеличением температуры повышать поток исходной газовой смеси $CH_4 - 3H_2O Q_0$ таким образом, чтобы в процессе извлечения водорода в лабораторном мембранном конверторе была задействована вся установленная площадь мембраны. Далее по формуле

$$\mathbf{p}_{\mathrm{H}} = \mathbf{P}_{\mathrm{H}} \left(1 + \mathbf{I} \cdot \frac{\mathbf{Q}_{0} \cdot \mathbf{0}, 25}{\mathbf{Q}_{\mathrm{P}}} \right)$$
(35)

уточнили величины парциального давления водорода p_H в *ПНД* лабораторного МК и представили в табл. 8. При вычислениях абсолютное давление в *ПНД* лабораторного мембранного конвертора принято равным атмосферному ($P_H=0,1$ МПа), поскольку согласно схеме лабораторной установки [21] полость низкого давления мембранного конвертора сообщена с атмосферой через измеритель расхода газа. Для проведения вычислений по приведенной выше формуле (4) величина отношения потоков продувочного газа и метана I=Q_{Ar}/Q_{CH4}=2,6 известна по условиям проведения эксперимента [20]. Величина потока исходного сырья, при-



нятая нами $Q_0=0,019 \text{ м}^3/\text{ч}$, также известна, а значения Q_p для каждой исследуемой температуры для проведения расчетов брали из табл. 8.

Результаты вычислений парциального давления водорода p_H в ПВД лабораторного мембранного конвертора по формуле (4) представлены в табл. 8. Средняя величина p_H при температурах 450, 475, 550, 525 и 550 °C составила 0,0552 МПа и практически не отличалась от заданной нами величины $p_H = 0,055$ МПа. Отметим, что несмотря на принятые допущения сходимость расчетных и экспериментальных данных [20] в координатах J_{H_2} - t (1, рис. 19) вполне удовлетворительная. Дополнительно был рассчитан ряд техноэкономических показателей: удельные объемный q_v и мольный q_M выходы водорода, а также степень конверсии метана (*CK*) табл. 8. Эти показатели дают наглядное представление об эффективности получения водорода в лабораторном мембранном конверторе.

В качестве 2-го примера с помощью математического моделирования проанализировали экспериментальные графические зависимости [20] плотности диффузионного потока водорода через мембрану J_{H_2} от отношения потока продувочного газа к потоку метана $I = Q_{Ar}/Q_{CH_4}$.

Таблица 9 – Влияние отношения продувки I = Q_{Ar}/Q_{CH4} на параметры лабораторного мембранного конвертора [20]

| р _н , МПа | $I = Q_{Ar} / Q_{CH_4}$ | Q ₀ , м ³ /ч | Q _р м ³ /ч | Fм ² | $J_{H_2} M^3 / (\Psi \cdot M^2)$ | $J'_{H_2} M^3 / (\Psi M^2)$ | СК, % |
|-------------------------|-------------------------|------------------------------------|----------------------------------|-----------------|----------------------------------|-----------------------------|-------|
| 0,1 | 0 | | 0,0112 | 0,00157 | 7,1 | 7,12 | 62,9 |
| 0,09 | 0,252 | | 0,0142 | 0,00155 | 9,02 | 9,09 | 71,42 |
| 0,08 | 0,656 | 0.0257 | 0,0169 | 0,00145 | 10,74 | 11,61 | 79,26 |
| 0,06 | 2,196 | 0,0237 | 0,0212 | 0,00112 | 13,48 | 18,98 | 91,6 |
| 0,05 | 3,517 | | 0,0227 | 0,00093 | 14,43 | 24,5 | 95,6 |
| 0,04 | 5,537 | | 0,0237 | 0,00073 | 15,1 | 32,4 | 98,08 |

В этом случае фиксированными технологическими параметрами являлись рабочая температура t=550 °C и абсолютное давление в *ПВД* лабораторного мембранного конвертора (рис. 17) P_B=0,5 МПа [20]. При недостатке исходных данных, необходимых для проведения расчетов, расход исходной смеси CH₄ – 3H₂O был принят нами равным Q₀=0,0257 м³/ч. Для проведения дальнейших расчетов задали ряд фиксированных значений парциального давления водорода $p_{\rm H}$ в *ПВД* лабораторного мембранного конвертора, равных соответственно: 0,1; 0,09; 0,08; 0,06 и 0,04 МПа (табл. 9).

Для каждой величины парциального давления водорода p_H в ПВД лабораторного мембранного конвертора в диапазоне от 0,1 до 0,04 МПа (табл. 9) с помощью математической модели [9] рассчитали зависимости $Q_p - F$ и $X_{H_2} - F$. В качестве иллюстраций результаты расчетов для трех фиксированных величин парциального давления водорода p_H в подмембранном пространстве лабораторного мембранного конвертора, равных 0,09; 0,06 и 0,04 МПа, в виде графиков приведены на рис. 20.





Рис. 20. Зависимости производительности лабораторного мембранного конвертора $Q_p(1-3)$ и концентрации водорода $X_{H_2}(1'-3')$ от площади мембраны F при P_B=0,5 MПа, Q_0 =0,0257 м³/ч и температуре 550 °C: 1 и 1' – p_H=0,09; 2 и 2' – p_H=0,06; 3 и 3' – p_H=0,04 МПа; 4, 5 и 6 – уровни концентрационного предела $X_{пред}$ соответственно равные 0,18; 0,12 и 0,08 моль. долей; 7 – уровень установленной площади мембраны F=0,00157 м²

С уменьшением парциального давления водорода p_H от 0,1 до 0,04 МПа производительность лабораторного мембранного конвертора Q_p (*1–3*) увеличивается с 0,0112 до 0,0237 $M^3/4$. При этом площадь мембраны, необходимая для достижения максимальной производительности по водороду, сокращается с 0,00157 до 0,00073 M^2 (табл. 9). Из Q_p – F зависимости величина расчетной площади мембраны $F_{pac4.}$ =0,00073 M^2 при p_H =0,04 МПа составляет 47 % от общей установленной площади мембраны $F_{ycr.}$ =15,7 с M^2 в лабораторном мембранном конверторе.

Результаты расчетов, представленные кривыми I'-3' на рис. 20, поясняют влияние парциального давления водорода p_H в *ПНД* лабораторного мембранного конвертора, связанного с отношением продувки $I = Q_{Ar}/Q_{CH_4}$ [20], на производительность по ОЧВ Q_p .

Уменьшение парциального давления водорода p_H с 0,09 до 0,04 МПа приводит к снижению концентрационного предела $X_{\text{пред.}}$ от 0,18 до 0,08 мольных долей (4, 5, 6 рис. 20) и как следствие к увеличению движущей силы процесса диффузии водорода через мембрану, что отражается на увеличении производительности МК по водороду (1–3 рис. 20).

Повышение интенсивности оттока водорода через мембрану при фиксированном потоке исходной газовой смеси $CH_4 - 3H_2O Q_0 = 0,0257 \text{ м}^3/\text{ч}$ сокращает площадь мембраны с 0,00155 до 0,00073 м², необходимую для максимально полного извлечения водорода при данных условиях эксплуатации. Из X_{H_2} – F зависимости при $p_H=0,04$ МПа величина площади мембраны, необходимой для полного извлечения водорода ($F_{pacy.}=0,00073 \text{ м}^2$), составляет 46,5% от установленной площади мембраны $F_{ycr.}=15,7 \text{ см}^2$ [20].

По формуле

$$\mathbf{I} = \left[(\mathbf{P}_{\rm H} / \mathbf{p}_{\rm H}) - 1) \right] / 0.25 \cdot \mathbf{Q}_{\rm 0},$$
(36)


зная величину абсолютного давления в *ПНД* лабораторного МК-конвертора $P_{\rm H}$ =0,1 МПа, расход исходной газовой смеси Q_0 =0,0257 м³/ч для каждого принятого значения $p_{\rm H}$ (табл. 9) рассчитали отношения продувки I, которые также поместили в табл. 9 (колонка 2). Далее, используя величины $Q_{\rm p}$ и F, приведенные соответственно в колонках 4 и 5 табл. 9, по формулам $J_{\rm H_2}=Q_{\rm p}/F_{\rm ycr.}$ и $J_{\rm H_2}=Q_{\rm p}/F_{\rm pacч.}$ рассчитали средние плотности потока диффузии водорода $J_{\rm H_2}$ и $J_{\rm H_2}$ (табл. 9). На основании расчетных данных на рис. 21 в координатах $J_{\rm H_2}$ - I (I = $Q_{\rm Ar}/Q_{\rm CH_4}$) построили зависимости средних плотностей потоков диффузии водорода через палладиевую мембрану $J_{\rm H_2}$ -I (*I*) и $J_{\rm H_2}$ -I (*2*) от отношения продувки *I*.



Рис. 21. Зависимость плотности потока диффузии водорода через мембрану от коэффициента продувки I = Q_{Ar}/Q_{CH_4} при P_B=0,5 МПа, Q_0 =0,0257 м³/ч и температуре 550 °C: *I* – расчет на всю площадь мембраны (*F*=0,00157 м²); *2* – расчет на рабочую площадь мембраны; *3* – экспериментальные точки для лабораторного мембранного конвертора [20]

На график (рис. 21) нанесли координаты экспериментальных точек J_{H_2} из работы [20] равных: 6,5; 10,8; 13; 13,5; 14,2 м³/м²ч соответственно при отношениях продувки I = Q_{Ar}/Q_{CH_4} : 0; 1,0; 1,75; 2,5; 3,4, которые хорошо укладываются на расчетную кривую *I*, что свидетельствует об адекватности используемой математической модели [9], в том случае, когда расчет J_{H_2} осуществляется на всю установленную площадь мембраны.

Расчетная кривая 2 на рис. 21 располагается выше кривой *I*, поскольку в этом случае учитывалось изменение расчетной рабочей площади мембраны, необходимой для достижения максимальной производительности по высокочистому водороду Q_p , которая при увеличении отношения продувки $I = Q_{Ar}/Q_{CH_4}$ уменьшается и в соответствии с рис. 20 и табл. 9 принимает значения меньше установленной площади мембраны $F_{ycr.}=15,7$ см² [20].

Из проведенного анализа следует, что для экспериментального достижения высоких средних плотностей диффузии водорода через мембрану J_{H_2} необходимо при увеличении отношения продувки $I = Q_{Ar}/Q_{CH_4}$ поток Q_0 исходной газовой смеси $CH_4 - 3H_2O$ повышать таким образом, чтобы в процессе извлечения водорода в лабораторном мембранном конверторе участвовала вся установленная площадь мембраны.

Отметим, что в рассмотренных выше двух случаях хорошая корреляция результатов моделирования и экспериментальных данных [20] достигнута при использовании в расчетах наиболее достоверных величин коэффициентов удельной водородопроницаемости γ для чистого палладия [22].

На основании указанного выше обстоятельства можно полагать, что в случае лабораторного мембранного конвертора [20] с мембраной толщиной 4 мкм процесс оттока водорода из полости высокого в полость низкого давления на каждом участке площади мембраны ΔF лимитируется диффузионной стадией. В этом случае наличие пористой керамической подложки практически не оказывает влияния на механизм проникновения водорода через мембрану из чистого палладия толщиной 4 мкм.

Таким образом, проведенный в разделе анализ показал, что с помощью математической модели идеального вытеснения [9], учитывающей сток массы водорода через мембрану и химическое взаимодействие в газовой фазе, удалось количественно описать основные экспериментальные зависимости лабораторного мембранного конвертора трубчатого типа с мембраной из чистого палладия толщиной 4 мкм и площадью 15,7 см².

5. Анализ расчетных параметров модельного мембранно-каталитического конвертора трубчатого типа для получения высокочистого водорода из метана

В предыдущих разделах показано, что математическая модель мембранного извлечения высокочистого водорода в режиме идеального вытеснения [9] из продуктов паровой конверсии углеводородов, учитывающая отток водорода под действием перепада давлений через сплошную мембрану из палладиевого сплава и химическое взаимодействие между компонентами газовой фазы, адекватно описывает экспериментальные данные МК-устройств разной производительности.

В данном разделе с помощью указанной выше модели [9] проанализированы основные расчетные параметры модельного мембранного реформера трубчатого типа [23], для расчетов использована "кинетическая" математическая модель реактора идеального вытеснения с одновременным отводом водорода через палладиевую мембрану. Особое внимание в этой модели уделялось учету тепло- и массопереноса в направлении, поперечном основным газовым потокам в реакционном пространстве мембранного реформера. Известны подобные кинетические математические модели и других авторов [24, 25].

Конструктивно модельный мембранный реформер, выбранный в качестве объекта исследований, состоял из 25 трубчатых МК-элементов [23] длиной 400 мм, обогреваемых снаружи дымовыми газами, с мембраной толщиной 20 мкм и общей площадью 0,314 м² из палладиевого сплава B-1 [23] на пористой подложке.

Упрощенная схема единичного МК-элемента представлена на рис. 22. Исходное сырье в виде смеси $CH_4 + 3H_2O$ (A, рис. 22) поступает в полость предварительного конвертора (участок L_1 =40 мм) с гранулированным катализатором (K₁) диаметром 3 мм, на котором осуществляется паровая конверсия метана без извлечения водорода согласно обратимым химическим реакциям:

$$CH_4 + 2H_2O = 4H_2 + CO_2$$
, $CO + H_2O = H_2 + CO_2$.

Далее продукты паровой конверсии метана в виде газовой смеси, содержащей H_2 , H_2O , CO_2 , CO, CH_4 , поступают в полость высокого давления ($\Pi B \square$) – участок L_2 =400 мм, где вдоль поверхности мембраны M установлен дополнительный структурированный никелевый катализатор K_2 , обладающий высокой каталитической активностью. Удаление сбросного газа осуществляется через выход B.



Рис. 22. Схема единичного МК-элемента модельного мембранного конвертора [23]: *А* – вход исходной смеси CH₄–3H₂O; *B* – выход сбросного газа; *C* – вход продувочного газа (пар); *D* – выход водорода или смеси водорода и продувочного газа; *K*₁ и *K*₂ – гранулированный и структурированный катализаторы конверсии метана соответственно; *M* – мембрана; *L*₁ – зона традиционной конверсии метана; *L*₂ – зона мембранного извлечения водорода, совмещенного с конверсией метана; *ПВД* – полость высокого давления; *ПНД* – полость низкого давления; *HT* и *BT* – наружная и внутренняя труба модельного МК-конвертора соответственно

В качестве одного из вариантов удаление водорода-продукта осуществляется из полости низкого давления ($\Pi H \square$) самотеком через выход *D*. В качестве другого варианта для принудительного удаления высокочистого водорода из $\Pi H \square$ модельного мембранного конвертора через выход *D* использовался водяной пар (1,5 кг/ч), подаваемый через вход *C* [23].

Рабочая температура МК-реформера составляет 600 °С абсолютное давление газа над мембраной $P_B=1,0$ МПа, а расход метана в исходной CH_4+3H_2O смеси $Q_{CH_4}=0,624$ м³/ч [23]. Рассмотрены два основных режима работы модельного МК-устройства: *режим 1* – без продувки полости низкого давления паром и *режим 2* – с продувкой *ПНД* водяным паром. В первом случае абсолютное давление водорода-продукта принято равным 0,1 МПа, а во втором – $P_H=0,05$ МПа, эквивалентное разбавлению водорода-продукта водяным паром. Необходимые для проведения расчетов величины коэффициентов удельной водородопроницаемости водорода для сплава В-1 взяты из работы [27].

Принципы методики расчетов в рамках модели [9] проиллюстрированы графически на рис. 23. По мере увеличения площади мембраны F производительность модельного мембранного реформера по водороду-продукту Q_P (кривая *1*, рис. 23) для *режима 1* возрастает до тех пор, пока концентрация водорода X_{H_2} (кривая *3*, рис. 23) над участком поверхности мембраны за счет оттока H_2 через мембрану с учетом смещения химического равновесия (1) вправо не приблизится к концентрационному пределу $X_{nped} = P_H/P_B = 0,1$ МПа, изображенному на рис. 23 горизонтальной пунктирной линией *3*'.

В случае *режима 2* производительность модельного мембранного реформера по водороду-продукту Q_p (кривая 2, рис. 23) по мере увеличения площади мембраны увеличивается до тех пор пока концентрация водорода X_{H_2} (кривая 4, рис. 2) не приблизится к концентрационному пределу $X_{пред.}$ =0,05 мольных долей, отмеченному на рис.23 пунктирной линией 4'. Изменение расчетных концентраций метана X_{CH_4} в надмембранном пространстве представлено на рис. 23 кривыми 5 и 6 и иллюстрирует опосредованное участие метана в извлечении высокочистого водорода через смещение химического равновесия (1) вправо по мере отвода водорода через мембрану. Числовые значения основных параметров модельного мембранного реформера для *режимов 1* и 2 в рамках модели [9] представлены в табл. 10 (строки 1 и 2). Горизонтальными пунктирными линиями l', 2' на рис. 23 изображены уровни производительности модельного мембранного реформера для двух рассматриваемых режимов по



данным работы [23]. В круглых скобках (строки 1 и 2, табл. 10) приведены величины расчетных параметров из работы [23], отмеченные (*).



Рис. 23. Зависимости производительности Q_p (1, 2), а также концентраций водорода X_{H₂} (3, 4) от площади мембраны F модельного мембранного конвертора при температуре 600 °C: 1, 3 – P_H=0,1 МПа; 2, 4 – p_H=0,05 МПа; 1′– уровень производительности Q_p=1,61 м³/ч без продувки [23]; 2′– уровень производительности Q_p=2,2 м³/ч с продувкой [23]; 3′– уровень Х_{пред.}=0,1 мольные доли; 4′– уровень Х_{пред.}=0,05 мольных долей; 7 – уровень установленной площади мембраны F_{уст.}=0,314 м²

Для *режима 1* производительность по водороду-продукту (Q_p) из работы [23] ниже наших расчетов на 26,8 % (рис. 23), степень конверсии метана (СК) меньше наших расчетов на 20 %, а объемный выход водорода (q_v) ниже на 27,3 % (табл. 10). Степень конверсии про-изводили по формуле (37) из работы [20]. $CK = (X_{CO}+X_{CO_2})/(X_{CO}+X_{CO_2}+X_{CH_4})$ (37), где $X_{CO}, X_{CO_2}, X_{CH_4}$ – мольные доли компонентов газовой фазы.

В случае *режима 2* параметры модельного мембранного реформера (величины в круглых скобках в строке 2, табл. 10) из работы [23] ниже наших расчетов: Q_p на 8,2 % (рис. 23), степень конверсии метана (СК) на 4,7 %, объемный выход водорода (q_v) на 6,3 %. Расчетная площадь мембраны по нашим расчетам для *режима 1* $F_{pacч.}$ составила 0,314 м² и совпала с $F_{ycr.}$. По нашим оценкам, расчетная площадь $F_{pacч.}$, сопряженная с катализатором K_2 (рис. 22) для *режима 2* составила 0,184 м² (строка 2, табл. 10 и кривая 2, рис. 23), т. е. всего 58,6 % от $F_{ycr.}$ =0,314 м², что свидетельствует о нерациональном использовании мембраны. Этому факту никакого внимания в работе [23] не уделялось.

Более того, оценка расчетной площади мембраны по формуле $F_{pacu.} = Q_p/J_{H_2}$, с учетом данных работы [23] (строка 2, табл. 10 величины в круглых скобках), показала, что $F_{pacu.} = 2,2/7,1 = 0,31 \text{ M}^2$ и практически совпадает с $F_{ycr.} = 0,314 \text{ M}^2$, но существенно расходится с нашими данными $F_{pacu.} = 0,184 \text{ M}^2$.

