

УДК 620.9:546.11

ВПЛИВ ОБ'ЄМНОЇ КОНЦЕНТРАЦІЇ ВОДНЮ В МЕТАЛІ НА ОСОБЛИВОСТІ ДЕФОРМУВАННЯ НИЗЬКОЛЕГОВАНОЇ ТРУБОПРОВІДНОЇ СТАЛІ

І. М. ДМИТРАХ, Р. Л. ЛЕЩАК, А. М. СИРОТЮК, О. Л. ЛУТИЦЬКИЙ

Фізико-механічний інститут ім. Г. В. Карпенка НАН України, Львів

Встановлено особливості деформування низьколегованої трубопровідної сталі у водневовмісному середовищі залежно від об'ємної концентрації водню в металі. Виявлено деяке характеристичне її значення, коли змінюється механізм впливу водню на деформування сталі: нижче цього значення матеріал пластифікується, а вище – окрихчується. Значення C_H^* можна розглядати як важливий інженерний параметр для оцінювання міцності та руйнування матеріалів і елементів конструкцій у водневовмісних середовищах, а також для опрацювання технологій водневої обробки конструкційних матеріалів, щоб оптимізувати їх службові характеристики.

Ключові слова: *сталь для трубопроводів; водневовмісні середовища; наводнюваність металу; абсорбція водню; концентрація водню; статичне навантаження; механічні характеристики.*

На сьогодні в літературі нагромаджено багато інформації про вплив водню на механічні властивості конструкційних сталей і сплавів [1, 2], яка доволі часто суперечлива. Наприклад, в одних дослідженнях спостерігали зміцнювальний ефект водню на матеріал, що супроводжувався підвищенням його границі текучості [3], а в інших, навпаки, вона знижувалась під дією водневого середовища [4]. Така ситуація, найімовірніше, пов'язана зі складністю чи неможливістю урахувати усі існуючі чинники (розміри зразків, умови їх наводнювання, контроль концентрації водню в матеріалі, специфіка прикладених навантажень тощо), які впливають на досліджувані явища.

Слід також зауважити, що більшість досліджень мають суттєвий недолік – дійсне значення концентрації водню в металі було невідоме, а ступінь наводнюваності матеріалу враховували опосередковано. Виконані нами випробування, результати яких наведено нижче, усувають цей недолік. Тут зразки деформували за відомого значення об'ємної концентрації водню в металі, а зміну механічних характеристик матеріалу визначали як функцію його концентрації.

Методика досліджень. Зразки для випроб. Вивчали сталь 20, яку використовують для виготовлення трубопровідних систем. Номінальний хімічний склад та стандартні механічні характеристики її такі: 0,17...0,24 mass% C; 0,17...0,37 Si; 0,35...0,65 Mn; 0,04 S; решта – Fe; $\sigma_U = 440...540$ МПа; $\sigma_Y = 260$ МПа; $\delta = 26\%$; HB = 156. Зразки вирізали із труб трубопроводів другого контуру енергоблоків ВВЕР АЕС у стані постачання. Для визначення зміни механічних характеристик сталі після поверхневого електрохімічного наводнювання використовували (рис. 1) традиційні зразки для випробувань за одновісного розтягу згідно з чинним в Україні стандартом [5].

Контактна особа: І. М. ДМИТРАХ, e-mail: dmtr@ipm.lviv.ua

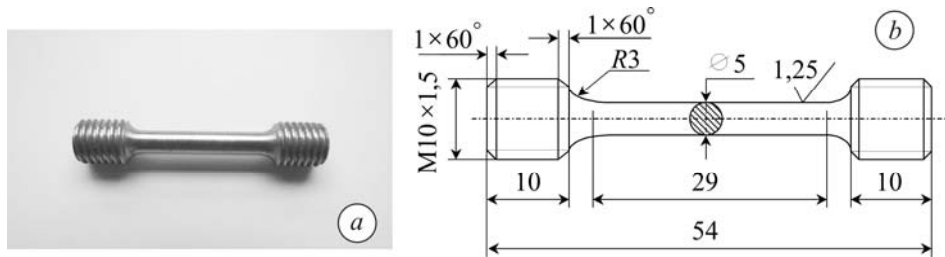


Рис. 1. Загальний вигляд (а) та розміри (b) досліджуваних зразків.