В рамках модельных представлений [9] рациональное использование мембраны для *режима* 2 можно достичь путем увеличения исходного расхода метана Q_{CH_4} с 0,624 до 1,05 м³/ч (строка 3, табл. 10). При этих условиях расчетная рабочая площадь мембраны увеличивается до $F_{pacu}=0,308 \text{ m}^2$ и приближается к величине $F_{yct}=0,314 \text{ m}^2$. В этом случае максимальная производительность модельного МК-устройства Q_p возрастает в 1,68 раза с 2,39 до 4,03 м³H₂/ч (строка 3, табл.10), а другие параметры J_{H_2} , X_{H_2} , степень конверсии метана

http://dream-journal.org



СК, объемный q_v и мольный q_m выходы водорода остаются на прежнем уровне, как и в строке 2, табл. 10.

| No | Параметры модельного мембранного конвертора | | | | | | | | | | |
|--|--|--------------------|------------------|------------------|----------------------|----------------------------------|------------------------------------|-------------------|---------|----------------------|---------------------|
| ПП | t, | Q _{CH₄} , | P _B , | P _H , | F _{pacy.} , | Q _P , | J _{H2} , | Х _{Н2} , | СК | q _v , | q _m , |
| | °C | $M^{3}/4$ | МΠа | МΠа | M ² | м ³ H ₂ /ч | м ³ /(м ² ч) | мольная | | $M^{3}H_{2}$ | мол.H ₂ |
| | | | | | | | | доля | | м ³ сырья | мол.СН ₄ |
| Мембрана из палладиевого сплава В-1 | | | | | | | | | | | |
| 1 | | | | 0,1 | 0,314 | 2,2 | 7,0 | 0,102 | 0,963 | 0,881 | 3,52 |
| | | 0,624 | | | | (1,61*) | (5,1*) | | (0,77*) | $(0,64^{*})$ | |
| 2 | 600 | | 1,0 | | 0,184 | 2,39 | 13,0 | 0,051 | 0,997 | 0,95 | 3,84 |
| | | | | 0,05 | | (2,2*) | (7,1*) | | (0,95*) | (0,89*) | |
| 3 | | 1,05 | | | 0,308 | 4,03 | 13,1 | 0,051 | 0,997 | 0,96 | 3,84 |
| 4 | 550 | 0.624 | 1,0 | 0,1 | 0,316 | 1,69 | 5,35 | 0,12 | 0,775 | 0,678 | 2,71 |
| 5 | 550 | 0,024 | 1,0 | 0,05 | 0,311 | 2,37 | 7,62 | 0,0528 | 0,987 | 0,951 | 3,8 |
| 6 | 500 | 0.624 | 1.0 | 0,1 | 0,315 | 0,941 | 2,98 | 0,114 | 0,48 | 0,377 | 1,51 |
| 7 | 300 | 0,024 | 1,0 | 0,05 | 0,312 | 1,97 | 6,3 | 0,07 | 0,837 | 0,664 | 2,66 |
| 8 | 600 | 0,624 | 1,8 | 0,15 | 0,3 | 2,2 | 7,33 | 0,0843 | 0,947 | 0,883 | 3,53 |
| При | Примечание. Q _{CH4} – расход метана в исходной паро-метановой смеси; Р _В и Р _H – абсолютные | | | | | | | | | | |
| давления над и под мембраной, соответственно; F _{расч.} – расчетная площадь мембраны; | | | | | | | | | | | |
| Q _р – производительность по водороду-продукту; J _{H2} – средняя диффузионная плотность по- | | | | | | | | | | | |
| тока водорода через мембрану; Х _{Н2} – концентрация водорода над участком поверхности мем- | | | | | | | | | | | |
| бран | браны; q _v и q _m – объемный и мольный выходы водорода; * – данные из работы [8]. | | | | | | | | | | |

Таблица 10 – Расчетные параметры модельного мембранного реформера с мембраной из палладиевого сплава В-1 толщиной 20 мкм

Подводя предварительные итоги проведенного анализа, можно сделать вывод о том, что несмотря на различие подходов, использованных при разработке математических моделей в работах [9] и [23], количественная корреляция основных параметров модельного МКустройства при рабочей температуре 600 °С вполне удовлетворительная, особенно для *pежима* 2 (при $P_H = 0.05 \text{ MII}a$).

Учитывая, что зарубежные мембранные конверторы эксплуатируются при температурах ниже 600 °С [1, 2], проведена дополнительная проверка работоспособности модельного мембранного реформера [23] с мембраной из сплава В-1 при температурах 550 и 500 °С. Расчеты показали, что для штатного исходного расхода $Q_{CH_4}=0,624 \text{ m}^3/\text{q}$, $P_H=0,1 \text{ МПа}$ и мембраны из палладиевого сплава В-1 снижение рабочей температуры исследуемого мембранного реформера до 550 °С приводит к максимальной производительности по водороду-продукту $Q_p=1,69 \text{ m}^3H_2/\text{ч}$ при расчетной площади мембраны $F_{\text{расч.}}=0,316 \text{ m}^2$, близкой к $F_{\text{уст.}}=0,314 \text{ m}^2$ (строка 4, табл. 10). Обращает на себя внимание, что при этих условиях расчетная концентрация водорода над поверхностью мембраны $X_{\text{H}_2}=0,12$ мольных долей (строка 4, табл. 10) больше $X_{\text{пред.}}=0,1$ мольной доли, что свидетельствует о неполном завершении мембранного извлечения водорода из-за ограничения в площади мембраны.

Степень конверсии метана составляет 0,775 (строка 4, табл. 10). Поскольку величины этих двух основных параметров ($Q_p=1,69 \text{ м}^3\text{H}_2/\text{ч}$, СК=0,77) не сильно отличаются от величин $Q_p=1,61 \text{ M}^3\text{H}_2/\text{ч}$ и СК=0,77, приведенных в круглых скобках строки 1, табл. 10 для *режима 1* при температуре 600 °С, можно предположить, что ограничения, введенные в модель [23], оказывают такое же влияние, как и снижение температуры с 600 до 550 °С в нашей модели [9]. Отметим, что в этом случае снижаются и другие техноэкономические параметры



 $q_v = 0,678 \text{ м}^3 \text{H}_2/\text{м}^3$ сырья, $q_m = 2,71 \text{ моль} \text{H}_2/\text{ моль} \text{CH}_4$ (строка 4, табл. 10), характеризующие более низкую эффективность МК-способа получения высокочистого водорода.

Проведенные в рамках модели [9] расчеты показали, что для исходного расхода метана Q_{CH4}=0,624 м³/ч, Р_H =0,05 МПа и мембраны из палладиевого сплава В-1 (строка 5, табл. 10) снижение рабочей температуры до 550 °C приводит к максимальной производительности по водороду-продукту $Q_p=2,37 \text{ м}^3 \text{H}_2/\text{ч}$ при расчетной площади мембраны $F_{\text{расч}}=0,311 \text{ м}^2$, близкой к F_{уст.}=0,314 м². Средняя плотность потока диффузии водорода через мембрану м³H₂/(м²ч), техноэкономические показатели J_{H2}=7,62 следующие: СК=0.987; $q_v = 0.951 \text{ м}^3 \text{H}_2/\text{м}^3$ сырья; $q_m = 3.8 \text{ моль} \text{H}_2/\text{ моль} \text{CH}_4$.

Поскольку величины двух основных параметров $Q_p=2,37 \text{ м}^3H_2/4$ и $J_{H_2}=7,62 \text{ м}^3H_2/(\text{м}^2\text{ч})$ незначительно отличаются от величин $Q_p=2,2 \text{ м}^3\text{H}_2/\text{ч}$ и $J_{\text{H}_2}=7,1 \text{ м}^3\text{H}_2/(\text{м}^2\text{ч})$, указанных в круглых скобках строки 2, табл. 10 при температуре 600 °С и Р_н =0,05 МПа, можно предположить, что и в случае режима 2 ограничения по тепло- и массопереносу в поперечном направлении основного газового потока, введенные в модель [23], оказывают такое же влияние, как снижение температуры с 600 до 550 °С при использовании нашей модели [9].

Дальнейшие расчеты показали, что при P_H =0,1 МПа снижение рабочей температуры до 500 °С приводит к еще более низкой производительности по высокочистому водороду Q_p=0,941 м³/ч при расчетной площади мембраны F_{расч.}=0,315 м², близкой к установленной площади мембраны F_{уст.}=0,314 м² (строка 6, табл. 10). При этих условиях расчетная концентрация водорода над поверхностью мембраны X_{H2}=0,114 мольных долей (строка 6, табл. 10) больше Х_{пред.}=0,1 мольной доли, что свидетельствует о неполном завершении мембранного извлечения водорода из-за ограничения в площади мембраны. Кроме того, величины расчетных параметров СК, qv и qm получились достаточно низкими и свидетельствовали о еще более низкой эффективности процесса получения высокочистого водорода при этих условиях. Для рабочей температуры 500 °С и Р_н =0,05 МПа (строка 7, табл. 10) расчетная производительность Q_p=1,97 м³/ч при F_{pacy.}=0,312 м², достаточно близкой к F_{yct.}=0,314 м². При этих условиях расчетная концентрация водорода над поверхностью мембраны X_{H2}=0,07 мольных долей (строка 7, табл. 10) больше величины Х_{пред.}=0,05 мольных долей, что свидетельствует о неполном завершении мембранного извлечения водорода из-за ограничения в площади мембраны. Поэтому техноэкономические показатели получились более низкими: СК=0,837, q_v =0,664 м³H₂/м³сырья и q_m =2,66 мольH₂/мольCH₄ (строка 7, табл. 10), что дополнительно указывает на недостаточную эффективность получения высокочистого водорода из метана в мембранном реформере при этих условиях.

Таким образом, модельный реформер с мембраной из сплава В-1 в базовом конструктивном исполнении [23] сохраняет приемлемую производительность порядка 2,37 м³/ч и хорошие технологические показатели СК, qv и qm при рабочей температуре 550 °С и абсолютном давлении водорода-продукта, равном 0,05 МПа. При рабочей температуре 500 °С производительность Q_p и параметры СК, q_v и q_m заметно ниже при обоих исследованных абсолютных давлениях водорода-продукта 0,05 и 0,1 МПа.

Отметим, что продувка полости низкого давления модельного мембранного реформера [23] водяным паром с точки зрения целевого назначения МК-устройства, а именно получения высокочистого водорода, нам представляется в практическом смысле нецелесообразной. Кроме того, выходное давление водорода-продукта 0,1 МПа, равное атмосферному, затрудняет его дальнейшее использование потребителем.

Одним из успешных и экспериментально проверенных вариантов удаления водородапродукта из МК-устройств является применение металлогидридного компрессора с пониженным давлением на входе порядка 0,02-0,04 МПа [2]. Другим вариантом может служить удаление водорода-продукта из ПНД модельного МК-устройства самотеком и под избыточ-



ным давлением, что достигается изменением соотношения давлений над мембраной (P_B) и под мембраной (P_H).

Для оценки второго варианта удаления водорода-продукта приняты следующие исходные данные: рабочая температура мембранного реформера 600 °C, расход метана Q_{CH_4} =0,624 м³/ч, абсолютные давления P_B=1,8 МПа и P_H=0,15 МПа (строка 8, табл. 10).

В графическом виде результаты расчетов для второго варианта удаления водородапродукта представлены на рис. 24. Концентрационный предел (X_{пред}) в этом случае составляет 0,0833 мольных долей, отмеченный на рис. 24 горизонтальной пунктирной линией 4.



Рис.24. Зависимости производительности Q_p (1) и концентрации водорода X_{H₂} (2) от площади мембраны F модельного мембранного конвертора при температуре 600 °C; 3 – уровень установленной площади мембраны F_{уст.}=0,314 м²; 4 – уровень концентрационного предела X_{npeg} = 0,0833 мольной доли

При этих условиях максимальная производительность мембранного конвертора составляет $Q_p=2,2 \text{ м}^3\text{H}_2/\text{ч}$ при площади мембраны $F_{pacy.}=0,3 \text{ м}^2$, что практически совпадает с $F_{ycr.}=0,314 \text{ м}^2$ (вертикальная пунктирная линия 3, рис. 24). Достаточно высокую эффективность получения высокочистого водорода подтверждают расчетные величины параметров СК, q_v и q_m (строка 8, табл. 10).

Также представляет интерес рассмотреть без изменения конструктивных параметров влияние материала мембраны на выходные характеристики модельного мембранного реформера [30] при температурах 550 и 500 °C путем замены сплава B-1 на сплав Pd-8Y [2] с более высокими коэффициентами удельной водородопроницаемости, данные для проведении расчетов взяты из работ [15, 17].

В рамках модельных представлений [9] расчетным путем установлено, что для мембраны из сплава Pd-8Y толщиной 20 мкм при температуре 550 °C и P_H=0,1 МПа максимальная производительность МК-устройства Q_p =1,97 м³H₂/ч (строка 1, табл. 11) при F_{расч.}=0,24 м² меньшей, чем F_{уст.}=0,314 м². Степень конверсии метана CK=0,865; q_v=0,788 м³H₂/м³сырья; q_m=3,15 мольH₂/мольCH₄ (строка 1, табл. 11). Отметим, что в этом случае площадь мембраны используется не рационально. С целью более рационального использования площади мембраны увеличили Q_{CH₄} с 0,624 до 0,825 м³/ч (строка 2, табл. 11), что привело к росту производительности по высокочистому водороду Q_p до 2,6 м³H₂/ч при F_{расч.}=0,313 м², близкой к F_{уст.}=0,314 м². Величины техноэкономических показателей CK, q_v и q_m не изменились и остались точно такими же, как в строке 1, табл. 11.



Таблица 11 – Расчетные параметры модельного мембранного реформера с мембраной из палладиевого сплава Pd-8Y толщиной 20 мкм

| | Параметры модельного мембранного конвертора | | | | | | | | | | |
|--|---|---|-------------------------|-------------------------|--|---------------------------------------|---|--------------------------------------|-------|--|---|
| № пп | t, °C | Q _{CH4} , м ³ /ч | Р _в , МПа | Р _Н , МПа | F _{расч.} , M ² | Q _р , м ³ /ч | Ј _{Н₂} , м ³ /(м ² ч) | X _{H2} , мольной доли | СК | ${q_v,\over m^3 H_2} {q_v,\over m^3 c { m ыpb} \pi}$ | q _m , мольH ₂ мольCH ₄ |
| Мембрана из сплава Pd-8Y | | | | | | | | | | | |
| 1 | 550 | 0,624 | | | 0,24 | 1,97 | 7,88 | 0,101 | 0,865 | 0,788 | 3,15 |
| 2 | 550 | 0,825 | | | 0,313 | 2,6 | 8,31 | 0,101 | 0,865 | 0,788 | 3,15 |
| 3 | | 0,624 | 1,0 | 0,1 | 0,29 | 1,26 | 4,27 | 0,101 | 0,588 | 0,503 | 2,01 |
| 4 | 500 | 0,624 | | 0,05 | 0,207 | 2,27 | 10,9 | 0,051 | 0,942 | 0,909 | 3,63 |
| 5 | | 0,945 | | | 0,311 | 3,43 | 10,5 | 0,051 | 0,942 | 0,908 | 3,63 |
| При | Примечание. Q _{CH₄} – расход метана в исходной паро-метановой смеси; Р _В и Р _Н – абсолютные | | | | | | | | | | |
| давления над и под мембраной, соответственно; F _{расч.} – расчетная площадь мембраны; | | | | | | | | | | | |
| Q _р –производительность по водороду-продукту; J _{H₂} – средняя диффузионная плотность по- | | | | | | | | | | | |
| тока водорода через мембрану; Х _{Н2} – концентрация водорода над участком поверхности | | | | | | | | | | | |
| мем | мембраны; q _v и q _m – объемный и мольный выходы водорода. | | | | | | | | | | |

Дальнейшая оценка показала, что при температуре 500 °С и $P_H=0,1$ МПа (строка 3, табл. 11) расчетная производительность снизилась до $Q_p=1,26 \text{ м}^3\text{H}_2/\text{ч}$ при $F_{\text{pacч.}}=0,29 \text{ м}^2$, достаточно близкой к $F_{\text{ycr.}}=0,314 \text{ м}^2$. Более низкими оказались и расчетные техноэкономические показатели СК, q_v и q_m (строка 3, табл. 11).

При рабочей температуре 500 °С и P_{H} =0,05 МПа (строка 4, табл. 11) расчетная производительность Q_p составила 2,27 м³H₂/ч при $F_{pacч.}$ =0,207 м², меньшей чем $F_{ycr.}$ =0,314 м², что свидетельствует о нерациональном использовании площади мембраны. Тем не менее величины расчетных техноэкономических показателей оказались достаточно высокими: CK=0,942; q_v =0,909 м³H₂/м³сырья и q_m =3,63 мольH₂/мольCH₄ (строка 4, табл. 11). С целью более рационального использования площади мембраны увеличили Q_{CH_4} с 0,624 до 0,945 м³/ч (строка 5, табл. 2). В этом случае расчетная производительность по высокочистому водороду выросла с 2,27 м³H₂/ч до Q_p =3,43 м³H₂/ч при $F_{pacч.}$ =0,311 м², близкой к $F_{ycr.}$ =0,314 м². Величины расчетных техноэкономических показателей CK, q_v и q_m оказались на прежнем высоком уровне, что и в строке 4, табл. 11. Заметим, что мембрана из сплава B-1 при толщине 20 мкм не может обеспечить указанную выше высокую производительность по высокочисть по высокочистому водороду (Q_p) и техноэкономические показатели (CK, q_v и q_m) модельного МК-устройства при температуре 500 °C. Эффективность использования мембраны из сплава Pd-8Y толщиной 20 мкм при рабочих температурах 500, 550 °C в MK-реформере производительность о 40 м³H₂/ч экспериментально подтверждена в работе [2].

Таким образом, в данном разделе продемонстрирована возможность использования математической модели идеального вытеснения при получении высокочистого водорода из продуктов паровой конверсии углеводородов в системе *высокотемпературный конвертор* – *мембранный аппарат* для анализа результатов расчета основных параметров по другой «кинетической» модели для модельного МК-реформера с мембраной из палладиевого сплава В-1.

Установлена удовлетворительная корреляция расчетных технологических параметров модельного МК-реформера при рабочей температуре 600 °С по обеим моделям особенно для режима, предусматривающего удаление высокочистого водорода из подмембранного пространства с применением пара в качестве продувочного газа.

Vandyshev A. B. / Analyzing the parameters of membrane catalytic systems for extraction of highly pure hydrogen from hydrocarbon feedstock with the application of mathematical modeling.

http://dream-journal.org



Расчетным путем установлено, что применение мембраны из сплава B-1 в рамках модельного МК-реформера возможно при снижении рабочей температуры до 550 °C, но только для режима с продувкой водяным паром.

Для рабочей температуры 600 °С предложен другой достаточно эффективный режим удаления высокочистого водорода без применения продувки водяным паром.

С помощью расчетов показано, что путем замены мембраны из сплава B-1 на сплав Pd-8Y при той же толщине можно снизить рабочую температуру рассматриваемого модельного МК-конвертора до 500 °C.

6. Заключение

Приведены результаты анализа методом математического моделирования основных параметров ряда различных по конструкции и производительности мембраннокаталитических систем получения высокочистого водорода из продуктов паровой конверсии углеводородов.

На основании хорошей корреляции расчетных и экспериментальных данных можно судить об адекватности используемой математической модели идеального вытеснения при мембранном извлечении высокочистого водорода из продуктов паровой конверсии углеводородов с учетом химического взаимодействия между компонентами газовой фазы.

Расчетным путем установлены взаимосвязи между входными и выходными параметрами мембранно-каталитических устройств, позволяющие проводить проектные и проверочные расчеты в целях оптимизации их конструкций и технологических режимов.

Проиллюстрирована возможность проверки работоспособности других моделей путем сравнения расчетных данных при одинаковых эксплуатационных условиях.

Литература

1. Uemiya S. Brief review of steam reforming using a metal membrane reactor // Topics in Catalysis. – 2004. – Vol. 29, iss. 1. – P. 79–84. – DOI: 10.1023/B:TOCA.0000024930.45680.c7.

2. Development of membrane reformer system for highly efficient hydrogen production from natural gas / Y. Shirasaki, T. Tsuneki, Y. Ota, I. Yasuda, S. Tachibana, H. Nakajima, K. Kobayashi // International Journal of Hydrogen Energy. – 2009. – Vol. 34, iss. 10. – P. 4482–4487. – DOI: 10.1016/j.ijhydene.2008.08.056.

3. Терещенко Г. Ф., Орехова Н. В., Ермилова М. М. Металлосодержащие мембранные реакторы // Критические технологии. Мембраны. – 2007. – № 1. – С. 4–20.

4. Vandyshev A. B., Kulikov V. A. Preparation of specially pure hydrogen at 500-700°c from methane in high-temperature converter-membrane equipment, combined with a CH₄ conversion catalyst // Chemical and Petroleum Engineering. -2011. - Vol. 47, nos. 5–6. - P. 327–333. - DOI: 10.1007/s10556-011-9469-z.

5. Vandyshev A. B., Kulikov V. A. Determination of efficiency of special-purity hydrogen production from products of methane conversion with oxygen in membrane apparatus in combination with catalytic methane or carbon monoxide conversion. // Chemical and Petroleum Engineering. – 2011. – Vol. 47, nos. 7–8. – P. 468–474. – DOI: 10.1007/s10556-011-9494-y.

6. Vandyshev A. B., Kulikov V. A. Extraction of extra pure hydrogen from methane steam conversion products in membrane equipment, combined simultaneously with two CO and CH_4 conversion catalysts // Chemical and Petroleum Engineering. – 2012. – Vol. 47, nos. 11–12. – P. 831–836. – DOI: 10.1007/s10556-012-9558-7.

7. Vandyshev A. B., Kulikov V. A. Evaluation of efficiency of special-purity hydrogen production from products of steam conversion of methane and its close homologs in high-temperature converter-membrane equipment system using methane or carbon monoxide conversion catalyst // Chemical and Petroleum Engineering. – 2013. – Vol. 48, iss. 9–10. – P. 566–575. – DOI: 10.1007/s10556-013-9659-y.

drogen from hydrocarbon feedstock with the application of mathematical modeling.

http://dream-journal.org

Vandyshev A. B. / Analyzing the parameters of membrane catalytic systems for extraction of highly pure hy-



8. Compact membrane reformer for hydrogen production. – URL: http://www.lindeus-engineering.com.

9. Murav'ev L. L., Vandyshev A. B., Makarov V. M. Modeling of membrane extraction of hydrogen from the products of steam conversion of hydrocarbons // Theoretical Foundations of Chemical Engineering. – 1999. – Vol. 33, iss. 3. – P. 258–263.