Fig. 1. General view (a) and dimensions (b) of the tested specimens.

Наводнювання зразків. Слід зауважити, що у більшості сучасних публікацій [6–11] обговорено результати досліджень катодного наводнювання сталі за дуже високих поляризаційних струмів. Такий процес не відповідає наводнюванню конструкційних сталей у реальних умовах експлуатації, де фактично існує вільно кородівна система. На цю обставину звернено увагу в праці [12].

Враховуючи цей факт, а також те, що досягти стабільних (усталених) умов наводнювання за потенціалу корозії важко, застосували таку процедуру [13]. Зразки наводнювали за деякого сталого потенціалу поляризації $E_{cath} = \text{const}$, який дещо негативніший, ніж потенціал вільної корозії для цієї сталі. Досліджували у спеціальному водному розчині NS4 (0,483 NaHCO₃ g/l; 0,120 KCl; 0,137 CaCl₂; 0,131 MgCl₂·H₂O) [13], що імітує підземні води в умовах нейтральних ґрунтів (рН 6,7). Для сталі 20 у цьому розчині $E_{cath} = -800$ mV (SCE) і $E_{corr} = -600$ mV (SCE). Тут SCE – насичений каломельний електрод. Наводнювання контролювали, реєструючи в часі катодний поляризаційний струм $I_{cath}(\tau)$ (рис. 2a). Загальну кількість утвореного на поверхні водню оцінювали за співвідношенням

$$Q_H^{ev} = \int_0^{\tau_{exp}} I_{cath}(\tau) d\tau, \text{ якщо } E_{cath} = \text{const}. \quad (1)$$

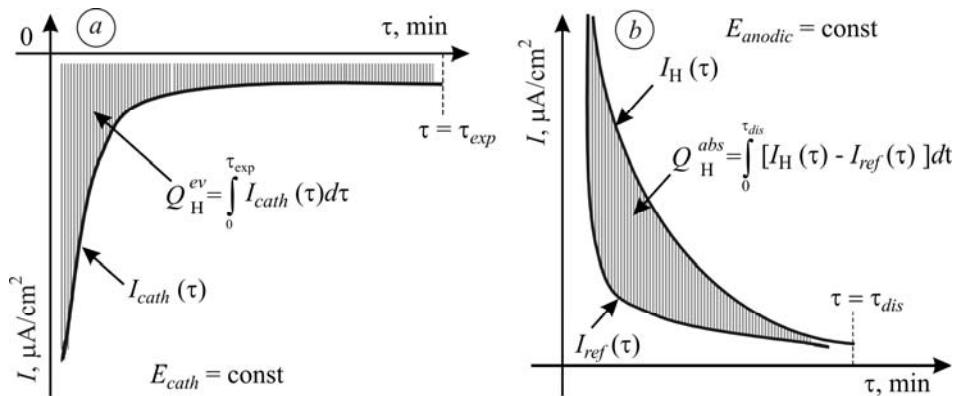


Рис. 2. Схема визначення загальної кількості утвореного на поверхні зразка водню за катодної поляризації (а) та абсорбованого металом (b).

Fig. 2. Scheme of determination of total hydrogen quantity that evolved on the specimen surface under cathodic polarisation (a) and that absorbed by the metal (b).

Електрохімічний процес утворення водню на поверхні сталі в деаерованому розчині з рН, близьким до нейтрального, реалізується через реакцію електрохімічного розкладу молекули води [10]. Концентрацію водню в металі визначали за модифікованим методом [13], що використовували у праці [14]. Він ґрунтується

на впливі водню на реакцію окиснення сталі в умовах анодної поляризації. При цьому застосовували стандартну триелектродну електрохімічну комірку.