10. Recent advances on membranes and membrane reactors for hydrogen production (Review) /
F. Gallucci, E. Fernandez, P. Corengia, M. Annaland // Chemical Engineering Science. – 2013. –
Vol. 92. – P. 40–66. – DOI: 10.1016/j.ces.2013.01.008.

11. A Review on Patents for Hydrogen Production Using Membrane Reactors / F. Gallucci, A. Basile, A. Iulianelli, H. Kuipers // Recent Patents on Chemical Engineering. – 2009. – Vol. 2, iss. 3. – P. 207–222. – DOI: 10.2174/1874478810902030207.

12. New concept hydrogen production system based on membrane reformer / A. Kataoka, H. Ishikawa, I. Yasuda, K. Nishikawa, T. Mukai, T. Asakura, T. Azuma, T. Tsuneki, T. Takahashi, Y. Shirasaki, K. Inoue, M. Miyaki, H. Shinkai // Fuel Cell Seminar, Palm Springs, California, USA, November 18–November 21, 2002 : abstracts / Palm Springs Convention Center. – Palm Springs, CA, 2002. – P. 733–736.

13. Development of highly efficient membrane reformer system for hydrogen production from natural gas / H. Kurokawa, Y. Shirasaki, T. Tsuneki, I. Yasuda, S. Tachibana, H. Nakajima, K. Kobayashi // The 17th World Hydrogen Energy Conference (WHEC 2008), Queensland, Australia, 15–19 June, 2008 : proceedings. – P. 41–45.

14. Lukyanov B. N. Obtaining Ultra-Pure Hydrogen for Fuel Cells in the Reactors with Membrane // Chemistry for Sustainable Development. – 2012. – No. 20. – P. 251–263. – URL: http://sibran.ru/upload/iblock/fb6/fb61628e4d8dae3d9f6ee28e7e53d223.pdf.

15. Сплавы палладия для водородной энергетики / Г. С. Бурханов, Н. Б. Горина, Н. Б. Кольчугина, Н. Р. Рошан // Российский химический журнал. – 2006. – Т. 50, № 4. – С. 36–40.

16. Lukyanov B. N., Andreev D. V., Parmon V. N. Catalytic reactors with hydrogen membrane separation // Chemical Engineering Journal. – 2009. – Vol. 154, iss. 1–3. – P. 258–266. – DOI: 10.1016/j.cej.2009.04.023.

17. Permeability and diffusivity of hydrogen in palladium-rich Pd-Y(Gd)-Ag ternary alloys / Y. Sakamoto, F. L. Chen, M. Furukawa, M. Noguchi // J. Alloys Compounds. – 1992. – Vol. 185, iss. 2. – P. 191–205. – DOI: 10.1016/0925-8388(92)90468-O.

18. Murav'ev L. L., Vandyshev A. B., Makarov V. M. The modeling of membrane extraction of hydrogen from multicomponent gas mixtures // Theoretical Foundations of Chemical Engineering. – 1999. – Vol. 33, iss. 2. – P. 190–192.

19. Development of hydrogen production systems with Pd-based alloy membrane / H. Yakabe, T. Iseki, H. Kurokawa, H. Hikosaka, Y. Takagi, M. Ito // 19th World Hydrogen Energy Conference, Toronto, Canada, 3–7 June, 2012.

20. Hydrogen production capacity of membrane reformer for methane steam reforming near practical working conditions / Y. Chen, Y. Wang, H. Xu, G. Xiong // Journal of Membrane Science. – 2008. – Vol. 322, iss. 2. – P. 453–459. – DOI: 10.1016/j.memsci.2008.05.051.

21. Efficient production of hydrogen from natural gas steam reforming in palladium membrane reactor / Y. Chen, Y. Wang, H. Xu, G. Xiong // Appl. Catal. B. – 2008. – Vol. 80. – P. 283–294.

22. Гольцов В. А. Водород в металлах // Вопросы атомной науки и техники. Серия: Атомно-водородная энергетика. – Вып. 1 (2). – Москва : ИАЭ, 1977. – С. 65–100.

23. Shigarov A. B., Kirillov V. A. Modeling of membrane reactor for steam methane reforming: From granular to structured catalysts // Theoretical Foundations of Chemical Engineering. – 2012. – Vol. 46, no. 2. – P. 97–107. – DOI: 10.1134/S004057951202011X24.

24. Gallucci F., Paturzo L., Basile A. A simulation study of the steam reforming of methane in a dense tubular membrane reactor // Int. J. Hydrogen Energy. – 2004. – Vol. 29, iss. 6. – P. 611–617. – DOI: 10.1016/j.ijhydene.2003.08.003.



25. Fernandes F. A. N., Soares A. B. Modeling of methane reforming in a palladium membrane reactor // Latin American Applied Research. – 2006. – Vol. 36, no. 3. – P. 155–161.

26. Analysis of a power system based on low-temperature fuel cells and a fuel processor with a membrane hydrogen separator / V. A. Kirillov, V. D. Meshcheryakov, O. F. Brizitskii, V. Ya. Terent'ev // Theoretical Foundations of Chemical Engineering. – 2010. – Vol. 44, no. 3. – P. 227–235. – DOI: 10.1134/S0040579510030012.

27. Vandyshev A. B., Kulikov V. A. Hydrogen permeability of palladium membranes made of alloy V-1 in laboratory investigations and membrane devices // Chemical and Petroleum Engineering. – 2015. – Vol. 51, iss. 5–6. – P. 396–401. DOI: 10.1007/s10556-015-0058-4.



DETERMINATION OF THE LOCAL SHEAR STRENGTH OF A LAYERED METAL COMPOSITE MATERIAL WITH A DUCTILE INTERLAYER AFTER THERMOCYCLING

S. V. Smirnov¹, M. V. Myasnikova¹*, A. S. Igumnov²

¹Institute of Engineering Science, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, 620049, 34 Komsomolskaya st., Ekaterinburg, Russian Federation ²Institute of Mathematics and Mechanics, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, 620990, 16 S. Kovalevkoy st., Ekaterinburg, Russian Federation

*Corresponding author. E-mail: marina@imach.uran.ru; address for correspondence: ul. Komsomolskaya 34, 620049, Ekaterinburg, Russian Federation. Tel.:+7 (343)375 35 96; fax: +7 (343)374 53 30

Using a composition of AMg6 alloy and 12Kh18N10T steel sheets with an intermediate thin layer of the AD1 aluminum alloy as an example, an experimental and theoretical technique is developed for estimating the shear strength of a layered metal composite material with a plastic interlayer. By Vickers indentation results, vertical sides on the boundaries between the composite of layers formed due to interlayer shear have been detected. Dependences relating shear stresses in the interfaces to the indentation depth at different values of the height of the sides have been obtained. The technique has been applied to the examination of this composite after thermocycling and the decrease of the interlayer shear strength of the composite after 25 cycles of the shock change of temperature from -18 $^{\circ}$ C to +100 $^{\circ}$ C has been evaluated.

Keywords: layered metal composite, indentation, shear stress, interlayer shear strength.

DOI: 10.17804/2410-9908.2016.4.046-056

References

1. Gladkovskii S.V., Trunina T.A., Kokovikhin E.A., Kutenyova S.V., Kamantsev I.S., Borodin E.M. Influence study of structural components and production method on formation of structure and properties of layered metal composites. *Proizvodstvo prokata*, 2014, no. 3, pp. 28–36. (In Russian).

2. Surikova N.S., Panin V.E., Derevyagina L.S., Lutfullin R.Ya., Manzhina E.V., Kruglov A.A., Sarkeeva A.A. Micromechanisms of deformation and fracture in a layered VT6-based material under impact loading. *Fizicheskaya Mezomekhanika*, 2014, vol. 17, no. 5, pp. 39–50. (In Russian).

3. Ganeeva A.A., Kruglov A.A., Lutfullin R.Ya. Properties of layered composite and prospects for its use. *Deformatsiya i razrushenie materialov*, 2011, no. 7, pp. 38–40. (In Russian).

4. Maltseva L.A., Tyushlyaeva D.S., Maltseva T.V., Pastukhov M.V., Lozhkin N.N., Inyakin D.V., Marshuk L.A. Metallic laminated composite materials produced by explosion welding: structure, properties, features of interface region structure. *Deformatsiya i razrushenie materialov*, 2013, no. 4, pp. 19–26. (In Russian).

5. Anoshkin A.N., Zuiko V.Yu., Osokin V.M., Tretyakov A.A., Pisarev P.V. Manufacturing defects in composite flanges: modelling and analysis of influence on static strength. *Vestnik PNIPU*, 2016. no. 2, pp. 5–21. (In Russian).

6. Grishchenko S.V. Calculation and engineering structure an airplane made of laminated polymeric composite materials taking into account the effects interlaminar. *Electronnyi zhurnal* "*Trudy MAI*", 2015, iss. 84. (In Russian). Available at: http://www.mai.ru/science/trudy/published.php?ID=63011 (accessed 27.11.2015).

7. Trykov Yu.P., Belousov V.P., Gurevich L.M., Rogozin V.D., Pisarev S.P., Petrov A.E. Investigating the kinetics of deformation and destruction of explosion-welded four-layer titanium-



steel composite materials. Deformatsiya i razrushenie materialov, 2007, no. 8, pp. 31–37 (In Russian).

8. Charukhina K.E., Golovanenko S.A., Masterov V.A., Kazakov N.F. Bimetallicheskie soedineniya [Bimetallic Compounds]. Moscow, Metallurgiya Publ., 1970, 288 p. (In Russian).

Kozlov I.A., Aleksyuk M.M., Gontarovskii V.P., Lychko I.I. Investigation of the strength of 9. bimetal joints. Strength of Materials, 1975, vol. 7, iss. 2, pp. 178-181. DOI: 10.1007/BF01522143.

Patselov A.M, Gladkovskii S.V., Lavrikov R.D., Kamantsev I.S. Fracture strength of lami-10. nated composites with alternating of Ti-Al3Ti-Al-Al3Ti layers under static and cyclic loading. Deformatsiya i razrushenie materialov, 2014, no. 12, pp. 7–11 (In Russian).

11. Chepurko M.I., Ostrenko V.Ya., Kogadeev A.A. Proizvodstvo bimetallicheskikh trub i prutkov [Manufacture of Bimetallic Pipes and Bars]. Moscow, Metallurgiya Publ., 1986, 240 p. (In Russian).

12. Smirnov S.V., Veretennikova I.A., Vichuzhanin D.I. Modeling of delamination in multilayer metals produced by explosive welding under plastic deformation. Computational continuum mechanics, 2014, vol. 7, no. 4, pp. 398-411. DOI: 10.7242/1999-6691/2014.7.4.38. (In Russian).

13. Smirnov S.V., Veretennikova I.A., Kamantsev I.S., Trushina E.B. Fracture boundary study of layer joint of explosion welded bimetal strip "08Cr18Ni10T-steel 10" when rolling. Proizvodstvo prokata, 2014, no. 7, pp. 14–19. (In Russian).

14. Smirnov S.V., Veretennikova I.A. Comparative Evaluation of Metal Damage on the Free Lateral Surface of Single-Layer and Three-Layer Strips under Rolling. Diagnostics, Resource and Mechanics of materials and structures, 2015, iss. 4, pp. 6-15. DOI: 10.17804/2410-9908.2015.4.006-017. Available at: http://dream-journal.org.

Zagirov N.N., Konstantinov I.L., Ivanov E.V. Osnovy raschetov protsessov polucheniva 15. dlinnomernykh *metalloisdeliy* metodami obrabotki metallov davleniem: ucheb. posobie [Fundamental Calculations for Processes of Long-Length Hardware Production by Metal Forming: educational book]. Krasnoyarsk, IPK SFU Publ., 2011, 152 p. (In Russian).

Dragunov Yu.G., Zubchenko A.S., Kashirsky Yu.V., Degtyaryov A.F., Zharov V.V., Kolos-16. kov M.M., Orlov A.S., Skorobogatykh V.N. Marochnik stalei i splavov [Steel and Alloy Grade Guide]. Moscow, 2014, 1216 p. (In Russian).

Koshkin N.N., Shirkevich M.G. Spravochnik po elementarnoy fizike [Reference Book on 17. Elementary Physics]. Moscow, Nauka Publ., 1976, 256 p. (In Russian).



Подана в журнал: 11.08.2016 УДК 620.178.4 DOI: 10.17804/2410-9908.2016.4.046-056

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЛОКАЛЬНОЙ СДВИГОВОЙ ПРОЧНОСТИ СЛОИСТОГО МЕТАЛЛИЧЕСКОГО КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА С ПЛАСТИЧНОЙ ПРОСЛОЙКОЙ ПОСЛЕ ТЕРМОЦИКЛИРОВАНИЯ

С. В. Смирнов¹, М. В. Мясникова¹*, А. С. Игумнов²

¹Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт машиноведения Уральского отделения Российской академии наук, ул. Комсомольская, 34, Екатеринбург, Российская Федерация ²Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт математики и механики Уральского отделения Российской академии наук, ул. С. Ковалевской, 16, Екатеринбург, Российская Федерация

*Ответственный автор. Электронная почта: marina@imach.uran.ru; адрес для переписки: ул. Комсомольская 34, Екатеринбург, Российская Федерация; телефон: +7(343) 375–35–96; факс: +7 (343)374–53–30

На примере соединения листов сплава АМг6 и стали 12X18H10T с промежуточным тонким слоем из алюминиевого сплава АД1 разработана экспериментально-теоретическая методика оценки локальной сдвиговой прочности слоистого металлического композиционного материала с пластичной прослойкой. По результатам вдавливания индентора Виккерса установлено образование ступенек сдвига прослойки на границах соединения слоев. Получены зависимости, связывающие величину напряжений сдвига в плоскостях соединения слоев с глубиной внедрения индентора при разных значениях величины ступеньки. Методика применена для исследования данного соединения после термоциклирования, что позволило сделать количественную оценку снижения межслойной сдвиговой прочности соединения после проведения 25 циклов шокового изменения температуры от -18 до +100 °C.

Ключевые слова: слоистый металлический композит, индентирование, напряжения сдвига, прочность соединения.

1. Введение

Определяющее влияние на безопасность эксплуатации изделий из слоистых металлических композиционных материалов (СМКМ) оказывают предельные прочностные характеристики как самих слоев, так и их соединений. Формирование комплекса этих характеристик происходит во время технологических операций изготовления СМКМ [1–4]. Разработка оптимальных режимов получения слоистых композиционных материалов в целом дает возможность обеспечить требуемый уровень конструкционной прочности СМКМ, но не позволяет полностью исключить появление скрытых производственно-технологических дефектов нарушения сплошности материала по поверхностям раздела отдельных слоев (сколов, трещин, пор, карманов, посторонних включений, расслоений и т.п.). Эти типичные локальные повреждения могут оказывать существенное влияние на прочность и жесткость элементов конструкций из СМКМ [5–7]. Кроме того, прочностные свойства слоистых композитов могут изменяться под действием внешних термомеханических воздействий и внутренних структурных изменений, что приводит к образованию эксплуатационных дефектов.

Проблема определения прочностных характеристик материалов, в том числе и СМКМ, обычно успешно решается при проведении стандартных механических испытаний [2, 8–10]. Сложности возникают в том случае, когда исследуемые слои или детали имеют малые размеры, вследствие чего из них затруднительно, а иногда и невозможно изготовление образцов для проведения типовых испытаний. Поэтому актуальной является разработка методик определения прочностных характеристик материалов на основе методов испытаний, не накладывающих ограничения на размеры исследуемых объектов. Перспективным экспери-

Smirnov S. V. et al. / Determination of the local shear strength of a layered metal composite material with a ductile interlayer after thermocycling.



ментальным методом в этом смысле является индентирование [11–14], применение которого позволяет определять характеристики прочности в широком диапазоне масштабов от десятков нанометров до десятков миллиметров в зависимости от используемого испытательного оборудования.

Цель настоящей работы – разработка методики, предназначенной для экспертных исследований локальной сдвиговой прочности СМКМ с тонкой пластичной прослойкой и последующее применение ее для оценки деградации межслойной прочности детали, изготовленной из СМКМ и подвергавшейся шоковому термоциклическому воздействию при перемещении ее из области отрицательных температур в кипящую воду. Актуальность решения последней задачи связана с возможностью прогнозирования поведения элементов конструкций из исследуемого СМКМ при резких перепадах температур в результате техногенных и природных воздействий.

2. Материал и методика эксперимента

В качестве объекта для исследований было выбрано соединение, полученное методом совместной прокатки листов из алюминиевого сплава АМг6 и коррозионно-стойкой стали 12X18H10T с плакирующим покрытием из алюминиевого сплава АД1 с последующим отжигом при температуре 320 °C. Толщина СМКМ составляла 15 мм. Для испытаний вырезали образцы с длиной линии сцепления слоев не менее 20 мм. Исследуемые поверхности образцов подвергали шлифовке и полировке по стандартным методикам. Испытание проводилось на твердомере Akashi и заключалось во внедрении алмазного индентора Виккерса при нагрузках 98, 196, 294 и 490 H в зону промежуточного алюминиевого плакирующего слоя, когда одна из диагоналей индентора параллельна линии сцепления слоев, а другая – перпендикулярна¹. Замер диагоналей полученных отпечатков проводили с помощью оптического микроскопа Neophot 21 при 100-кратном увеличении. После испытаний поверхность участка металла вокруг отпечатка исследовали с использованием измерительной системы на базе интерференционного микроскопа NT1100 фирмы Veeco, который позволяет получать трехмерное изображение рельефа поверхности с разрешением до 300 нм в плоскости поверхности и менее 1 нм в перпендикулярном направлении.

Упруго-пластическую задачу по внедрению индентора решали методом конечных элементов в программном пакете ANSYS на вычислителе кластерного типа «URAN» ИММ УрО РАН. При этом соединение задавали в виде трех пластин, центральная из которых представляет собой промежуточный плакирующий слой со свойствами алюминиевого сплава АД1 (рис. 1). С учетом симметричности процесса деформации ограничились рассмотрением $\frac{1}{2}$ части модели соединения. Граничные условия задавали в перемещениях, исключив перемещение по всем направлениям нижней, торцевой и боковой граней соединения. Для соблюдения условия симметрии процесса плоскость симметрии «закрепляли» от перемещения в направлении оси z (рис. 1). Перемещение индентора задавали из расчета, что после внедрения диагональ отпечатка пирамиды должна перекрыть центральный алюминиевый слой и соответствовать наблюдаемой в экспериментах величине.

¹ Испытания проведены Антеноровой Н.П. на оборудовании Центра коллективного пользования ИМАШ УрО РАН.





Рис. 1. Геометрическая модель внедрения индентора в промежуточный слой соединения: *1* – пластина из стали марки 12Х18Н10Т; 2 – промежуточный слой из сплава АД1; *3* – пластина из сплава АМг6; 4 – алмазный индентор; (область симметрии заштрихована)

Для определения механических свойств коррозионно-стойкой стали 12X18H10T и алюминиевого сплава AMr6 вырезали плоские образцы, которые подвергали одноосному растяжению² на испытательной машине INSTRON 8801 при скорости нагружения 0,1 мм/мин. По результатам испытаний строили кривые деформационного упрочнения, представляющие собой зависимость напряжения течения σ_s от степени деформации ϵ (рис. 2). Механические свойства алюминиевого сплава AД1 задавали из справочных данных [15].



Рис. 2. Кривые деформационного упрочнения стали марки 12X18H10T (1); сплава АМг6 (2); сплава АД1 (3)

² Испытания проведены к.т.н. Вичужаниным Д.И. на оборудовании Центра коллективного пользования ИМАШ УрО РАН



Упругие свойства принимали равными соответственно: модуль Юнга E = 196 ГПа и коэффициент Пуассона v = 0,3 - для стали 12Х18Н10Т; E = 71 ГПа и v = 0,3 - для сплава АМг6; E = 70 ГПа и v = 0,3 - для сплава АД1 [16].

При моделировании границы соединения слоев рассматривали как контактные пары, имеющие возможность относительного смещения после нарушения адгезионных связей. В этом случае можно полагать, что полная величина сдвигового напряжения τ , возникающего на границе соединения слоев, складывается из величины адгезионной прочности на сдвиг (предел прочности на сдвиг) A и напряжения трения по Кулону F при скольжении слоев относительно друг друга после расслоения: $\tau = A + F$. В такой интерпретации соотношение между общей высотой выдавленного плакирующего слоя и высотой ступеньки сдвига при заданной глубине вдавливания индентора определяется соотношением величины адгезионной прочности на сдвиг A и напряжения $F = \mu p$, где μ – коэффициент трения по Кулону; p – нормальное давление на границе соединения слоев.

При проведении стандартных испытаний на сдвиг растяжением по мере достижения предельного усилия в плоскости соединения слоев возникает трещина, которая развиваясь приводит к разрушению соединения, причем соответствующее этому моменту напряжение сдвига эквивалентно пределу прочности соединения на сдвиг A. Подобные эксперименты были проведены для исследуемого СМКМ и по результатам этих испытаний установлено, что средняя величина адгезионной прочности на сдвиг соединения составляет A = 63 МПа. Тогда из всех механических характеристик, необходимых для численного моделирования испытаний на вдавливание индентора, имеем всего одну неизвестную величину – коэффициент трения по Кулону μ . Принимая коэффициент трения в качестве варьируемого параметра ставили и решали ряд задач в наиболее вероятном диапазоне изменения $\mu = 0,1...0,3$ для пары трения металл–металл [17]. При моделировании использовали гексагональные конечные элементы типа SOLID, имеющие 6 степеней свободы. Разбиение конечно-элементной сетки проводили неравномерно, постепенно сгущая количество элементов в области под индентором. Поставленные задачи решали с использованием процедуры Ньютона–Рафсона и фронтального прямого решателя.

3. Результаты и их обсуждение

В результате проведенных исследований было установлено, что деформационный рельеф на поверхности шлифа, видимый средствами световой микроскопии, образуется за счет выдавливания вверх части металла плакирующего слоя. Это связано с тем, что плакирующий слой, состоящий из технически чистого алюминия, имеет сопротивление деформации меньшее, чем соединяемые слои композита и поэтому металлу слоя, выдавливаемому индентором, энергетически выгодней смещаться вверх в сторону свободной поверхности, а не раздвигать более прочные слои стали и сплава АМг6. При этом профиль выдавленного участка имеет специфическую конфигурацию, представляющую собой дугообразный купол с характерными вертикальными ступеньками на границах слоя и соединяемых материалов.

Высоту ступенек h_c (рис. 3) измеряли с помощью оптического профилометрапрофилографа NT1100 и полагали, что сама высота ступеньки при фиксированной глубине внедрения индентора зависит от наличия возможности относительного смещения слоев композита после нарушения адгезионных связей, хотя и не определяет непосредственно предел прочности на сдвиг. Опытные данные, полученные таким образом для трех образцов СМКМ, аппроксимировали в виде графических зависимостей высоты ступеньки от глубины внедрения индентора для каждой границы соединения слоев СМКМ (рис. 4).





Рис. 3. Профиль участка около отпечатка индентора на границе соединения сплава АМг6 с плакирующим слоем с характерной вертикальной ступенькой, нагрузка 490 Н



Рис. 4. Экспериментальные зависимости высоты ступеньки от глубины внедрения индентора на границе соединения: *а* – плакирующего слоя и стали 12Х18Н10Т; *б* – на границе соединения плакирующего слоя и сплава АМг6

Для количественной оценки напряжений, возникающих в плоскостях соединения слоев СМКМ при вдавливании индентора, использовали результаты конечно-элементного моделирования в виде совокупности расчетных зависимостей высоты ступеньки на выдавленном промежуточном пластичном слое от глубины вдавливания индентора для каждого значения μ . Сравнивая экспериментальные и расчетные данные по величине ступенек, подобрали значения коэффициентов трения на границах соединения слоев: $\mu = 0,25$ на границе «плакирующий слой – сталь 12X18H10T»; $\mu = 0,15$ на границе «плакирующий слой – сплав АМг6». Поскольку локальная адгезионная прочность сцепления слоев соединения в ряде случаев может значительно отличаться от сдвиговой прочности всего соединения в целом осуществили численное моделирование процесса внедрения индентора в промежуточный алюминиевый слой при выбранных значениях μ , варьируя теперь уже величину A на границах раздела слоев в диапазоне изменения A = 10...100 МПа. В результате выполненных расчетов были построены диаграммы зависимости высоты ступеньки на границе раздела слоев СМКМ от глубины внедрения индентора при разных значениях локальной адгезионной сдвиговой прочности (рис. 5 и 6).





Рис. 5. Влияние глубины внедрения индентора и сдвиговой межслойной прочности на высоту ступеньки на границе соединения плакирующего слоя и стали 12Х18Н10Т: *I* – A = 10 МПа; *2* – 20 МПа; *3* – 30 МПа; *4* – 40 МПа; *5* – 50 МПа; *6* – 60 МПа; *7* – 70 МПа; *8* – 80 ÷ 90 МПа; *9* – 100 МПа



Рис. 6. Влияние глубины внедрения индентора и сдвиговой межслойной прочности на высоту ступеньки на границе соединения плакирующего слоя и сплава AMr6: *1* – A = 10 MПа; *2* – 20 MПа; *3* – 30 MПа; *4* – 40 MПа; *5* – 50 MПа; *6* – 60 MПа; *7* – > 70 MПа

С использованием построенных диаграмм можно осуществлять оценку локальной межслойной адгезионной прочности на сдвиг *А* данного СМКМ, в том числе и после различных термомеханических воздействий при вполне логичном допущении, что коэффициент µ не изменяется. Для этого после проведения испытаний на индентирование необходимо

произвести замеры высоты ступеньки на каждой границе соединения слоев при определенной глубине внедрения индентора и по их значениям определить величину локальной межслойной адгезионной прочности на сдвиг, пользуясь диаграммами на рис. 5 и 6.

Описанная выше методика была применена для исследования влияния шокового термоциклирования на межслойную сдвиговую прочность конструктивного элемента «штуцер» соединения топливопровода с топливным баком реактивного двигателя, изготовленного из того же СМКМ, что и рассмотренный выше. Максимальный габаритный размер штуцера 25 мм, поэтому из него не могли быть изготовлены образцы для проведения стандартных испытаний на растяжение. Исследовали межслойную прочность материала штуцера в исходном состоянии и после шокового термоциклирования, заключающегося в охлаждении штуцера в холодильной камере до -18 °C и последующем помещении в воду с температурой 100 °C. Всего было осуществлено 25 подобных циклов.

Изучение участков металла вокруг отпечатков после индентирования при нагрузках 490 Н и 294 Н (глубина внедрения индентора при этом составляет 143 мкм и 121 мкм соответственно) показало, что в исходном состоянии СМКМ на границах «промежуточный слой - сталь 12Х18Н10Т» и «промежуточный слой - сплав АМг6» вертикальных ступенек, видимых средствами световой микроскопии, не образуется. Это позволяет сделать вывод, что локальная межслойная прочность на сдвиг СМКМ в исходном состоянии больше, чем максимальное значение A = 100 МПа, допустимо возможное для определения по разработанной методике. Испытания на индентирование, проведенные после термоциклирования, показали, что при нагрузке на индентор 490 Н (глубина внедрения 171 мкм) на границе «промежуточный слой – сталь 12Х18Н10Т» образуется характерная ступенька высотой 7 мкм, а на границе «промежуточный слой – сплав АМг6» аналогичная ступенька высотой 13 мкм. При нагрузке на индентор 294 Н (глубина внедрения 153 мкм) вертикальные ступеньки на границах соединения слоев СМКМ также фиксируются и составляют соответственно 6 мкм на границе «промежуточный слой - сталь 12X18H10T» и 12 мкм на границе «промежуточный слой – сплав АМг6». Локальная межслойная сдвиговая прочность после термоциклирования уменьшается по сравнению с исходным состоянием и составляет примерно 55 МПа на границе «промежуточный слой – сплав АМг6», но остается более 100 МПа на границе «промежуточный слой - сталь 12Х18Н10Т».

Таким образом, в результате проведенных исследований было установлено, что проведенное шоковое термоциклирование снижает межслойную сдвиговую прочность материала штуцера. Вероятной причиной этого явления может быть возникновение дефектов сплошности на границах соединения слоев СМКМ вследствие несовместимости термических деформаций, обусловленной различием коэффициентов теплового расширения материалов слоев СМКМ, из которого изготовлен штуцер.

4. Заключение

Экспериментально установлено, что в результате внедрения индентора Виккерса в зону пластичной прослойки СМКМ, полученного методом совместной прокатки листов сплава АМг6 и стали 12Х18Н10Т с промежуточным слоем из алюминиевого сплава АД1, происходит выдавливание вверх участка алюминиевой прослойки с образованием характерных вертикальных ступенек на границах соединяемых участков. Наличие такого специфического профиля выдавленного участка алюминиевого слоя позволило разработать экспериментально-теоретическую методику для исследований локальной межслойной сдвиговой прочности соединения слоев СМКМ. Особенность данной методики заключается в том, что полные сдвиговые напряжения на границах соединения слоев СМКМ представляются в виде суммы двух составляющих: адгезионной составляющей и составляющей сил трения скольжения по Кулону после нарушения адгезионных связей. В отличие от известных методик индентирования, применяемых для определения прочности на отрыв в соединениях материалов, име-



ющих близкий уровень прочности, разработанная методика предназначена для оценки межслойной прочности на сдвиг СМКМ с тонкими мягкими прослойками. Построенные зависимости высоты ступеньки на границе соединения слоев СМКМ от глубины внедрения индентора при разных значениях адгезионной сдвиговой прочности позволяют дать количественную оценку локальной межслойной прочности на сдвиг исследуемого СМКМ, в том числе и после различных термомеханических воздействий. С использованием разработанной методики проведено исследование влияния шокового термоциклирования в диапазоне температур $-18 \dots +100$ °С на деградацию межслойной сдвиговой прочности штуцера в топливной системе реактивного двигателя, изготовленного из СМКМ конструкции «сплав АМГ6 + прослойка из сплава АД1 + сталь 12Х18Н10Т». Полученные результаты свидетельствуют о возможности использования принципов, заложенных в данную методику, для разработки аналогичных методик применительно к другим СМКМ и герметизирующим прослойкам для оценки влияния на их прочностные свойства внешних воздействующих факторов.

Благодарность

Работа выполнена в рамках Комплексной программы УрО РАН, проект № 15-15-1-52.

Литература

1. Исследование влияния конструктивных элементов и способа изготовления на формирование структуры и свойств слоистых металлокомпозитов / С. В. Гладковский, Т. А. Трунина, Е. А. Коковихин, С. В. Кутенёва, И. С. Каманцев, Е. М. Бородин // Производство проката. – 2014. – № 3. – С. 28–36.

2. Микромеханизмы деформации и разрушения слоистого материала из титанового сплава ВТ6 при ударном нагружении / Н. С. Сурикова, В. Е. Панин, Л. С. Деревягина, Р. Я. Лутфуллин, Э. В. Манжина, А. А. Круглов, А. А. Саркеева // Физическая мезомеханика. – 2014. – Т. 17. – № 5. – С. 39–50.

3. Ганеева А. А., Круглов А. А., Лутфуллин Р. Я. Свойства слоистого композиционного материала и перспективы его использования // Деформация и разрушение материалов. – 2011. – № 7. – С. 38–40.

4. Металлические слоистые композиционные материалы, получаемые сваркой взрывом: структура, свойства, особенности строения переходной зоны / Л. А. Мальцева, Д. С. Тюшляева, Т. В. Мальцева, М. В. Пастухов, Н. Н. Ложкин, Д. В. Инякин, Л. А. Маршук // Деформация и разрушение материалов. – 2013. – № 4. – С. 19–26.

5. Моделирование технологических дефектов и оценка их влияния на статическую прочность композитных фланцев / А. Н. Аношкин, В. Ю. Зуйков, В. М. Осокин, А. А. Третьяков, П. В. Писарев // Вестник ПНИПУ. – 2016. – № 2. – С. 5–21.

6. Грищенко С. В. Расчет и проектирование изделий конструкции самолета из слоистых композитов с учетом межслоевых дефектов [Электронный ресурс] // Электронный журнал «Труды МАИ». – 2015. – № 84. – URL: http://www.mai.ru/science/trudy/published.php?ID=63011 (дата обращения: 27.11.2015).

7. Исследование кинетики деформации и разрушения сваренных взрывом четырехслойных титаностальных композитов / Ю. П. Трыков, В. П. Белоусов, Л. М. Гуревич, В. Д. Рогозин, С. П. Писарев, А. Э. Петров // Деформация и разрушение материалов. – 2007. – № 8. – С. 31–37.

8. Биметаллические соединения / К. Е. Чарухина, С. А. Голованенко, В. А. Мастеров, Н. Ф. Казаков. – М. : Металлургия, 1970. – 288 с.

9. Investigation of the strength of bimetal joints / I. A. Kozlov, M. M. Aleksyuk, V. P. Gontarovskii, I. I. Lychko // Strength of Materials. – 1975. – Vol. 7, iss. 2. – P. 178–181. – DOI: 10.1007/BF01522143.



10. Трещиностойкость слоистых композитов с чередованием слоев Ti-Al3Ti-Al-Al3Ti в условиях статического и циклического нагружения / А. М. Пацелов, С. В. Гладковский, Р. Д. Лавриков, И. С. Каманцев // Деформация и разрушение материалов. – 2014. – № 12. – С. 7–11.

11. Чепурко М. И., Остренко В. Я., Когадеев А. А. Производство биметаллических труб и прутков. – М. : Металлургия, 1986. – 240 с.

12. Смирнов С. В., Веретенникова И. А., Вичужанин Д. И. Моделирование расслоения при пластической деформации биметаллического материала, полученного сваркой взрывом // Вычислительная механика сплошных сред. – 2014. – Т. 7, № 4. – С. 398–411. – DOI: 10.7242/1999-6691/2014.7.4.38.

13. Исследование разрушения границы соединения слоев у полученной сваркой взрывом биметаллической полосы «08Х18Н10Т-Сталь 10» при прокатке / С. В. Смирнов, И. А. Веретенникова, И. С. Каманцев, Е. Б. Трушина // Производство проката. – 2014. – № 7. – С. 14–19.

14. Smirnov S. V., Veretennikova I. A. Comparative Evaluation of Metal Damage on the Free Lateral Surface of Single-Layer and Three-Layer Strips under Rolling [Электронный ресурс] // Diagnostics, Resource and Mechanics of materials and structures. – 2015. – Iss. 4. – P. 6–15. – DOI: 10.17804/2410-9908.2015.4.006-017. – URL: http://dream-journal.org.

15. Загиров Н. Н., Константинов И. Л., Иванов Е. В. Основы расчетов процессов получения длинномерных металлоизделий методами обработки металлов давлением : учеб. пособие. – Красноярск : ИПК СФУ, 2011. – 152 с.

16. Марочник сталей и сплавов / Ю. Г. Драгунов, А. С. Зубченко, Ю. В. Каширский, А. Ф. Дегтярев, В. В. Жаров, М. М. Колосков, А. С. Орлов, В. Н. Скоробогатых / под общ. ред. Ю. Г. Драгунова и А. С. Зубченко. – 4-е изд., перераб. и доп. – М., 2014. – 1216 с. – ISBN 978-5-94275-528-9.

17. Кошкин Н. Н., Ширкевич М. Г. Справочник по элементарной физике. – М. : Наука, 1976. – 256 с.

56

EFFECT OF MECHANICAL STRESSES ON THE MAGNETIC CHARACTERISTICS OF PIPELINE STEELS OF DIFFERENT CLASSES

A. N. Mushnikov^{1*}, S. Yu. Mitropolskaya²

¹Institute of Engineering Science, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, 34 Komsomolskaya st., Ekaterinburg, Russian Federation

²Federal State Autonomous Educational Institution of Higher Professional Education "Ural Federal University named after the first President of Russia B.N. Yeltsin", 19 Mira str., Ekaterinburg, Russian Federation

*Corresponding author. E-mail: mushnikov@imach.uran.ru; address for correspondence: 34 Komsomolskaya st., Ekaterinburg, Russian Federation. Tel.: +7(343)375 35 87

The paper is concerned with the effect of applied macrostress on the magnetic characteristics of pipeline steels. Magnetic hysteresis parameters are examined as a function of tensile stress, tangential stress, and internal pressure. The study is performed on the hot-rolled 1010 steel alloyed with Mn and Si, widely used in Russia, on the X42SS steel designed specially for operation in hydrogen-containing media and on the X70 steel produced by controlled rolling and intended for heavy-duty trunk pipelines. The results obtained are discussed in terms of the development of non-destructive physical techniques for the diagnosis of the current state of pipe material in course of operation.

Keywords: coercivity, remanent induction, maximum magnetic permeability, tensile stress, tangential stress, internal pressure loading, pipe steels.

DOI: 10.17804/2410-9908.2016.4.057-070

References

1. Sultanov M.Kh., Makarov P.S., Zagidulin R.V., Muzhitsky V.F. Studying the possibility of monitoring the stress-strain state of the weld and the heat affected zone of welded joints in pipes by electromagnetic non-destructive instruments. *Problemy sbora, podgotovki i transporta nefti i nefte-produktov*, 2006, no. 66, pp. 164–179. (In Russian).

2. Gorkunov E.S., Ulyanov A.I. *Magnitnye metody i pribory kontrolya kachestva izdeliy poroshkovoy metallurgii* [Magnetic Methods and Equipment for Testing the Quality of Powder Metallurgy Products]. Ekaterinburg, Izd-vo UrO RAN Publ., 1996, 200 p. (In Russian).

3. Vonsovsky S.V., Shur Ya.S. *Ferromagnetizm* [Ferromagnetism]. M.; L., Gostekhteoretizdat, 1948, 816 p. (In Russian).

4. Makarov V.N., Biktashev T.K. Combined use of the longitudinal and transverse effects of magnetostriction in measuring the stresses in steel parts. *Soviet Journal of Nondestructive Testing–USSR*, 1981, vol. 17, iss. 5, pp. 378–382.

5. Barton I.R., Kuzenberger F.N. Estimating residual stresses in gas turbine engine parts by Barkhausen noise characteristics. *Energeticheskie mashiny*, 1975, no. 4, pp. 22–33. (In Russian).

6. Rautioaho R., Karjalanen L.P., Moilanen M. Stress response of Barkhausen noise and coercive force in 9Ni steel. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 1987, vol. 68, iss. 3, pp. 321–327. DOI: 10.1016/0304-8853(87)90008-4.

7. Stefanita C.G., Atherton D.L., Clapham L. Plastic versus elastic deformation effects on magnetic Barkhausen noise in steel. *Acta Materialia*, 2000, vol. 48, iss. 13, pp. 3545–3551. DOI: 10.1016/S1359-6454(00)00134-8.

8. Krause T.W., Clapham L., Pattantyus A., Atherton D.L. Investigation of the stressdependent magnetic easy axis in steel using magnetic Barkhausen noise. *Journal of Applied Physics*, 1996, vol. 79, iss. 8, pp. 4242–4252. DOI: 10.1063/1.361878. 9. Inaguma T., Sakamoto H., Hasegawa M. Stress Dependence of Barkhausen Noise in Spheroidized Cementite Carbon Steel. *IEEE Transactions on Magnetics*, 2013, vol. 49, no. 4, pp. 1310–1317. DOI: 10.1109/TMAG.2012.2220856.

10. Zakharov V.A., Borovkova M.A., Babkin S.E. On the relation between coercive force and mechanical stresses in structural steels. In: Nerazrushayushchie phizicheskie metody i sredstva kontrolya materialov i izdeliy: tezisy dokladov konferentsii [Nondestructive Physical Methods and Means for Testing of Materials and Products: Abstracts of the Conference, Izhevsk, USSR, 1981]. Izhevsk, 1981, pp. 62–64. (In Russian).

11. Novikov V.F., Izosimov V.A. Influence of Elastic Stresses on Coercive Force. *Fizika Metallov i Metallovedenie*, 1984, vol. 58, iss. 2, pp. 275–281.

12. Musikhin S.A. On the feasibility of nondestructive evaluation of the stress state of pipelines in testing and operation. In: Neft i gaz Zapadnoy Sibiri. Problemy dobychi i transpotirovki: tezisy dokladov Vsesoyuznoy konferentsii [Oil and Gas of Western Siberia. Delivery and Transportation Problems: Abstracts of the All-Union Conference, Tyumen, USSR, 1985]. Tyumen, 1985, pp. 189–190. (In Russian).

13. Bolshakov V.N., Gorbash V.G., Olenovich T.V. Effect of Mechanical Stresses on Local Remanence. *Izv. AN BSSR, ser. fiz. tekh. nauk*, 1980, no. 1, pp. 109–112. (In Russian).

14. Gorkunov E.S., Novikov V.F., Nichiporuk A.P., Nassonov V.V., Kadrov A.V., Tatlybaeva I.N. Resistance of residual magnetization of heat-treated steel products to elastic deformations. *Soviet Journal of Nondestructive Testing–USSR*, 1991, vol. 27, no. 2, pp. 138–145.

15. Kuleev V.G., Bida G.V., Atangulova L.A. Feasibility of NDT of ferromagnetic steel structures based on measurements of residual magnetization as a function of elastic stress. *Russian Journal of Nondestructive Testing*, 2000, vol. 36, iss. 12, pp. 866–876. DOI: 10.1023/A:1016714209905.

16. Novikov V.F., Yatsenko T.A., Bakharev M.S. Coercive force of low-carbon steels as a function of uniaxial stress. Part I. *Russian Journal of Nondestructive Testing*, 2001, vol. 37, iss. 11, pp. 799–804. DOI: 10.1023/A:1015899320754.

17. Bida G.V. Magnetic method for estimating uniaxial compressive and tensile elastic stresses. *Russian Journal of Nondestructive Testing*, 2011, vol. 47, iss. 8, pp. 551–560. DOI: 10.1134/S1061830911080043.

18. Kostin V.N., Tsar'kova T.P., Loskutov V.E., Kostin K.V., Nichipuruk A.P., Lopatin V.V. Irreversible changes in the magnetization as indicators of stressed-strained state of ferromagnetic objects. *Russian Journal of Nondestructive Testing*, 2009, vol. 45, iss. 11, pp. 786–796. DOI: 10.1134/S1061830909110059.