Окиснювали наводнений метал в 0,2 М розчині NaOH (рН 12,4) за анодної поляризації $E_{anodic} = +160$ mV (SCE) упродовж визначеного проміжку часу τ_{dis} (рис. 2b). Загальну кількість абсорбованого металом водню обчислювали так:

$$Q_H^{abs} = \int_0^{\tau_{dis}} [I_H(\tau) - I_{ref}(\tau)] d\tau, \text{ якщо } E_{anodic} = \text{const}. \quad (2)$$

Тут $I_H(\tau)$, $I_{ref}(\tau)$ – функції анодного поляризаційного струму наводненого і ненаводненого зразків.

Концентрацію водню в металі розраховували за формулою [13]

$$C_H = \frac{Q_H^{abs}}{zFv}, \quad (3)$$

де $z = 1$ – кількість електронів, задіяних в електрохімічній реакції; $F = 9,65 \cdot 10^4$ C/mol – стала Фарадея; v – ефективний об'єм наводненого металу [cm^3]. У цьому випадку концентрація водню C_H матиме розмірність [mol/cm^3].

Устаткування та апаратура для електрохімічного визначення концентрації водню. У відділі фізичних основ руйнування та міцності матеріалів ФМІ НАН України модифіковано та налагоджено комплекс устаткування для електрохімічних досліджень особливостей наводнювання матеріалів та визначення його об'ємної концентрації в металі трубопроводів, який базується на динамічній електрохімічній лабораторії VoltaLab40 [15] виробництва Radiometer Analytical SAS (Франція) (рис. 3).

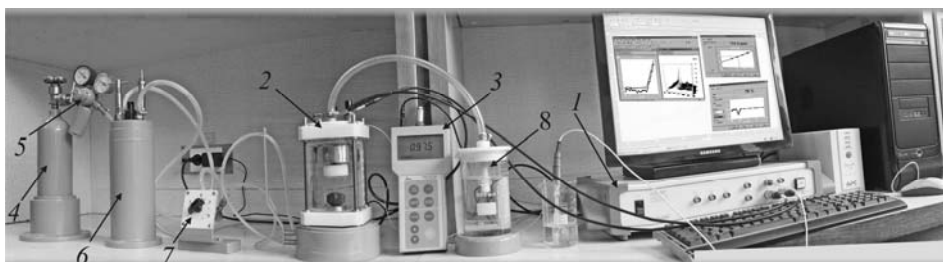


Рис. 3. Загальний вигляд лабораторного комплексу для електрохімічних досліджень особливостей наводнювання трубопровідних сталей та визначення об'ємної концентрації водню у металі: 1 – динамічна електрохімічна лабораторія VoltaLab40; 2 – універсальна електрохімічна комірка; 3 – киснемір; 4 – газовий балон високого тиску; 5 – понижувальний газовий редуктор; 6 – газовий балон низького тиску; 7 – регулювальний вентиль; 8 – гідрозатвор.

Fig. 3. General view of the developed laboratory facility for hydrogen charging of pipeline steel specimens and determination of hydrogen concentration in metal : 1 – dynamic electrochemical laboratory VoltaLab40; 2 – electrochemical cell; 3 – oxygen meter; 4 – high pressure gas cylinder (argon); 5 – gas pressure regulator; 6 – low pressure gas cylinder (argon); 7 – argon-admission valve; 8 – water-lock.

Процедура випробувань. Наводнювали зразки, враховуючи результати праці [13], де залежність “концентрація водню C_H –час наводнювання τ ” описали так:

$$C_H = A \cdot \tau^m \text{ [mol}/\text{cm}^3], \quad (4)$$

тут A та m – константи системи “матеріал–середовище”. Для системи “сталь 20–розчин NS4” $A = 0,28 \cdot 10^{-6}$; $m = 0,65$.

Зразки, наводнені до заданого рівня концентрації C_H , піддавали одновісному розтягу до руйнування. Під час деформування зразків в автоматичному режимі за

допомогою персонального комп'ютера реєстрували залежності “прикладене навантаження–видовження зразка”. Зауважимо, що використаний комплекс устаткування [16] дає можливість фіксувати звуження поперечного перерізу зразка на будь-якій стадії деформування.

Результати та їх обговорення. За кривими “прикладене навантаження–видовження зразка” побудували залежності “напруження σ –деформація ε ” для різних значень об’ємної концентрації водню C_H у металі. Слід зауважити, що розраховуючи напруження σ , брали до уваги істинні значення площі поперечного перерізу деформованого зразка. На цій підставі визначали істинні значення границь текучості σ_Y та міцності σ_U , а також руйнівного напруження σ_f для сталі за різних значень C_H (табл. 1).