19. Kostin K.V., Tsar'kova T.P., Nichipuruk A.P., Smorodinskii Ya.G. Measurement of the hysteresis characteristics of pipe steels under elastic and plastic tensile strain. *Russian Journal of Nondestructive Testing*, 2011, vol. 47, iss. 9, pp. 593–602. DOI: 10.1134/S1061830911090051.

20. Gorkunov E.S., Zadvorkin S.M., Veselov I.N., Mitropol'skaya S.Yu., Vichuzhanin D.I. Influence of Uniaxial Tension on Magnetic Characteristics of the 12 Gamma(sic) Pipe Steel Exposed to Hydrogen Sulfide. *Russian Journal of Nondestructive Testing*, 2008, vol. 44, iss. 8, pp. 566–573. DOI: 10.1134/S1061830908080093.

21. Gorkunov E.S., Zadvorkin S.M., Putilova E.A. Magnetic estimation of stresses applied to a two-layer steel C(T)3-steel 08X18H10T composite material during elastoplastic deformation by uniaxial tension. *Russian Journal of Nondestructive Testing*, 2012, vol. 48, iss. 8, pp. 495–504. DOI: 10.1134/S1061830912080050.

22. Ren Shang-kun, Ou Yang-chun, Fu Ren-zhen, Fu Yue-wen. Studies on stress-magnetism coupling effect for 35 steel components. *Insight-Non-Destructive Testing & Condition Monitoring*, 2010, vol. 52, iss. 6, pp. 305–309(5). DOI: http://dx.doi.org/10.1784/insi.2010.52.6.305.

23. Nichipuruk A.P., Stashkov A.N., Kostin V.N., Korkh M.K. Possibilities of magnetic inspection of plastic deformations preceding failures of low-carbon steels constructions. *Russian Journal of Nondestructive Testing*, 2009, vol. 45, iss. 9, pp. 616–622. DOI: 10.1134/S1061830909090034.

Mushnikov A. N. et al. / Effect of mechanical stresses on the magnetic characteristics of pipeline steels of different classes



24. Gorkunov E.S., Mitropolskaya S.Yu., Groznaya E.M., Mushnikov A.N., Osintseva A.L., Tueva E.A. Effect of Elasto-Plastic Loading on the Magnetic Characteristics of Steel 20 Hardened with Gas Case-Hardening. *Russian Journal of Nondestructive Testing*, 2011, vol. 47, iss. 4, pp. 221–231. DOI: 10.1134/S106183091104005X.

25. Dunaev F.E. *Protsessy peremagnichivaniya ferromagnetikov* [Processes of Magnetization Reversal in Ferromagnets]. Sverdlovsk, UrGU Publ., 1979, 89 p. (In Russian).

26. Gorkunov E.S., Zadvorkin S.M., Mushnikov A.N., Smirnov S.V., Yakushenko E.I. Effect of mechanical stresses on the magnetic characteristics of pipe steel. *Journal of Applied Mechanics and Technical Physics*, 2014, vol. 55, iss. 3, pp. 530–538. DOI: 10.1134/S002189441403016X.

27. Sablik M.J., Jiles D.C. Modeling the Effects of Torsional Stress on Hysteretic Magnetization. *IEEE Transactions on Magnetics*, 1999, vol. 35, no. 1, part 2, pp. 498–504. DOI: 10.1109/20.737472.



Подана в журнал: 16.08.2016 УДК 537.622 DOI: 10.17804/2410-9908.2016.4.057-070

ВЛИЯНИЕ МЕХАНИЧЕСКОГО НАГРУЖЕНИЯ НА МАГНИТНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ТРУБНЫХ СТАЛЕЙ РАЗНЫХ КЛАССОВ

А. Н. Мушников¹*, С. Ю. Митропольская²

¹Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт машиноведения Уральского отделения Российской академии наук, ул. Комсомольская, 34, Екатеринбург, Российская Федерация ²Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина», ул. Мира, 19, Екатеринбург, Российская Федерация

*Ответственный автор. Электронная почта: mushnikov@imach.uran.ru; Адрес для переписки: Россия, Екатеринбург, ул. Комсомольская, 34; Телефон: +7 (343) 375–35–87

Дан обзор существующих представлений о влиянии приложенных макронапряжений на магнитные свойства сталей. Рассмотрено влияние напряжений, возникающих при растяжении, кручении и нагружении внутренним давлением, на гистерезисные магнитные характеристики трубных сталей трех классов. Исследовали образцы широко применяемой горячекатаной стали 09Г2С, устойчивой к сероводородному воздействию стали 12ГБ и стали класса X70, полученной методом контролируемой прокатки. Обсуждено применение магнитных методов контроля для оценки технического состояния трубопроводов в рабочих условиях их эксплуатации.

Ключевые слова: коэрцитивная сила, остаточная индукция, максимальная магнитная проницаемость, растягивающие напряжения, касательные напряжения, внутреннее давление, трубные стали.

1. Введение

Напряженно-деформированное состояние трубопроводов является одной из важнейших характеристик, определяющих возможность их надежной эксплуатации. В процессе эксплуатации они подвергаются действию переменных во времени механических нагрузок, которые могут стать причиной усталостных изменений структуры металла и накопления микродефектов, а следовательно, образования макродефектов, зарождения трещин и разрушения изделия. Все это может привести не только к материальным потерям, но и в определенных ситуациях к негативному влиянию на окружающую среду и гибели людей. Зная о действующих напряжениях, можно принять превентивные меры: усилить опасный участок трубопровода, либо снять напряжения внесением изменений в конструкцию.

В последние годы большой интерес проявляется к магнитным методам контроля напряженно-деформированного состояния стальных конструкций, которые основаны на корреляции между магнитными характеристиками и механическими параметрами металлов. Разработанные методы и технические средства измерения механических напряжений металла по магнитным диагностическим параметрам обладают рядом преимуществ, важных для ранней диагностики напряженно-деформированного состояния элементов конструкций: неразрушающее действие операции контроля, достаточно высокая производительность контроля в полевых условиях, возможность дистанционного контроля [1].

Магнитные методы контроля напряжений в сталях лучше всего применимы для измерения одноосных напряжений. Эти методы отличаются экспрессностью получения информа-**Mushnikov A. N. et al.** / Effect of mechanical stresses on the magnetic characteristics of pipeline steels of different classes ции и удобством проведения измерений [2]. Однако магнитные методы требуют тщательного исследования влияния на результаты измерений различных факторов, таких как химический состав, структурное состояние, механическая предыстория.

Под действием механических напряжений изменяются параметры петли магнитного гистерезиса и кривой намагничивания [3]. Изменениям подвержены такие характеристики, как коэрцитивная сила, остаточная намагниченность, магнитная проницаемость (начальная, максимальная, дифференциальная), магнитострикция, структура шумов Баркгаузена и другие. Эти характеристики можно использовать для оценки напряженно-деформированного состояния в тех случаях, когда изменения магнитных характеристик материала имеют однозначную связь с изменением приложенных напряжений.

Начало практической реализации этой идеи относится к 70-м годам прошлого века. Так, например, магнитострикционный метод был применен в работе [4]. При помощи тензодатчиков проводились измерения продольной и поперечной магнитострикции. Было установлено, что с ростом растягивающих напряжений отношение величин продольной магнитострикции к поперечной уменьшается. Несмотря на то, что в лабораторных условиях предложенный метод обладает высокой чувствительностью, он сложен в практической реализации, так как требует предварительную оклейку контролируемого объекта тензодатчиками в ненагруженном состоянии, а также защиту датчиков от повреждения. Точность метода чувствительна к качеству приклейки тензодатчиков, изменениям температуры окружающей среды и структурных свойств металла. Примерно в то же время появились работы, в которых для определения механических напряжений был использован эффект Баркгаузена [5-6]. Исследования показали, что параметры скачков Баркгаузена являются высокочувствительными к упругим напряжениям. В настоящее время достаточно большое количество работ посвящено использованию магнитных шумов Баркгаузена для оценки напряженно-деформированного состояния. Например, в работе [7] проведено сравнение влияния упругих и пластических деформаций на линейные и угловые шумы Баркгаузена. Установлено, что упругие деформации значительно влияют на магнитную анизотропию в образце, но изменение изотропного сигнала очень мало. Пластическая деформация оказывает меньший, но противоположный эффект - значительно меняется изотропный сигнал, но изменения анизотропии практически отсутствуют. В работе [8] на образцах трубной стали исследовалось влияние направления действующих напряжений на зависимость магнитных шумов Баргаузена от величины напряжений. Наибольший сигнал был получен при растяжении перпендикулярно оси легкого намагничивания, и при сжатии вдоль оси легкого намагничивания. В работе [9] изучено влияние механических напряжений на шумы Баргаузена для цементированных сталей. На основании измерений описана модель объясняющая, почему возрастает количество 90° доменов в результате перемещения 180° доменов.

Однако ограниченность метода магнитных шумов Баркгаузена состоит в том, что он позволяет получать информацию только от поверхностных слоев металла, свойства которых могут отличаться от свойств объекта в целом. Кроме того, эффект существенно зависит от качества подготовки поверхности.

Еще один метод определения упругих напряжений основан на корреляции одноосных напряжений с характеристиками петли магнитного гистерезиса и кривой намагничивания (коэрцитивной силой, остаточной намагниченностью, магнитной проницаемостью или восприимчивостью). Зачастую из магнитных параметров выбирают коэрцитивную силу, в связи с относительной легкостью ее измерения независимо от геометрии объекта исследования. В работе [10] были представлены результаты изучения влияния упругих и пластических деформаций на коэрцитивную силу сталей 10 и 45, которые показали возможность использования коэрцитивной силы в качестве параметра контроля одноосных напряжений. В работе [11] экспериментально изучена зависимость от величины растягивающих напряжений коэрцитивной силы, измеряемой вдоль и поперек их приложения сплава железо-кобальт, у которого константы магнитострикции λ_{100} и λ_{111} положительны. В [12] приведены результаты из-

Mushnikov A. N. et al. / Effect of mechanical stresses on the magnetic characteristics of pipeline steels of different classes



мерений коэрцитивной силы, как функции напряжений на сталях 3, 20 и 45. Показано, что зависимость коэрцитивной силы от напряжений может существенно различаться для разных сталей.

Другим параметром петли магнитного гистерезиса, имеющим хорошую корреляцию с механическими напряжениями, является остаточная намагниченность. В [14] изучена устойчивость остаточной намагниченности ряда конструкционных сталей с содержанием углерода 0,3-0,4 % к воздействию растягивающих, сжимающих, крутящих и знакопеременных циклических упругих деформаций. Монотонные изменения остаточной намагниченности, наблюдаемые при возрастании действующих на ферромагнетик упругих напряжений, позволяют оценить их величину.

Для многих сталей зависимость коэрцитивной силы и других гистерезисных свойств от упругих растягивающих напряжений является немонотонной, что исключает возможность контроля напряженно-деформированного состояния по одному параметру. Для оценки напряжений в этом случае обычно используют несколько магнитных характеристик, полученных при перемагничивании исследуемого объекта в разных направлениях. В [15] проблема сравнительно малых изменений и немонотонности зависимостей отдельных магнитных параметров от напряжений при растяжении решена путем измерения остаточной намагниченности в трех взаимно-перпендикулярных направлениях: в направлении нагружения, перпендикулярно направлению нагружения и под углом 45° к нему. В работе [16] были получены корреляционные зависимости, описывающие изменение коэрцитивной силы, измеряемой вдоль и поперек направления приложения растягивающей нагрузки, и осуществлена проверка полученных соотношений на нескольких малоуглеродистых сталях. Однако данный метод не применим в случаях, когда схема нагружения отлична от одноосной. В [17] показано, как по коэрцитивной силе, релаксационной намагниченности и релаксационной магнитной восприимчивости в многофакторной модели можно контролировать величину одноосных напряжений растяжения и сжатия при упругом нагружении.

Чувствительность магнитных характеристик к приложенным напряжениям может различаться для разных сталей. Как правило, в работах рассматривают комплекс магнитных характеристик [14-16, 19-24] и делают выводы о возможности использования той или иной характеристики для контроля действующих механических напряжений с учетом особенностей объекта контроля. Цель данной работы – изучение влияния механического нагружения на магнитные характеристики трубных сталей трех классов: горячекатаной стали 09Г2С, устойчивой к сероводородному воздействию стали 12ГБ и стали класса Х70, полученной методом контролируемой прокатки.

2. Материал и методика исследования

В качестве материала исследования были выбраны трубные стали трех различных классов, из числа наиболее широко применяемых в настоящее время в нашей стране. Это горячекатаная сталь марки 09Г2С, в течение многих лет хорошо зарекомендовавшая себя в регионах холодного климата, а также две стали нового поколения – микролегированная ниобием сталь 12ГБ, предназначенная для эксплуатации на месторождениях кислого природного газа, и сталь контролируемой прокатки класса прочности Х70, микролегированная молибденом, ванадием и ниобием. Маркировка X70 по стандартам Американского нефтяного института API 5LX и API 5LS указывает на предел текучести в единицах Ksi, что соответствует приблизительно 485 МПа (1 Ksi = 1000 psi = 6,894 МПа). Данные табл. 1 позволяют на качественном уровне сравнить структуру исследованных сталей.

Для исследования сталей 09Г2С и 12ГБ были выбраны фрагменты бесшовных труб, а для исследования стали Х70 – фрагмент спиральношовной трубы большого диаметра. Пятикратные цилиндрические образцы по ГОСТ 1497-84 вырезали из фрагментов труб вдоль направления прокатки, а для исследования стали Х70 – вдоль и поперек направления прокат-



ки. Кроме того, для изучения влияния внутреннего давления были изготовлены полые цилиндрические образцы из трубной стали 09Г2С. Внешний радиус рабочей части таких образцов равен 5,5 мм, ее внутренний радиус-4,5 мм, длина рабочей части равна 60 мм.

Таблица 1 – Основные структурные характеристики, технология получения и назначение исследованных трубных сталей

| Марка | 09Г2С | 12ГБ | X70 | | |
|--------------|-------------------|----------------------|----------------------------------|--|--|
| Назначение | Магистральные и | Газосборные сети | Магистральные трубопроводы | | |
| | немагистральные | месторождений с | повышенного давления в усло- | | |
| | трубопроводы в | высоким содержа- | виях холодного климата | | |
| | условиях холодно- | нием H_2S и CO_2 | | | |
| | го климата | | | | |
| Технология | Горячая прокатка | Горячая прокатка + | Контролируемая прокатка | | |
| получения | | нормализация | | | |
| Основные | | | Printed and an and an and | | |
| структурные | | | | | |
| составляю- | | 1. 12 1.127 | CONSIGNATION OF THE STATE | | |
| щие | | | σ | | |
| | | | | | |
| | | and sort and the | | | |
| | | honnut + Honsut | | | |
| | | феррит + перлит + | феррит + бейнито- | | |
| | феррит + перлит | наноразмерные ча- | мартенситная смесь + | | |
| | | | (V,Nb)(CN) по субграницам | | |
| Структурная | Структура изо- | Структура изотроп- | Структура анизотропная отно- | | |
| неоднород- | тропная | Ная | сительно оси прокатки | | |
| ность | - | | - | | |
| Размер зерна | балл 7–8 | балл 8–9 | балл 10–11 – вдоль, балл 11–12 – | | |
| | | | поперек оси прокатки | | |
| Доля перлита | ~10 % | ~15 % | <5 % | | |

Таблица 2 – Механические и магнитные характеристики исследованных трубных сталей

| Характеристики | 09F2C | 12ГБ | Х70 вдоль оси | Х70 поперек оси | |
|---|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|--|
| материала | 0)120 | 121 0 | прокатки | прокатки | |
| $\sigma_{B}, M\Pi a$ | 480 | 474 | 600 | 600 | |
| <i>о</i> _{0,2} , МПа | 425 | 374 | 535 | 530 | |
| δ, % | 22 | 23 | 9,0 | 10,5 | |
| ψ, % | 72 | 77 | 71 | 70 | |
| <i>H</i> _c , А/см | 5,2 | 3,8 | 6,2 | 7,4 | |
| <i>B</i> _r , Тл | 0,89 | 1,47 | 1,17 | 0,70 | |
| $\mu_{\scriptscriptstyle M a \kappa c}$ | 675 | 1485 | 835 | 450 | |
| Вид предельной | 5 ² 0972C | 5 5 5 | 5 2 X70 K4076 | 5 2 X10 101404 X | |
| петли магнитно- | * 1- | ₹ 1- | 3 | | |
| го гистерезиса | 0 | 0 | 0 | 0 | |
| $M(\hat{H})$ | .1- | -1- | .1- | -1- | |
| | -2 -100 -50 0 50 H, A/CM 100 | .2 -100 -50 0 50 H, A/cm 100 | -2 -100 -50 0 50 H, A/cm 100 | -2 -100 -50 0 50 H, A/CM 100 | |

Испытания проводили на установке, с помощью которой можно одновременно осуществлять одноосное растяжение (сжатие), кручение, создавать гидростатическое давление во внутренней полости образца [26], а также проводить измерения магнитных характеристик. При испытаниях на кручение полые образцы имеют меньшую неоднородность сдвиговых деформаций по сечению, по сравнению со сплошными цилиндрами.

Механические характеристики исследованных сталей были определены предварительно на испытательной машине Instron (табл. 2). Магнитные измерения при упругом деформировании проводили по схеме пермеаметра. Коэрцитивную силу H_C и остаточную индукцию B_r определяли на предельной петле магнитного гистерезиса с напряженностью магнитного поля до 600 А/см. Максимальную магнитную проницаемость $\mu_{\text{макс}}$ определяли по кривой намагничивания. Магнитные характеристики определяли в исходном состоянии без нагрузки (табл. 2) и под действием приложенных растягивающих, касательных напряжений и внутреннего гидростатического давления. Перед началом каждого магнитного измерения и по его окончанию образец размагничивали.

3. Результаты и обсуждение

3.1 Действие растягивающих напряжений

На рис. 1 приведены диаграммы изменения коэрцитивной силы H_C , остаточной индукции B_r и максимальной магнитной проницаемости $\mu_{\text{макс}}$ исследованных сталей под действием приложенных растягивающих напряжений.



Рис. 1. Влияние растягивающих напряжений на магнитные характеристики исследованных сталей

Mushnikov A. N. et al. / Effect of mechanical stresses on the magnetic characteristics of pipeline steels of different classes

Для всех испытанных образцов наблюдается немонотонный двухстадийный ход кривых. Так, сопоставление кривых H_C (рис. 1 *a*) показывает, что характер изменения коэрцитивной силы при силовом нагружении всех испытанных образцов принципиально подобен: снижение H_C в упругой области за счет положительной магнитострикции, более выраженное поперек прокатки, сменяется при переходе к пластическому нагружению умеренным ростом.

Согласно [25] на материалах с положительной магнитострикцией при воздействии растягивающих напряжений ($\lambda \sigma > 0$) формируется магнитная текстура с преимущественной ориентацией магнитных моментов доменов вдоль направления приложения нагрузки. Поэтому с увеличением растягивающих напряжений ($\sigma > 0$) магнитные характеристики трубных сталей ведут себя немонотонно: коэрцитивная сила начинает возрастать, а остаточная индукция уменьшаться под действием растягивающих напряжений: для стали 09Г2С – более 150 МПа, для стали 12ГБ – более 100 МПа, а для стали X70 – свыше 250 МПа. Это связано с тем, что полевая зависимость продольной магнитострикции в случае действия растягивающих напряжений переходит в отрицательную область в меньших полях.



Рис. 2. Влияние растягивающих напряжений на полевые зависимости продольной магнитостриции стали 09Г2С

Согласно рис. 2 с увеличением внешнего магнитного поля продольная магнитострикция сначала принимает положительные значения, а затем, в полях выше 170 А/см, становится отрицательной. При растягивающих напряжениях 150 МПа поле H, в котором λ становится отрицательной, составляет 28 А/см, что в 6 раз меньше относительно ненагруженного состояния. А при напряжениях 300 МПа поле смены знака магнитострикции в 12 раз меньше, чем в ненагруженном состоянии [26]. Вследствие изменения знака магнитострикции реакция всех магнитных характеристик на напряжения меняется на противоположную.

Особое внимание обращают на себя магнитные характеристики образцов стали X70, вырезанных в разных направлениях относительно оси прокатки. Из кривых, представленных на рис. 1, видно, что с увеличением растягивающих напряжений до 200 МПа наиболее интенсивно меняются магнитные характеристики образцов, вырезанных поперек направления прокатки. Понятно, что намагничивание образцов, вырезанных вдоль направления прокатки, и без нагрузки проходило относительно легко, а возникновение положительного магнитоупругого эффекта еще несколько упрощает этот процесс.

Важно отметить, что при напряжениях около 250 МПа абсолютные значения остаточной индукции B_r и максимальной магнитной проницаемости $\mu_{\text{макс}}$ стали X70, измеренные в различных направлениях по отношению к оси прокатки, выравниваются между собой и при

65



дальнейшем увеличении нагрузки не зависят от направления вырезки образцов. Приведенные на рис. 1 кривые для стали X70 свидетельствуют, что под действием растягивающих напряжений выше 200...250 МПа влияние структурной анизотропии контролируемой прокатки на магнитные свойства трубной стали перекрывается более сильным воздействием магнитной текстуры напряжений.

3.2 Действие касательных напряжений

На рис. 3 показано, как влияют приложенные касательные напряжения на магнитные характеристики сталей 09Г2С и Х70.



Рис. 3. Влияние касательных напряжений на магнитные характеристики исследованных сталей

Касательные напряжения при кручении τ в каждой точке эквивалентны паре нормальных взаимно-перпендикулярных растягивающих и сжимающих напряжений, равных по модулю τ , и действующих в касательной к цилиндру плоскости под углом 45° к оси образца. Поэтому под действием касательных напряжений вектора магнитных моментов доменов стремятся выстроиться под углом 45° к оси образца (вдоль направления растягивающих напряжений), а после намагничивания в магнитном поле *H* вектор результирующей намагниченности располагается под некоторым углом α к направлению приложенного магнитного поля [27]. Угол α находится в интервале от 0 до 45°, в зависимости от величины касательных напряжений и прикладываемого магнитного поля *H*. Очевидно, в таком случае проекция век-



тора результирующей намагниченности на ось z образца (pr_zM) будет меньше величины результирующей намагниченности в ненагруженном состоянии, т.е. процессы намагничивания будут проходить труднее.

Из рис. 3 видно, что рост касательных напряжений в интервале от 0 до 300 МПа приводит к линейному росту коэрцитивной силы, уменьшению остаточной индукции и максимальной магнитной проницаемости исследованных сталей. При линейной аппроксимации коэффициент детерминации превосходит 0,98. При повышении касательных напряжений до 300 МПа изменения всех магнитных характеристик составляют не менее 12–15 %. Данный факт позволяет использовать любую из рассмотренных характеристик для контроля упругих напряжений при кручении.

3.3 Действие внутреннего гидростатического давления

Внутреннее гидростатическое давление вызывает растягивающие окружные напряжения σ_{θ} и сжимающие радиальные напряжения σ_r , причем $|\sigma_{\theta}| >> |\sigma_r|$. Окружные и радиальные напряжения расположены перпендикулярно направлению намагничивания. Под действием сжимающих напряжений σ_r вектора магнитных моментов доменов стремятся повернуться в плоскость, касательную к цилиндру, а под действием растягивающих σ_{θ} – вдоль линии действия этих напряжений. Так как наибольшими (по модулю) являются растягивающие окружные напряжения, то под действием давления результирующая намагниченность должна уменьшиться, т.е. процессы намагничивания будут проходить труднее, чем в ненагруженном состоянии. Под действием внутреннего давления коэрцитивная сила увеличивается, а остаточная индукция уменьшается (рис. 4).



Рис. 4. Влияние внутреннего давления на магнитные характеристики стали 09Г2С



При повышении внутреннего давления до 30 МПа изменения характеристик составляют ~5 %. Количественно окружные напряжения влияют на коэрцитивную силу примерно в полтора – два раза слабее, чем напряжения одноосного сжатия.

4. Заключение

Показано влияние приложенных растягивающих и касательных макронапряжений, а также внутреннего гидростатического давления на магнитные свойства трубных сталей трех различных классов. На всех рассмотренных сталях наблюдается немонотонное изменение магнитных характеристик под действием приложенных растягивающих напряжений в интервале упругих напряжений от 0 до 400 МПа. В то же время зависимость исследованных магнитных характеристик от приложенных касательных напряжений в интервале от 0 до 300 МПа и от внутреннего гидростатического давления в интервале от 0 до 30 МПа носит линейный характер и указывает на высокую перспективность магнитного метода для оценки изменений напряженно-деформированного состояния трубопроводов.

Благодарность

Работа выполнена при частичной поддержке гранта РФФИ №16-38-00598 мол_а. При выполнении исследований использовалось оборудование ЦКП «Пластометрия».

Литература

1. Исследование возможности контроля напряженно-деформированного состояния сварного шва и околошовной зоны трубы с помощью электромагнитных приборов неразрушающего контроля / М. Х. Султанов, П. С. Макаров, Р. В. Загидулин, В. Ф. Мужицкий // Проблемы сбора, подготовки и транспорта нефти и нефтепродуктов. – 2006. – № 66. – С. 164–179.

2. Горкунов Э. С., Ульянов А. И. Магнитные методы и приборы контроля качества изделий порошковой металлургии. – Екатеринбург : Изд-во УрО РАН, 1996. – 200 с.

3. Вонсовский С. В., Шур Я. С. Ферромагнетизм. – М.; Л. : Гостехтеоретиздат, 1948. – 816 с.

4. Makarov V. N., Biktashev T. K. Combined use of the longitudinal and transverse effects of magnetostriction in measuring the stresses in steel parts // Soviet Journal of Nondestructive Testing – USSR. – 1981. – Vol. 17, iss. 5. – P. 378–382.

5. Бартон И. Р., Кузенбергер Ф. Н. Оценка остаточных напряжений в деталях газотурбинных двигателей по характеру Баркгаузеновского шума. // Энергетические машины. – 1975. – № 4. – С. 22–33.

6. Rautioaho R., Karjalanen P., Moilanen M. Stress response of Barkhausen noise and coercive force in 9Ni steel // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 1987. – Vol. 68, iss. 3. – P. 321–327. – DOI: 10.1016/0304-8853(87)90008-4.

7. Stefanita C. G., Atherton D. L., Clapham L. Plastic versus elastic deformation effects on magnetic Barkhausen noise in steel // Acta Materialia. – 2000. – Vol. 48, iss. 13. – P. 3545–3551. – DOI: 10.1016/S1359-6454(00)00134-8.

8. Investigation of the stress-dependent magnetic easy axis in steel using magnetic Barkhausen noise / T. W. Krause, L. Clapham, A. Pattantyus, D. L. Atherton // Journal of Applied Physics. – 1996. – Vol. 79, iss. 8. – P. 4242–4252. – DOI: 10.1063/1.361878.

9. Inaguma T., Sakamoto H., Hasegawa M. Stress Dependence of Barkhausen Noise in Spheroidized Cementite Carbon Steel // IEEE Transactions on Magnetics. – 2013. – Vol. 49, no. 4. – P. 1310–1317. – DOI: 10.1109/TMAG.2012.2220856.

10. Захаров В. А., Боровкова М. А., Бабкин С. Э. О связи коэрцитивной силы с механическими напряжениями в конструкционных сталях // Неразрушающие физические методы и средства контроля материалов и изделий : тезисы докладов. – Ижевск, 1981. – С. 62–64.

Mushnikov A. N. et al. / Effect of mechanical stresses on the magnetic characteristics of pipeline steels of different classes



11. Novikov V. F., Izosimov V. A. Influence of Elastic Stresses on Coercive Force // Fizika Metallov i Metallovedenie. – 1984. – Vol. 58, iss. 2. – P. 275–281.

12. Мусихин С. А. О возможности неразрушающего контроля напряженного состояния трубопроводов в режиме испытаний и эксплуатации // Нефть и газ Западной Сибири. Проблема добычи и транспортировки : тезисы докладов Всесоюзной конференции. – Тюмень, 1985. – С. 189–190.

13. Большаков В. Н., Горбаш В. Г., Оленович Т. В. Влияние механических напряжений на локальную остаточную намагниченность // Изв. АН БССР, сер. физ. тех. наук. – 1980. – № 1. – С. 109–112.

14. Resistance of residual magnetization of heat-treated steel products to elastic deformations /
E. S. Gorkunov, V. F. Novikov, A. P. Nichipuruk, V. V. Nassonov, A. V. Kadrov, I. N. Tatlybaeva
// Soviet Journal of Nondestructive Testing – USSR. – 1991. – Vol. 27, no. 2. – P. 138–145.

15. Kuleev V. G., Bida G. V., Atangulova L. A. Feasibility of NDT of ferromagnetic steel structures based on measurements of residual magnetization as a function of elastic stress // Russian Journal of Nondestructive Testing. – 2000. – Vol. 36, iss. 12. – P. 866–876. – DOI: 10.1023/A:1016714209905.

16. Novikov V. F., Yatsenko T. A., Bakharev M. S. Coercive force of low-carbon steels as a function of uniaxial stress. Part I // Russian Journal of Nondestructive Testing. – 2001. – Vol. 37, iss. 11. – P. 799–804. – DOI: 10.1023/A:1015899320754.

17. Bida G. V. Magnetic method for estimating uniaxial compressive and tensile elastic stresses // Russian Journal of Nondestructive Testing. – 2011. – Vol. 47, iss. 8. – P. 551–560. – DOI: 10.1134/S1061830911080043.

18. Irreversible changes in the magnetization as indicators of stressed-strained state of ferromagnetic objects / V. N. Kostin, T. P. Tsar'kova, V. E. Loskutov, K. V. Kostin, A. P. Nichipuruk, V. V. Lopatin // Russian Journal of Nondestructive Testing. – 2009. – Vol. 45, iss. 11. – P. 786–796. – DOI: 10.1134/S1061830909110059.

19. Measurement of the hysteresis characteristics of pipe steels under elastic and plastic tensile strain / K. V. Kostin, T. P. Tsar'kova, A. P. Nichipuruk, Ya. G. Smorodinskii // Russian Journal of Nondestructive Testing. – 2011. – Vol. 47, iss. 9. – P. 593–602. – DOI: 10.1134/S1061830911090051.

20. Influence of Uniaxial Tension on Magnetic Characteristics of the 12 Gamma(sic) Pipe Steel Exposed to Hydrogen Sulfide / E. S. Gorkunov, S. M. Zadvorkin, I. N. Veselov, S. Yu. Mitropol'skaya, D. I. Vichuzhanin // Russian Journal of Nondestructive Testing. – 2008. – Vol. 44, iss. 8. – P. 566–573. – DOI: 10.1134/S1061830908080093.

21. Gorkunov E. S., Zadvorkin S. M., Putilova E. A. Magnetic estimation of stresses applied to a two-layer steel C(T)3-steel 08X18H10T composite material during elastoplastic deformation by uniaxial tension // Russian Journal of Nondestructive Testing. – 2012. – Vol. 48, iss. 8. – P. 495–504. – DOI: 10.1134/S1061830912080050.

22. Studies on stress-magnetism coupling effect for 35 steel components / Shang-kun Ren, Yang-chun Ou, Ren-zhen Fu, Yue-wen Fu // Insight: Non-Destructive Testing & Condition Moni-toring. – 2010. – Vol. 52, no. 6. – P. 305–309. – DOI: http://dx.doi.org/10.1784/insi.2010.52.6.305.

23. Possibilities of magnetic inspection of plastic deformations preceding failures of low-carbon steels constructions / A. P. Nichipuruk, A. N. Stashkov, V. N. Kostin, M. K. Korkh // Russian Journal of Nondestructive Testing. – 2009. – Vol. 45, iss. 9. – P. 616–622. – DOI: 10.1134/S1061830909090034.

24. Effect of Elasto-Plastic Loading on the Magnetic Characteristics of Steel 20 Hardened with Gas Case-Hardening / E. S. Gorkunov, S. Yu. Mitropolskaya, E. M. Groznaya, A. N. Mushnikov, A. L. Osintseva, E. A. Tueva // Russian Journal of Nondestructive Testing. – 2011. – Vol. 47, iss. 4. – P. 221–231. – DOI: 10.1134/S106183091104005X.

25. Дунаев Ф. Е. Процессы перемагничивания ферромагнетиков: учебн. пособие. – Свердловск : УрГУ, 1979. – 89 с.

Mushnikov A. N. et al. / Effect of mechanical stresses on the magnetic characteristics of pipeline steels of different classes



26. Effect of mechanical stresses on the magnetic characteristics of pipe steel / E. S. Gorkunov, S. M. Zadvorkin, A. N. Mushnikov, S. V. Smirnov, E. I. Yakushenko // Journal of Applied Mechanics and Technical Physics. – 2014. – Vol. 55, iss. 3. – P. 530–538. – DOI: 10.1134/S002189441403016X.

27. Sablik M. J., Jiles D. C. Modeling the Effects of Torsional Stress on Hysteretic Magnetization // IEEE Transactions on Magnetics. – 1999. – Vol. 35, no. 1, part 2. – P. 498–504. – DOI: 10.1109/20.737472.


STUDYING THE STRUCTURE AND PROPERTIES OF THE MATERIAL OF THE NODES A HONEYCOMB STRUCTURE AFTER DIFFUSION ALUMINIZING

N. B. Pugacheva¹*, L. M. Zamaraev¹, A. S. Igumnov²

¹Institute of Engineering Science, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, 620049, 34 Komsomolskaya st., Ekaterinburg, Russian Federation ²Institute of Mathematics and Mechanics, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, 620990,

16 S. Kovalevkoy st., Ekaterinburg, Russian Federation

*Corresponding author. E-mail: nat@imach.uran.ru ; address for correspondence: ul. Komsomolskaya 34, 620049, Ekaterinburg, Russian Federation. Tel.:+7 343 3753591; fax: +7 343 3745330

The paper presents results of studying the structure and properties of the material of the interfaces of a honeycomb structure after diffusion aluminizing. The structure is tightly rolled straight and corrugated Cr15Al5 alloy tapes, 55 μ m thick, with a 2 mm thick outer jacket made of steel 12Cr18Ni10Ti. It is shown that, after aluminizing, the content of aluminum increases regularly through the tape thickness. It preserves the ferrite structure, in which there appear ordering domains of the B2-phase. The values of the temperature linear expansion coefficient for aluminized Cr15Al5 alloy and 12Cr18Ni10Ti steel samples have been obtained. The distributions of stresses in the nodes of the honeycomb structure arising at heating up to 600 °C and 900 °C have been obtained by the results of calculation on triangular finite element meshes in the elastic region. The stresses arising at heating in the majority of the nodes are shown to be compressive, the maximal tensile stresses being small.

Keywords: honeycomb structure, corrugated tape, steel, alloy, aluminide, diffusion welding, stress, strain, elastic modulus, finite element method.

DOI: 10.17804/2410-9908.2016.4.071-088

References

1. Naoto Y. An addition agent effect on the high-temperatures oxidation resistance of the foil, made of ferritic stainless steel, applied as a metallic catalyst support. *Dzaire to Purosesu (Curr. Adv. Mater. and Proc.)*, 1991, vol. 4, no. 6, pp. 1772–1775. (In Russian).

2. Mikio Y. Development of the heat-resistant steel foil, applied as a metallic support. *Dzaire to Purosesu (Curr. Adv. Mater. and Proc.)*, 1991, vol. 4, no. 6, pp. 1784–1787. (In Russian).

3. Kositsyn S.V., Korol'kov V.V., Tesla V.I., Vladimirov A.N., Pugacheva N.B. Increase in thermal stability of metallic monolith supports for catalysts by gas-phase calorizing. *Kinetics and Catalysis*, 1998, vol. 39, iss. 5, pp. 649–654.

4. Kornilov I.I. *Zheleznye splavy. Splavy zhelezo-khrom-aluminiy* [Iron Alloys. Iron-Chromium-Aluminum Alloys]. M.; L., Izd-vo AN SSSR Publ., 1945, 416 p. (In Russian).

5. Zhukov L.P., Plemyannikova I.M., Mironova M.N., Barkaya D.S., Shumkov U.V. *Splavy dlya nagrevateley* [Alloys for Heaters]. M., Metallurgiya Publ., 1985, 144 p. (In Russian).

6. Mrowiec S., Werber J. *Sovremennye zharostoikie materialy*: spravoch. izd. [Modern Heat Resistant Materials: reference book, transl., ed. S.B. Maslenkova]. M., Metallurgiya Publ., 1986, 360 p. (In Russian).

7. Pugacheva N.B., Ekzemplyarova E.O., Zadvorkin S.M. Effect of aluminium on the structure and physical properties of Fe-Cr-Al alloys. *Russian Metallurgy (Metally)*, 2006, no. 1, pp. 61–68. DOI: 10.1134/S0036029506010113.

8. Oliver W.C., Phar G.M. An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments. *Journals of Materials Research*, 1992, vol. 7, iss. 06, pp. 1564–1583. DOI: 10.1557/JMR.1992.1564.



9. Golovin Yu.I., Ivolgin V.I., Korenkov V.V. Determination of a complex of mechanical properties of nanomaterials by nanoindentation. Kondensirovannye sredy i mezhfaznye granitsy, 2001, vol. 3, no. 2, pp. 122–135. (In Russian).

Bulychev S.I., Alekhin V.P. Determination of yield strength from the actual contact area of a 10. spherical indenter in nano-, micro- and macroindentation. Deformatsiya i razrushenie materialov, 2007, no. 1, pp. 30–37. (In Russian).

11. Guzanov B.N., Kositsyn S.V., Pugacheva N.B. Uprochnyayushchie zashchitnye pokrytiya v mashinostroenii [Strengthening Protective Coatings in Mechanical Engineering]. Ekaterinburg, UrO RAN Publ., 2004, 244 p. (In Russian).

Kolachev B.A., Ilyin A.A. Drozdov P.D. Composition, structure and mechanical properties 12. of binary intermetallics. Izvestiva Vuzov. Tsvetnaya metallurgiya, 1997, no. 6, pp. 41-52. (In Russian).

13. Pugacheva N.B. The structure and properties of alloys and coatings with an ordered β -phase following heat treatment. Metal Science and Heat Treatment, 2007, iss. 5, pp. 240-247. DOI: 10.1007/s11041-007-0043-4.

14. Smirnov S.V., Pugacheva N.B., Tropotov A.V., Soloshenko A.N. Resistance to deformation of structural constituents of a high-alloy brass. Physics of Metals and Metallography, 2001, vol. 91, no. 2, pp. 210-215.

15. Smirnov S.V., Pugacheva N.B., Soloshenko A.N., Tropotov A.V. Plastic deformation of a high-alloy brass. *Physics of Metals and Metallography*, 2002, vol. 93, no. 6, pp. 584–593.

Smirnov S.V., Pugacheva N.B., Myasnikova M.V., Matafonov P.P., Polkovnikov T.V. Mi-16. cromechanics of fracture and deformation of brass. Fizicheskaya mezomekhanika, 2004, no. 7, part 1, pp. 165–168. (In Russian).

Kolmogorov V.L. Mekhanika obrabotki metallov davleniem [Mechanics of Metal Forming]. 17. M, Metallurgiya Publ., 688 p. (In Russian).

18. Klyuch staley. Izgotovlenie i postavka: spravochnik [Key to Steels. Production and Delivery: reference book, trans. Germ.]. M., Intermet Inzhiniring Publ., 2001, 734 p. (In Russian).

Stali i splavy. Marochnik: sprav. izd. [Steels and Alloys. Grade Guide, eds. V.G. Sorokin, 19. M.A. Gervasiev]. М., Intermet Inzhiniring Publ., 2003, 608 p. (in Russian).



Подана в журнал: 17.08.2016 УДК 546.3: 620. 170 DOI: 10.17804/2410-9908.2016.4.071-088

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ МАТЕРИАЛА УЗЛОВ СОТОВОЙ КОНСТРУКЦИИ ПОСЛЕ ДИФФУЗИОННОГО АЛИТИРОВАНИЯ

Н. Б. Пугачева¹, Л.М. Замараев¹, А. С. Игумнов²

¹Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт машиноведения Уральского отделения Российской академии наук, ул. Комсомольская, 34, Екатеринбург, Российская Федерация ²Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт математики и механики имени Н.Н. Красовского Уральского отделения Российской академии наук, ул. С. Ковалевской, 16, Екатеринбург, Российская Федерация

*Ответственный автор. Электронная почта: nat@imach.uran.ru; адрес для переписки: ул. Комсомольская, 34, 620049, Екатеринбург, Российская Федерация. Телефон: +7 (343) 375–35–91; факс: +7 (343) 374–53–30

В работе представлены результаты исследований структуры и свойств материала узлов сопряжения сотовой конструкции после диффузионного алитирования. Конструкция представляет собой плотно свернутые прямую и гофрированную ленты из сплава X15Ю5 толщиной 55 мкм с наружным кожухом из стали 12X18H10T толщиной 2 мм. Показано, что после алитирования содержание алюминия увеличивается равномерно по всей толщине ленты. При этом в ней сохраняется ферритная структура, в которой появляются домены упорядочения B2-фазы. Получены значения коэффициента температурного линейного расширения для образцов сплава X15Ю5 и стали 12X18H10T после алитирования. По результатам расчета на сетках треугольных конечных элементов в упругой области получены распределения напряжений в узлах сотовой конструкции, возникающих при нагревах до 600 и 900 °C. Показано, что возникающие при нагреве напряжения в большинстве узлов являются сжимающими, а максимальные растягивающие напряжения малы.

Ключевые слова: сотовая конструкция, гофрированная лента, фехраль, сталь, сплав, диффузионная сварка, напряжения, модуль упругости, метод конечных элементов.

1. Введение

Металлические сотовые конструкции с многочисленными узкими каналами часто используются в качестве носителя катализаторов химических реакций, за счет протекания которых проводят очистку газов или жидкостей от вредных примесей [1-3]. Веществакатализаторы традиционно наносят в виде тонкого слоя на внутренние поверхности каналов сотовых конструкций. Сами катализаторы не вступают в химическую реакцию, но существенно ускоряют её. К таким веществам относятся металлы платиновой группы, серебро, никель. Примером подобной конструкции является блок носителя катализатора для очистки от вредных примесей выхлопных газов двигателя внутреннего сгорания легковых автомобилей. В результате окислительно-восстановительных реакций токсичные соединения CO, CH и NO_x, образующиеся при сгорании топлива, окисляются или восстанавливаются до углекислого газа, азота и воды.