Таблиця 1. Істинні значення площ поперечного перерізу, границь текучості σ_Y та міцності σ_U , а також руйнівного напруження σ_f для зразків зі сталі 20 на різних стадіях деформування за різної об’ємної концентрації водню C_H

C_H , mol/cm ³	S_{σ_Y}	S_{σ_U}	S_{σ_f}	σ_Y	σ_U	σ_f
	mm ²			MPa		
0	19,60	16,48	7,67	271	590	932
$0,57 \cdot 10^{-6}$	19,44	16,10	7,34	261	585	939
$1,77 \cdot 10^{-6}$	19,63	16,07	7,11	230	589	960
$2,09 \cdot 10^{-6}$	19,54	16,20	7,04	294	581	969
$2,93 \cdot 10^{-6}$	19,63	16,43	7,33	307	575	919
$5,40 \cdot 10^{-6}$	19,58	16,65	7,28	291	570	937

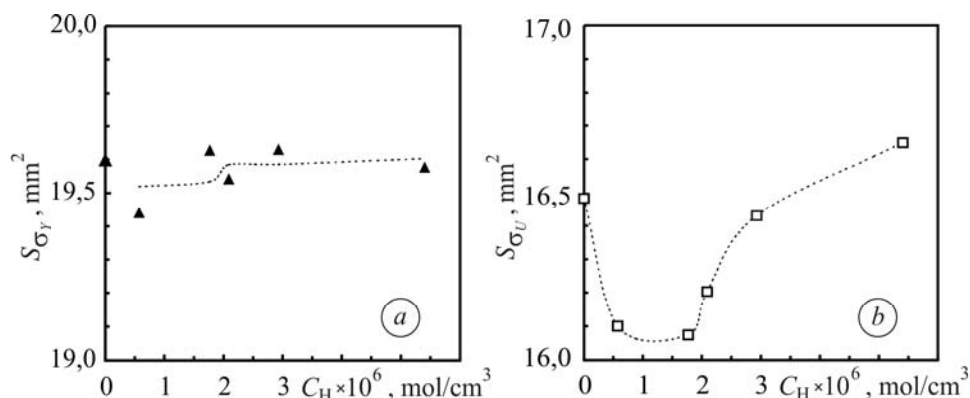


Рис. 4. Істинні значення площі поперечного перерізу зразків на різних стадіях деформування залежно від об’ємної концентрації водню C_H у металі:

$a - \sigma = \sigma_Y$; $b - \sigma = \sigma_U$; $c - \sigma = \sigma_f$.

Fig. 4. Dependences of real values of cross section area of specimens on the hydrogen concentrations C_H in material at different stages of loading: $a - \sigma = \sigma_Y$;

$b - \sigma = \sigma_U$; $c - \sigma = \sigma_f$.

Закономірності зміни поперечного перерізу зразків із різною об'ємною концентрацією водню C_H у металі (рис. 4) мають спільну тенденцію на всіх стадіях деформування, тобто при $\sigma = \sigma_Y$, $\sigma = \sigma_U$ та $\sigma = \sigma_f$. Спочатку, зі зростанням вмісту водню, інтенсивно зменшується площа поперечного перерізу, аж до $C_H \cong 2 \cdot 10^{-6} \text{ mol/cm}^3$. Це свідчить, що тут деформування зразків супроводжується підвищеними пластичними деформаціями. За подальшого його зростання збільшуються істинні значення S_{σ_Y} , S_{σ_U} та S_{σ_f} (рис. 4), що вказує про деформування зразків за менших пластичних деформацій.

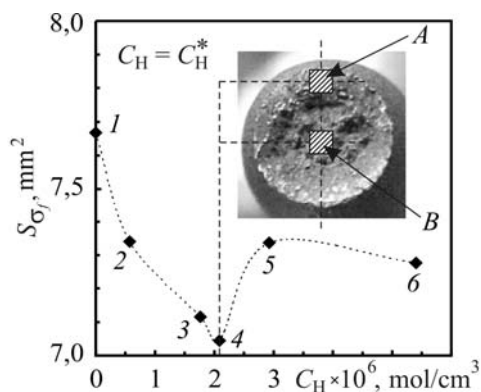
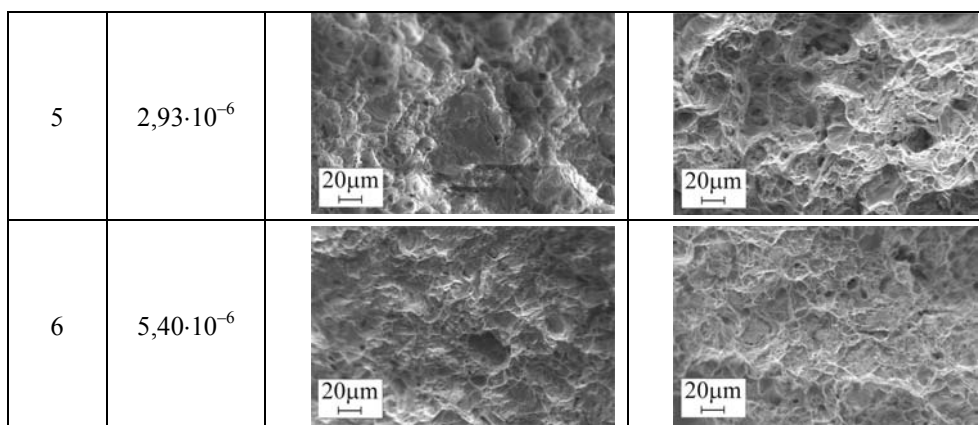


Рис. 5. Схема дослідження поверхні руйнування зразків ($\sigma = \sigma_f$) залежно від об'ємної концентрації водню C_H у металі (точки 1–6 відповідають концентрації C_H у табл. 2).

Fig. 5. Scheme of fracture surface study of specimens ($\sigma = \sigma_f$) depending on hydrogen concentrations C_H in the metal bulk (points 1–6 correspond to the concentrations C_H in Table 2).

Таблиця 2. Особливості поверхні руйнування сталі 20 ($\sigma = \sigma_f$) залежно від об'ємної концентрації водню C_H у металі ($\times 1000$)

№ за/п	$C_H, \text{ mol/cm}^3$	A	B
1	0		
2	$0,57 \cdot 10^{-6}$		
3	$1,77 \cdot 10^{-6}$		
4	$2,09 \cdot 10^{-6}$		



Після випробувань зразків на розрив за схемою, наведеною на рис. 5, фрактально досліджували поверхні їх руйнування за допомогою сканівного електронного мікроскопа. Порівняльною оцінкою виявили такі особливості цього процесу для сталі 20 залежно від об'ємної концентрації водню C_H у металі (табл. 2).

Поверхня ненаводненого зразка ($C_H = 0$) має ознаки мішаного руйнування. Тут поряд із "ямковим" рельєфом, що свідчить про типовий в'язкий механізм руйнування матеріалу, присутній і характерний для квазівідколу, що вказує на крихке руйнування. Зі зростанням концентрації водню в матеріалі збільшується густина ямок на поверхні руйнування і одночасно зникають елементи квазівідколу, що свідчить про посилення інтенсивності пластичних деформацій, які супроводжують цей процес. Така картина спостерігається аж до значення $C_H = 2,09 \cdot 10^{-6} \text{ mol/cm}^3$. З подальшим зростанням концентрації водню на поверхнях руйнування з'являються елементи рельєфу квазівідколу, тобто механізм руйнування сталі поступово знову стає мішаним.