Особый интерес в качестве материала для подобных сотовых конструкций представляют сплавы Fe-Cr-Al (фехрали), которые являются самыми жаростойкими среди всех



известных деформируемых сплавов и используются, главным образом, для нагревателей как в промышленном термическом оборудовании, так и в бытовой технике [3–6]. Следует выделить две основные проблемы в создании конструкции металлического носителя: вопервых, разработка экономно легированной технологичной металлической тонкой ленты с высокой жаростойкостью и, во-вторых, разработка эффективной технологии закрепления гофров в блоке (пайки или сварки блока). Обе эти проблемы были достаточно успешно решены в разработке технологии изготовления металлического блока – носителя каталитического нейтрализатора с использованием термодиффузионного алитирования [3, 7]. При эксплуатации подобные сотовые конструкции обычно не испытывают высоких механических нагрузок, действующие циклические напряжения не выходят из упругой области. При этом очень важно представлять, какие термические напряжения возникают в нейтрализаторе при его нагреве и как они могут влиять на прочность закрепления гофров, особенно в узлах, состоящих из материалов разного химического состава и, соответственно, имеющих разные теплофизические свойства.

Цель данной работы – исследование микроструктуры, свойств и определение уровня напряжений, возникающих в узлах сотовой конструкции с неоднородным распределением физико-механических свойств при нагревах по результатам компьютерного моделирования.

2. Материалы и методы исследования

В качестве объекта исследования выбрана сотовая конструкция, представляющая собой две плотно закрученные в спираль ленты из сплава X15Ю5 толщиной 55 мкм, одна из которых плоская, а вторая – гофрированная треугольного профиля с шагом 1 мм, запрессованные внутрь цилиндрического кожуха из листа нержавеющей стали 12X18H10T толщиной 1 мм [7]. Наружный диаметр блока 100 мм, высота 90 мм, внешний вид рассматриваемой конструкции представлен на рис. 1. Исследованный блок прошел операцию термодиффузионного алитирования по технологии, подробно описанной в работе [3].



Рис. 1. Внешний вид сотовой конструкции



Металлографические исследования структуры сплавов, из которых изготовлена сотовая конструкция, выполняли на микроскопе Neophot-21, для выявления структуры использовали 10 % -й раствор азотной кислоты HNO₃. Фазовый состав сплавов и покрытий определяли по результатам рентгеноструктурного анализа фрагментов конструкции, выполненного на дифрактометре ДРОН-2,0 в излучении $Cr_{K\alpha}$. Электронно-микроскопические исследования тонких фольг на просвет выполняли с помощью электронного микроскопа JEM-200CX. Фольги готовили механическим утонением образцов до толщины 60–100 мкм и последующей электрополировкой в ортофосфорном, хлорно-уксусном и метаноловом электролитах. Химический состав тонких лент из сплава X15Ю5 и покрытия на стали 12X18H10T исследовали с помощью микрорентгеноспектрального анализатора Сатевах (локальность метода 2 мкм, погрешность – 5 % от измеряемой величины). Дилатометрические испытания выполнены на дилатометре Шевенара с фотозаписью на образцах размерами 2 x 3 x 50 мм.

Определение модуля упругости Е проводили с помощью методики, описанной в работах W.S. Oliver и G.M. Phar [8], С.И. Булычева и В.П. Алехина [9, 10] по результатам анализа диаграммы вдавливания индентора на стадии упругой разгрузки с использованием формулы (1):

$$E = \frac{1 - v^2}{\frac{2 - \sqrt{A}}{\sqrt{\pi}} \cdot \left(\frac{dh}{dP} - \frac{dh_t}{dP}\right) - \frac{1 - v_t^2}{E_t}},$$
(1)

где A – площадь проекции отпечатка, мм²; v, v_t , E, E_t – коэффициенты Пуассона и модули упругости материала образца и индентора соответственно; $\frac{dP}{dh_c}$ – жесткость прибора. Значения v_t и E_t для алмазной пирамиды Виккерса известны [12]: v_t =0,07; E_t =1141 ГПа. Площадь поверхности отпечатка находили по формуле (2):

$$A = 4 \cdot h^2 \cdot \frac{\sin \alpha}{\cos^2 \alpha} , \qquad (2)$$

где *h* – глубина отпечатка, мкм; *α* – половина угла пирамиды Виккерса. Полученные значения модуля упругости для неалитированного сплава X15Ю5 совпадают со справочными данными.

Моделирование термонапряженного состояния сотовой конструкции при нагревах от 20 до 600 и 900 °С проводили с помощью программного комплекса (ПК) ANSYS. Моделирование нагрева всего фильтра целиком не представляется возможным из-за большого числа составляющих его элементов, поэтому проведено моделирование нагрева 1/32 части фильтра в виде сегмента. Поскольку толщина ленты мала и контакт между лентами осуществлялся только в точках касания их гребней влиянием последующих слоев ленты на тепловые и механические процессы с достаточной степенью достоверности можно пренебречь. Для упрощения поставленной задачи рассматривались только наиболее термически и механически нагруженные элементы конструкции – четыре последних наружных витка ленты и кожух (рис. 2).



Расчет теплового и напряженно-деформированного состояния проводили в упругой области на сетках треугольных конечных элементов (всего 598) (рис. 3).



Рис. 2. Схема расчетного элемента блока нейтрализатора: 1 – слой покрытия; 2 – кожух; 3 – плоская лента; 4 – гофрированная лента



Рисунок 3. Схема и расположения расчётных узлов для моделирования термонапряжённого состояния блока нейтрализатора

На первом этапе расчета решалась тепловая задача нестационарной теплопроводности при граничных условиях третьего рода при температуре окружающей среды 600 °C и 900 °C и коэффициенте конвективной теплоотдачи, равном 25 Вт/м² град, характерном для подобных процессов. Теплофизические и упругие свойства покрытия, кожуха, двух слоев плоской и двух слоев гофрированной ленты задавались в узлах сетки в зависимости от температуры нагрева (табл. 1). При этом выбраны значения параметров, полученных как в результате собственных исследований, так и справочные данные [5, 18, 19].





Таблица 1 – Теплофизические и упругие свойства материалов блока нейтрализатора

| Температура, °С | 20 | 100 | 200 | 300 | 400 | 500 | 600 | 700 | 800 | 900 |
|---|-------|-------|---------|-----------|----------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Материал покрытия кожуха (интерметаллид FeAl) | | | | | | | | | | |
| ρ, кг/м ³ | 5870 | 5870 | 5870 | 5870 | 5870 | 5870 | 5870 | 5870 | 5870 | 5870 |
| С, Дж/кг °С | 462 | 462 | 496 | 517 | 538 | 550 | 563 | 575 | 596 | 589 |
| ∝, 10 ⁻⁶ 1/град | 14,9 | 14,9 | 15,3 | 15,3 | 15,4 | 15,6 | 15,8 | 16,4 | 16,9 | 17,2 |
| λ, Вт/м °С | 15 | 16 | 18 | 19 | 21 | 23 | 25 | 27 | 26 | 25,6 |
| Е 10 ⁵ , МПа | 2,6 | 1,94 | 1,89 | 1,81 | 1,74 | 1,66 | 1,57 | 1,47 | 1,35 | 1,18 |
| μ | 0,285 | 0,29 | 0,297 | 0,303 | 0,310. | 0,317 | 0,326 | 0,337 | 0,346 | 0,355 |
| Материал кожуха (сталь 12Х18Н10Т) [5, 18, 19] | | | | | | | | | | |
| ρ, кг/м ³ | 7900 | 7900 | 7900 | 7900 | 7900 | 7900 | 7900 | 7900 | 7900 | 7900 |
| С, Дж/кг °С | 462 | 462 | 496 | 517 | 538 | 550 | 563 | 575 | 596 | 598 |
| ∝, 10 ⁻⁶ 1/град | 17,5 | 17,5 | 17,9 | 18 | 18,1 | 18,6 | 19,1 | 19,3 | 19,5 | 19,5 |
| λ, Вт/м °С | 15 | 16 | 18 | 19 | 21 | 23 | 25 | 27 | 26 | 25,6 |
| Е 10 ⁵ , МПа | 1,95 | 1,94 | 1,89 | 1,81 | 1,74 | 1,66 | 1,57 | 1,47 | 1,35 | 1,18 |
| μ | 0,285 | 0,29 | 0,297 | 0,303 | 0,310 | 0,317 | 0,326 | 0,337 | 0,346 | 0,355 |
| σ _{0,2,} МПа | 315 | - | - | - | - | 205 | 200 | - | - | 156 |
| σ _в , МПа | 650 | - | - | - | - | 440 | 410 | - | - | 220 |
| | | | Материа | л ленты (| сплав Х1 | 7Ю12) | | | | |
| Температура, °С | 20 | 100 | 200 | 300 | 400 | 500 | 600 | 700 | 800 | 900 |
| ρ, кг/м ³ | 6650 | 6650 | 6650 | 6650 | 6650 | 6650 | 6650 | 6650 | 6650 | 6650 |
| С, Дж/кг °С | 480 | 480 | 502 | 558 | 593 | 635 | 985 | 720 | 770 | 800 |
| ∝, 10 ⁻⁶ 1/град | 11,4 | 11,4 | 11,7 | 13 | 13,1 | 13,3 | 13,7 | 14 | 14,3 | 15 |
| λ, Вт/м °С | 13,5 | 15 | 16 | 17 | 18 | 20 | 22 | 24 | 26 | 27 |
| Е 10 ⁵ , МПа | 1,9 | 1,86 | 1,82 | 1,8 | 1,78 | 1,73 | 1,7 | 1,65 | 1,5 | 1,45 |
| μ | 0,28 | 0,285 | 0,29 | 0,295 | 0,3 | 0,305 | 0,31 | 0,315 | 0,32 | 0,34 |
| σ _{0,2} , МПа | 567 | _ | _ | _ | 455 | 415 | 370 | _ | _ | 55 |
| σ _B , MΠa | 685 | _ | _ | _ | 640 | 500 | 390 | — | 125 | 65 |

Pugacheva N. B. et al. / Studying the structure and properties of the material of the nodes a honeycomb structure after diffusion aluminizing

http://dream-journal.org



По достижению температуры окружающей среды во всех узлах сетки процесс становится стационарным. Общая длительность расчета составила 7 с. Результатами расчета являлись значения напряжений, возникающих при нагреве в узлах исследуемой сетки. При этом наружная поверхность покрытия кожуха считалась неподвижной, а в каждом узле сетки задавались механические свойства исследуемых материалов (табл. 1) с учетом значений коэффициента линейного термического расширения (табл. 4).

3. Обсуждение результатов

После термодиффузионного алитирования сотовой конструкции изменяется химический состав гофрированной и плоской тонких лент из сплава X15Ю5. Насыщение алюминием в вакуумной камере при температурах 1000 – 1100 °С происходит по механизму низкой активности [11], т.е. за счет преимущественной диффузии железа и хрома в поверхностные слои, что позволяет получать равномерное увеличение содержания этого элемента по всей ее толщине (рис. 4). Следует отметить, что после XTO увеличение содержания алюминия в ленте не приводит к такому же по значениям уменьшению содержания хрома. Происходит небольшое «разбухание» сплава в ходе насыщения алюминием. Толщина ленты с ростом содержания алюминия увеличивается на 5 – 7 мкм. Это создает давление, необходимое для осуществления диффузионной сварки между лентами в сотовой конструкции за счет плотной намотки лент и жесткой фиксации внешним кожухом из стали 12X18H10T.

Свойства ленты сплава X15Ю5 после алитирования отличаются от исходного сплава. Прежде всего увеличение концентрации алюминия неизбежно должно приводить к изменению параметра кристаллической решётки (*a*), поскольку атомный радиус алюминия существенно больше атомного радиуса железа и хрома (r_{Fe} = 1,28 Å; r_{Cr} = 1,28 Å; r_{AI} =1,45 Å) [12]. В исследованных сплавах параметр решетки меняется незначительно (табл. 2). Причем с увеличением содержания алюминия происходит небольшое уменьшение его значений. Очевидно, это связано с образованием упорядоченной В2-фазы, что подтверждается появлением сверхструктурных линий на рентгенограммах при содержании алюминия в сплаве 8 и более мас. % (рис. 5). Слабая сверхструктурная линия отмечена даже при 6 мас. % алюминия в сплаве (рис. 5 *a*). Как было показано ранее [7, 13], в сплаве Fe-Cr-Al с 8 мас. % алюминия наблюдали мелкодисперсную (менее 30 нм) доменную структуру (рис. 6 *a*), причем домены представляют собой упрядоченную по типу CsCl B2-фазу FeAl.

| Манн | Содержание, мас. % | | Толщина | a mu | HV 0,05, |
|------------|--------------------|------|------------|-------|----------|
| JN≌ 11.11. | Al | Cr | ленты, мкм | а, нм | МПа |
| 1 | 5 | 14 | 50,4 | 0,288 | 3200 |
| 2 | 7 | 13 | 52,3 | 0,295 | 3800 |
| 3 | 8 | 13 | 53,5 | 0,288 | 4100 |
| 4 | 9 | 13 | 54,2 | 0,289 | 4400 |
| 5 | 10 | 12,5 | 54,4 | 0,289 | 4800 |
| 6 | 12 | 12,2 | 54,2 | 0,289 | 5200 |

| Таблица 2 – Химический состав и свойства л | ент из сплава Fe-Cr-Al после диффузионного |
|--|--|
| алитир | ования |







Pugacheva N. B. et al. / Studying the structure and properties of the material of the nodes a honeycomb structure after diffusion aluminizing

10

15

0 L

5

25

д

Рис. 4. Распределение элементов по толщине ленты сплава Х15Ю5 после термодиффузионного

30

Толщина ленты, мкм

35

40

45

50

20





Рис. 5. Фрагменты рентгенограмм тонких лент сплавов Fe-Cr-Al (излучение Cr): a – в исходном состоянии; δ – после алитирования до 6 мас. % Al; e – до 8 мас. % Al; *г* – до 12 мас. % Al







Рис. 6. Микроструктура сплава Fe-Cr-Al с 8 мас. % Al после термодиффузионного алитирования: *а* – темнопольное изображение в сверхструктурном рефлексе 100; *б* – микродифракция, ось зоны [012] В₂

На поверхности внешнего кожуха блока из листовой аустенитной стали 12X18H10T в процессе алитирования формируется покрытие толщиной порядка 100 – 160 мкм (рис. 7 δ). Внешняя зона покрытия представляет собой упорядоченную по типу B2-фазу (Fe,Cr,Ni)Al толщиной около 20 мкм, микротвердостью 765 HV 0,05, содержание алюминия в ней достигает 25 – 28 мас. %. Далее следует тонкая прослойка, обогащённая никелем, которая представляет собой механическую смесь фаз (Fe,Ni) Al и (Fe,Ni)₃Al. Третья от поверхности зона состоит из α -твёрдого раствора Al и Ni в ОЦК решётке Fe (Cr) и дисперсных частиц (Fe,Cr,Ni)Al. Толщина этой зоны 80 – 120 мкм, микротвердость – 345–390 HV 0,05. Концентрация алюминия в ней плавно снижается от 12 мас. % вблизи внешней зоны до 4 мас. % на границе со сплавом-основой. Естественно, что после образования покрытия жаростойкость нержавеющей стали существенно повышается: алитированный кожух при 1050 °C ~ в 3 раза, а при 1065 °C уже ~ в 10 раз более жаростоек, чем неалитированный [3].

По результатам внедрения конического индентора методом компьютерного моделирования (методика описана ранее в работах [14–16]) были построены кривые сопротивления деформации сплавов с разным содержанием алюминия. Определённые значения коэффициентов *a* и *b* в функциональной зависимости напряжения от деформации для сплавов Fe-Cr-Al с разным содержанием алюминия представлены в табл. 3. Можно приблизительно оценить изменения значений временного сопротивления ($\sigma_{\rm B}$) исследованных сплавов после алитирования по формуле [17]:

$$\sigma_{\rm B} = a \cdot \varepsilon_{\rm Kp.}^{b}, \tag{3}$$

где $\varepsilon_{\rm kp}$ – критическая деформация, при которой начинается образование шейки (значение $\varepsilon_{\rm kp.}$ принято равным показателю степени *b*). Согласно ГОСТ 12766.2 – 90 временное сопротивление для ленты X15Ю5 толщиной 0,2 мм и более должно быть на уровне 736 МПа. Значения модуля нормальной упругости E, определённые по участкам разгрузки на кривых «P-h» при кинетическом нагружении образцов, с ростом концентрации алюминия в сплавах также увеличиваются, т.е. растет жесткость лент.





Рис. 7. Деформация ленты блока (*a*) при нагреве до 900 °С и микроструктура (б) узлов 84, 208, 757 (выделены красной окружностью). Пунктиром обозначено исходное положение ленты



Дилатометрические испытания показали, что при алитировании разница в коэффициентах линейного теплового расширения сплава X20Ю5 и стали 12X18H10T уменьшается с 30 % до 10 %, в результате чего значительно повышается термостойкость сварного соединения ферритной ленты с обечайкой из аустенитной стали (табл. 4).

Таблица 3 – Значения коэффициентов *а* и *b* в определяющих соотношениях и механические свойства сплавов Fe-Cr-Al

| Содержание Al, мас. % | <i>а</i> , МПа | b | σ _в , МПа | НV 0,05, МПа | Е, ГПа |
|-----------------------|----------------|------|----------------------|--------------|--------|
| 5 | 1019 | 0,61 | 753,8 | 3400-4000 | 188 |
| 10 | 1032 | 0,63 | 771,4 | 4200 | 222 |
| 13 | 1057 | 0,63 | 790,1 | 5000 | 234 |

| Таблица 4 – Коэффициент | линейного расширения | исследованных образцов | $(\alpha \times 106, \text{K-1})$ |) |
|-------------------------|----------------------|------------------------|-----------------------------------|---|
|-------------------------|----------------------|------------------------|-----------------------------------|---|

| Тампаратуриний | 12X18 | H10T | Х15Ю5 | | |
|----------------|---------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|--|
| интервал, °С | в исходном со- стоянии | после алитиро- вания | в исходном состоянии | после алити- рования | |
| 20–100 | 17,5 | 14,9 | 14,0 | 11,4 | |
| 20–200 | 17,9 | 15,2 | 12,4 | 11,7 | |
| 20–300 | 18,0 | 15,3 | 13,0 | 12,3 | |
| 20–400 | 17,8 | 15,4 | 13,1 | 12,7 | |
| 20–500 | 18,6 | 15,6 | 13,0 | 13,3 | |
| 20–600 | 19,1 | 15,8 | 13,0 | 13,7 | |
| 20–700 | 19,3 | 16,4 | 13,6 | 14,0 | |
| 20-800 | 19,5 | 16,9 | 14,0 | 14,3 | |
| 20–900 | 19,5 | 17,2 | 14,3 | 15,0 | |

Расчёты проведенные в программном обеспечении ANSYS показали, что при нагреве блока до температур, меньших 900 °C, возникающие напряжения существенно ниже предела прочности и текучести сплава для всех элементов исследованной конструкции (рис. 8 и 9).



Рис. 8. Изменения значений интенсивности напряжений в узлах сетки гофрированной ленты из сплава Fe-Cr-Al при нагреве блока. Цифрами обозначены узлы в соответствии с рис. 3; σ_в и σ_{0.2} – справочные значения для сплава X15Ю5 (табл. 1)



Рис. 9. Изменения значений интенсивности напряжений в узлах сетки верхнего слоя покрытия кожуха из стали 12Х18Н10Т при нагреве (нумерация узлов в соответствии с рис. 3); σ_в и σ_{0,2} – справочные значения для стали 12Х18Н10Т

При температурах, близких к 900 °С, происходит деформация плоской ленты (рис. 7 a и 10). На практике при многократной ХТО блоков по разным температурно-временным режимам деформация ленты не наблюдалась. В гофрированной ленте при нагреве преобладают растягивающие напряжения, а в прямой, как и в кожухе – сжимающие (рис. 10 a). На участке предполагаемого изгиба ленты между узлами 347 и 407 интенсивность напряжений не высока (рис. 10 b).



Рис. 10. Распределение гидростатических напряжений (*a*) и интенсивности напряжений (*б*) в исследованных узлах блока при нагреве до 900 °C (нумерация узлов в соответствии с рис. 3)

Анализ результатов расчета показал, что при заданных условиях теплообмена стационарный режим нагрева достигается уже через 0,01 с. При этом максимальные значения напряжений возникают в самом начале процесса (от 0,01 до 0,2 с). Общая длительность рассчитанного процесса (τ) составила 7 с. После 0,5 с для большинства узлов значения напряжений становятся постоянными и при нагреве до температуры 600 °C расчетные значения напряжений в узлах конструкции существенно ниже предела текучести исследованных материалов (рис. 11).





Рис. 11. Изменение значений интенсивности напряжений в процессе нагрева при температуре среды 600 °C: *a* – в узлах блока; *б* – в узлах сварки лент блока (нумерация узлов в соответствии с рис. 3)); σ_B=390 МПа и σ_{0,2}=370 МПа справочные данные для сплава X15Ю5 при температуре 600 °C (табл. 1)

В узлах диффузионной сварки лент 208 и 341, являющихся наиболее важными элементами блока, расчётные значения напряжений при температурах выше 750 °C близки к значениям условного предела текучести (рис. 8). Однако в этих узлах преобладают сжимающие напряжения (рис. 10 *a*), что наиболее удачно для его эксплуатации. Значения напряжений для узлов, расположенных в элементах кожуха, значительно ниже, чем в ленте. Причем, возникающие напряжения практически одинаковы по всему сечению кожуха и являются сжимающими (рис. 10 *a*). Покрытие на кожухе имеет отличающиеся значения коэффициента линейного термического расширения, поэтому не следует исключать его растрескивание при быстром нагреве. Расчеты показали, что напряжения, возникающие при нагреве до 900 °C в узлах 24, 1114, 684, 524, 30, 1115, 586, 530, 28, расположенных в покрытии на кожухе, имеют практически одинаковые значения (рис. 10 *б*).



Для экспериментальной проверки прочности сцепления лент в сотовой конструкции были проведены испытания на термоциклирование: нагрев в течение 6 с до температур 900 °С и быстрое охлаждение на воздухе. При этом концы сваренных лент образцов (размеры 90х30 мм) разводили на расстояние 4 см и жестко закрепляли, создавая тем самым некоторую нагрузку для разделения лент. Ленты отделялись друг от друга только через 1000 циклов, что подтверждает прочность их сцепления.

4. Заключение

Экспериментально установлены особенности изменения микроструктуры тонкой ленты из сплава X15Ю5 и кожуха из стали 12X18Н10Т после термодиффузионного алитирования, а также структура и химический состав узлов сотовой конструкции. Алитирование по механизму низкой активности позволяет получать равномерное увеличение содержания алюминия по всей толщине ленты X15Ю5, при этом концентрация хрома в ленте не изменяется, формируется новый материал X15Ю8 или X15Ю10. В исходном феррите происходит образование доменов B2-фазы (Fe,Cr)Al, объем которых увеличивается с ростом концентрации алюминия в ленте.

Гофрированная лента конструкции на участках контакта с плоской лентой после термодиффузионного алитирования прочно соединяется по механизму диффузионной сварки, образуя единый материал. Узлы сопряжения гофрированной ленты с поверхностью стального кожуха образуют градиентное сопряжение, в котором меняются не только химический и фазовый состав, но и теплофизические свойства.

Моделирование термонапряжённого состояния сотовой конструкции при нагреве показало, что возникающие напряжения в большинстве точек являются сжимающими, значения растягивающих напряжений в гофрированной ленте не превышают 34 МПа, максимальные напряжения формируются в покрытии на кожухе.

Благодарность

Работа выполнена в соответствии с планом Фундаментальных научных исследований государственных академий наук на 2016 – 2020 г. по теме ГР № 01201375907.

Литература

1. Наото Й. Влияние легирующих элементов на стойкость к окислению при высоких температурах фольги из ферритной нержавеющей стали, применяющейся в качестве носителя металлических катализаторов // Дзайре то Пуросэсу (Curr. Adv. Mater. and Proc.). – 1991. – Vol. 4, no. 6. – С. 1772–1775.

2. Микио Й. Разработка фольги из термостойкой стали, выполняющую функцию металлического носителя // Дзайре то Поросэсу (Curr. Adv. Mater. and Proc.). – 1991. – Vol. 4, no. 6. – С. 1784–1787.

3. Increase in thermal stability of metallic monolith supports for catalysts by gas-phase calorizing / S. V. Kositsyn, V. V. Korol'kov, V. I. Tesla, A. N. Vladimirov, N. B. Pugacheva // Kinetics and Catalysis. – 1998. – Vol. 39, iss. 5. – P. 649–654.

4. Корнилов И. И. Железные сплавы. Сплавы железо–хром–алюминий : в 2 т. – М.; Л. : Изд-во АН СССР, 1945. – 416 с.

5. Сплавы для нагревателей / Л. П. Жуков, И. М. Племянникова, М. Н. Миронова, Д. С. Баркая, Ю. В. Шумков. – М. : Металлургия, 1985. – 144 с.

6. Современные жаростойкие материалы : справ. изд. / под ред. С. Мровец, И. Вербера; пер. с польского под ред. С. Б. Масленкова. – М. : Металлургия, 1986. – 360 с.

7. Pugacheva N. B., Ekzemplyarova E. O., Zadvorkin S. M. Effect of aluminium on the structure and physical properties of Fe–Cr–Al alloys // Russian Metallurgy. – 2006. – No. 1. – P. 61–68. – DOI: 10.1134/S0036029506010113.



8. Oliver W. C., Phar G. M. An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments // Journals of Materials Research. - 1992. - Vol. 7, iss. 06. - P. 1564-1583. - DOI: 10.1557/JMR.1992.1564.

Головин Ю. Г. Определение комплекса механических свойств материалов в нанообъ-9. емах методами наноиндентирования / Ю. И. Головин, В. И. Иволгин, В. В. Коренков, Р. И. Рябко // Конденсированные среды и межфазные границы. - 2001. - Т. 3, № 2. -C. 122–135.

Булычев С. И., Алехин В. П. Определение предела текучести по фактической площади 10. контакта сферического индентора при нано-, микро- и макроиндентировании // Деформация и разрушение материалов. – 2007. – № 1. – С. 30–37.

Гузанов Б. Н., Косицын С. В., Пугачева Н. Б. Упрочняющие защитные покрытий в 11. машиностроении. – Екатеринбург : Изд-во УрО РАН, 2003. – 244 с.

12. Колачев Б. А., Ильин А. А., Дроздов П. Д. Состав, структура и механические свойства двойных интерметаллидов // Известия ВУЗов. Цветная металлургия. – 1997. – № 6. – C. 41–52.

Pugacheva N. B. The structure and properties of alloys and coatings with an ordered 13. β - phase following heat treatment // Metal Science and Heat Treatment. – 2007. – Iss. 5. – P. 240-247. - DOI: 10.1007/s11041-007-0043-4.

14. Resistance to deformation of structural constituents of a high-alloy brass / S. V. Smirnov, N. B. Pugacheva, A. V. Tropotov, A. N. Soloshenko // Physics of Metals and Metallography. -2001. – Vol. 91, no. 2. – P. 210–215.

Plastic deformation of a high-alloy brass / S. V. Smirnov, N. B. Pugacheva, 15. A. N. Soloshenko, A. V. Tropotov // Physics of Metals and Metallography. - 2002. - Vol. 93, no. 6. – P. 584–593.

Микромеханика разрушения и деформации латуни / С. В. Смирнов, Н. Б. Пугачева, 16. М. В. Мясникова, П. П. Матафонов, Т. В. Полковников // Физическая мезомеханика. - 2004. – № 7, ч. 1. – С. 165–168.

Колмогоров В. Л. Механика обработки металлов давлением. – М. : Металлургия. – 17. 688 c.

18. Ключ сталей. Изготовление и поставка : справочник / пер с нем. - М. : Интермет Инжиниринг, 2001. – 734 с.

19. Стали и сплавы. Марочник : справ. изд. / научная ред. В. Г. Сорокина, М. А. Гервасьева. – М. : Интермет Инжиниринг, 2003. – 608 с.



USING A SPATIAL LOCATION DEVICE FOR EXPRESS DIAGNOSTICS OF CURRENT **MECHANICAL PROPERTIES OF METAL STRUCTURES**

S. V. Smirnov, E. N. Perunov*, D. A. Konovalov, S. V. Vyskrebentsev

Institute of Engineering Science, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, 34 Komsomolskaya st., Ekaterinburg, Russian Federation

*Corresponding author. E-mail: perunovmail@mail.ru; address for correspondence: 34 Komsomolskaya st., Ekaterinburg, Russian Federation. Tel.: +7(343)375 35 87

The paper surveys a device for the spatial location of portable hardness meters, preparation and visual testing tools on a surface to be tested in order to study mechanical characteristics in situ. The design of the spatial location device is described. An experiment is shown to exemplify the application of the spatial location device incorporated in an "Indentor" mobile automated measuringcomputing complex (MCC) implementing a direct method of hardness testing - the in-situ method of kinetic indentation into objects to be tested.

Keywords: express diagnostics, nondestructive testing, service life extension, conventional yield strength, hardness HVh.

DOI: 10.17804/2410-9908.2016.4.089-094

References

1. Konovalov D.A., Smirnov S.V., Konovalov A.V. Determination of metal strain-hardening curves from conical-indenter impression results. Russian Journal of Nondestructive Testing, 2008, vol. 44, iss. 12, pp. 847-853. DOI: 10.1134/S1061830908120073.

2. Shabanov V.M. Express diagnostics of the health of metals in the structural components of APS by kinetic indentation. Internet journal "Tekhnologii Tekhnosfernov Bezopasnosti", 2013, iss. 3 (49). Available at: http://ipb.mos.ru/ttb. (In Russian).

Bulychev S.I., Alekhin V.P. Ispytanie materialov nepreryvnym vdavlivaniem indentora [Ma-3. terial Testing by Continuous Indentation]. M., Mashinostroenie Publ., 1990, 224 p. (In Russian).

Konovalov D.A., Golubkova I.A., Smirnov S.V. Determining the Strength Properties of 4. Individual Layers of Strained Laminated Composites by Kinetic Indentation. Russian Journal of Nondestructive Testing, 2011, vol. 47, iss. 12, pp. 852–857. DOI: 10.1134/S1061830911120072.

Bakirov M.B., Fadeev A.N., Potapov V.V. Static manual durometer, RF Patent 64778, 5. 2007. (In Russian).

6. Perunov E.N., Vyskrebentsev S.V. A device for spatial location of portable durometers and tools for preparation and visual inspection on a test surface for studying mechanical properties insitu, RF Patent 146273, 2014. (In Russian).

Perunov E.N. Measurement-Computation complexes for nondestructive testing of objects by 7. kinetic indentation. In: Tezisy dokladov 4 rossyyskoy nauchno-tekhnicheskoy konferentsii "Resurs i diagnostika materialov i konstruktsyy [Life and Diagnostics of Materials and Structures: Proceedings of the 4th Russian Scientific and Technical Conference]. Ekaterinburg, IMACH UrO RAN Publ., 2009, pp. 176. (In Russian).

89



Подана в журнал: 19.08.2016 УДК 620.17.051:620.1-1/-9:620.179.1:620.178.15 DOI: 10.17804/2410-9908.2016.4.089-094

ПРИМЕНЕНИЕ УСТРОЙСТВА ПРОСТРАНСТВЕННОГО БАЗИРОВАНИЯ ДЛЯ ЭКСПРЕСС-ДИАГНОСТИКИ ТЕКУЩИХ МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ МЕТАЛЛОКОНСТРУКЦИЙ

С. В. Смирнов, Е. Н. Перунов *, Д. А. Коновалов, С. В. Выскребенцев

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт машиноведения Уральского отделения Российской академии наук, ул. Комсомольская, 34, Екатеринбург, Российская Федерация

*Ответственный автор. Электронная почта: perunovmail@mail.ru; Адрес для переписки: Россия, Екатеринбург, ул. Комсомольская, 34; Телефон: +7 (343) 375–35–87

В работе сделан обзор устройства пространственного базирования портативных твердомеров, инструментов подготовки и визуального контроля на испытуемой поверхности для исследования механических характеристик на объекте. Описана конструкция устройства пространственного базирования.

Показан опыт применения устройства пространственного базирования в составе мобильного автоматизированного измерительно-вычислительного комплекса (ИВК) «Индентор», реализующего прямой метод испытания по твердости – метод кинетического индентирования непосредственно на объектах контроля.

Ключевые слова: экспресс-диагностика, неразрушающий контроль, продление сроков эксплуатации, условный предел текучести, твердость HVh.

1. Введение

В современном мире, когда замена находящихся в эксплуатации конструкций экономически нецелесообразна, а часто и просто невозможна (например, магистральный трубопровод, опоры мостов), одной из актуальных проблем машиностроения, газовой и нефтяной промышленности является продление сроков эксплуатации металлоконструкций. Обоснованное продление сроков их эксплуатации требует знания фактического состояния структуры металла, из которого они изготовлены. Помимо продления срока эксплуатации, не менее остро стоит вопрос плановых периодических поверок металлоконструкций, эксплуатируемых в агрессивных средах: экстремально низкие температуры, повышенный радиационный фон, морской туман и т.п. Решение этих проблем связано с развитием и применением статистических методов и средств исследований состояний и диагностики материалов конструкций [1, 2].

Особенно важны эти методы при исследовании конструкций и объектов в эксплуатации, когда вырезание образца нецелесообразно по экономическим соображениям или вовсе невозможно. Для определения прочностных характеристик широко используются методы локального упруго-пластического деформирования материала посредством вдавливания индентора определенной формы [3, 4].

Существует ряд инструментов для оперативного определения механических свойств материала непосредственно на объектах контроля [2, 5, 6]. Общим недостатком указанных инструментов является отсутствие [6] (или как в работе [2] недостаточные функциональные возможности) устройств базирования на испытуемый объект, позволяющих проводить серию измерений на контрольной поверхности.

Устройство пространственной ориентации [7] позволяет решить эту проблему. Изначально разработанное как один из инструментов в составе мобильного измерительновычислительного комплекса «Индентор» (ИВК «Индентор») [8] устройство пространствен-

Smirnov S. V. et al. / Using a spatial location device for express diagnostics of current mechanical properties of metal structures



ной ориентации стало унифицированным инструментом, позволяющим расширить возможности стандартных инструментов измерения и контроля.

2. Конструкция

Мобильный ИВК «Индентор» состоит из зонда-преобразователя, устройства пространственной ориентации (рис. 1) и автоматизированного рабочего места (АРМ ИВК «Индентор») (рис. 2). Максимальная испытательная нагрузка составляет 250 H с разрешением 0,1 Н. Максимальное фиксируемое перемещение индентора составляет 200 мкм с пределами допускаемой погрешности на участках диапазона измерений ±0,6 %.



Рис. 1. Устройство пространственной ориентации: *1* – с магнитной системой удержания; 2 – зонд-преобразователь



Рис. 2. Автоматизированное рабочее место АРМ ИВК «Индентор» на объекте

Устройство пространственного базирования является универсальным и позволяет обеспечивать базирование портативных твердомеров и их ориентацию на испытуемой поверхности таким образом, что индентор располагается нормально к поверхности измерений, а также обеспечивает возможность проведения серии измерений на одной контрольной поверхности (Рис. 3). Размер поверхности, которую может охватить устройство, составляет 30×6 мм.





Рис. 3. Схема измерений на контрольной поверхности

Устройство пространственной ориентации представляет собой двухкоординатный стол, состоящий из основания, верхней и нижней каретки. Основание оснащено механизмом удержания на испытуемом объекте, представляющим 4 стойки, жестко закрепленные на основании таким образом, что центр прямой, проведенной между центральными осями двух любых не соседних стоек, находится в центре основания и элементами крепления. Конструкцией предусмотрены три вида системы удержания: магнитная, пневматическая и механическая, позволяющие проводить испытания на широком спектре объектов различной формы и размеров.

Каждая из кареток снабжена узлом движения, включающим электродвигатель и винтовую кинематическую пару. Узлы движения обеспечивают перемещение кареток в двух взаимно перпендикулярных направлениях в плоскости, параллельной основанию. Верхняя каретка имеет установочную поверхность, позволяющую крепление, например зонда преобразователя. Конструкция обеспечивает возможность управления как в автоматическом, так и в ручном режимах. Для предотвращения критических перемещений кареток предусмотрены концевые выключатели, обеспечивающие экстренно остановку устройства.

3. Опыт применения

Разработанный ИВК «Индентор» востребован во многих отраслях промышленности – от ВПК до строительства и нефте-газовой отрасли.

С его помощью были исследованы текущие механические свойства одного из ригелей металлического каркаса строящегося здания. Проведена оценка действующих напряжений на исследованных участках (Рис. 4).



Рис. 4. Ригель. Схема расположения исследованных участков

Smirnov S. V. et al. / Using a spatial location device for express diagnostics of current mechanical properties of metal structures

Была проведена оценка текущего значения условного предела текучести хребтовой рамы одной из серии вагонов-цистерн модели 15-147, которые были изготовлены одной партией в 1989 г, законсервированы и не эксплуатировались. Механические свойства материала исследованной хребтовой рамы свидетельствуют об отсутствии изменений в течение срока хранения. В результате обработки диаграмм вдавливания алмазных пирамидальных наконечников, полученных с помощью ИВК «Индентор», по методике [1] было получено значение условного предела текучести $\sigma_{0,2} = 400$ МПа. Справочное значение по ГОСТ 19282–73 $\sigma_{0,2} = 380$ МПа. На основании проведенных исследований хребтовой рамы был сделан вывод об отсутствии деградации прочностных свойств в исследуемой области контроля.

Комплекс использовался для исследования текущих механических свойств элементов конструкции треугольной рамы из сплава ВМД-10. Было определено распределение предела текучески и твердости HVh по методу невосстановленного отпечатка (по ГОСТ 9450-76) в контрольных областях (рис. 5). Средняя величина $\sigma_{0,2}$ по всем контрольным поверхностям составила 157 МПа, что практически совпало со средним значением $\sigma_{0,2}$ = 154 МПа, полученным при растяжении.



Рис. 5. Зависимость значения твердости HVh вдоль одной из контрольных областей

Минимальное значение условного предела текучести $\sigma_{0,2}$ min = 130МПа, максимальное значение $\sigma_{0,2}$ max = 185МПа. Наблюдается значительный разброс в значениях условного предела текучести. Это может быть связано, помимо инструментальных и расчетных погрешностей, с локальной неоднородностью структуры и состава материала и наличием внутренних остаточных напряжений.

Полученные результаты были использованы как исходные данные в конечноэлементном моделировании для прогнозирования срока службы изделия при длительной эксплуатации сверх гарантийного срока.

4. Заключение

Использование устройства пространственного базирования в составе мобильного комплекса ИВК «Индентор» значительно расширило его функциональные возможности:

- увеличение количества кривых нагружения, что позволяет ввести статистическую обработку и тем самым исключить случайную составляющую погрешности из результирующей погрешности;

- сокращение в разы времени снятия серии диаграмм вдавливания.

Smirnov S. V. et al. / Using a spatial location device for express diagnostics of current mechanical properties of metal structures



Значения условного предела текучестии по методу невосстановленного отпечатка (по ГОСТ 9450-76), полученные с использованием мобильного комплекса ИВК «Индентор» хорошо соотносятся со значениями характеристик, полученных при классическом испытании на разрыв. Комплекс доказал свою высокую эффективность при проведении работ по оценке фактических механических свойств металлоконструкций. Расширенные за счет устройства пространственного базирования функциональные возможности делают мобильный ИВК универсальным инструментом при проведении механических испытаний металлоконструкций различных форм и размеров.

Благодарность

Работа выполнена по конкурсному проекту № 15-10-1-22 конкурса УрО РАН

Литература

1. Konovalov D. A., Smirnov S. V., Konovalov A. V. Determination of metal strain-hardening curves from conical-indenter impression results // Russian Journal of Nondestructive Testing. – 2008. – Т. 44, вып. 12. – С. 847–853. – DOI: 10.1134/S1061830908120073.

2. Шабанов В. М. Экспресс-диагностика технического состояния металлов элементов конструкций АЭС методом кинетического индентирования // Интернет-журнал «Технологии техносферной безопасности». – 2013. – Вып. 3 (49). – URL: <u>http://ipb.mos.ru/ttb</u>.

3. Булычев С. И., Алехин В. П. Испытание материалов непрерывным вдавливанием индентора. – М. : Машиностроение, 1990. – 224 с.

4. Konovalov D. A., Golubkova I. A., Smirnov S. V. Determining the Strength Properties of Individual Layers of Strained Laminated Composites by Kinetic Indentation // Russian Journal of Nondestructive Testing. – 2011. – Т. 47, вып. 12. – С. 852–857. – DOI: 10.1134/S1061830911120072.

5. Ручной статический твердомер : патент 64778 Рос. Федерация / Бакиров М. Б., Фадеев А. Н., Потапов В. В., ОАО «Всероссийский научно-исследовательский институт по эксплуатации атомных электростанций» (ОАО «ВНИИАЭС»). – № 2007100372/22 ; заявл. 09.01.2007 ; опубл. 10.07.2007, Бюл. № 19.

6. Устройство пространственного базирования портативных твердомеров, инструментов подготовки и визуального контроля на испытуемой поверхности для исследования механических характеристик на объекте : патент 146273 Рос. Федерация / Перунов Е. Н., Выскребенцев С. В., Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт машиноведения Уральского отделения Российской академии наук. – № 2014105401/28 ; заявл. 13.02.2014 ; опубл. 10.10.2014, Бюл. № 28.

7. Перунов Е. Н. Измерительно-вычислительные комплексы неразрушающего контроля объектов методом кинетического индентирования // IV Российская научно-техническая конференция «Ресурс и диагностика материалов и конструкций», Екатеринбург, 26–28 мая 2009 г. : тезисы докладов. – Екатеринбург : ИМАШ УрО РАН, 2009. – С. 176.