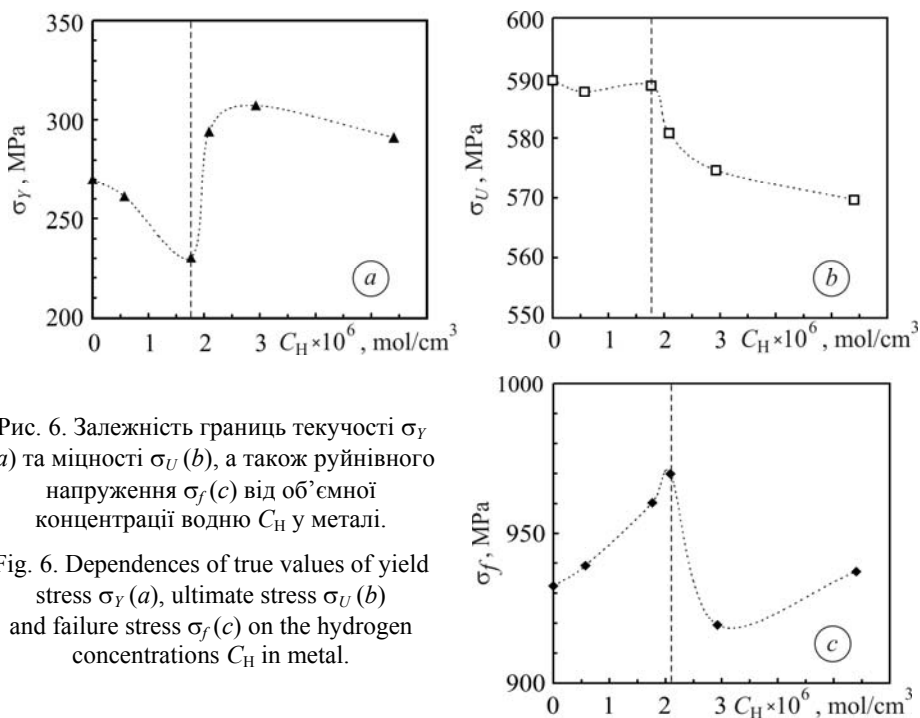


Рис. 6. Залежність границь текучості σ_Y (a) та міцності σ_U (b), а також руйнівного напруження σ_f (c) від об'ємної концентрації водню C_H у металі.

Fig. 6. Dependences of true values of yield stress σ_Y (a), ultimate stress σ_U (b) and failure stress σ_f (c) on the hydrogen concentrations C_H in metal.

Одержані результати дають підставу стверджувати таке. Для низьколегованих трубопровідних сталей існує деяке характеристичне значення концентрації

водню $C_H = C_H^*$ у металі, коли змінюється механізм його впливу на деформування та руйнування (рис. 5; табл. 2). За істинними значеннями площ поперечного перерізу зразків на різних стадіях їх деформування розраховували відповідні істинні значення границь текучості σ_T та міцності σ_U , а також руйнівного напруження σ_f та будували відповідні залежності цих параметрів від величини C_H (рис. 6). Ці залежності підтверджують зроблені вище висновки: якщо $C_H \leq C_H^*$, водень спричиняє пластифікацію матеріалу, а коли $C_H \geq C_H^*$ – його окрихчення.

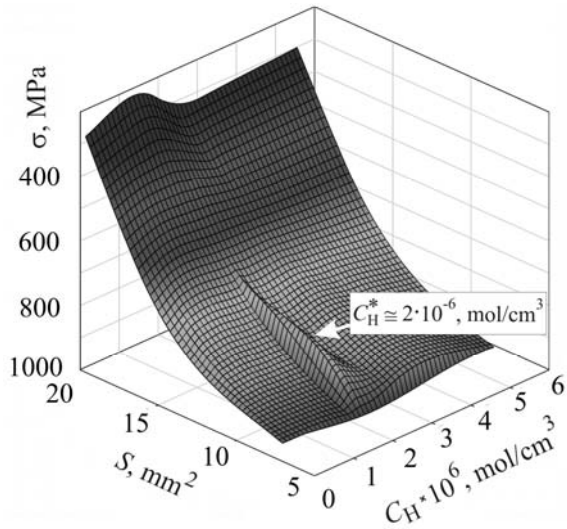


Рис. 7. Вплив об'ємної концентрації водню C_H у сталі 20 на її деформування (узагальнена діаграма).

Fig. 7. Hydrogen concentration C_H effect in steel 20 on its deformation (generalised diagram).

Узагальнення результатів досліджень впливу об'ємної концентрації водню C_H у металі на деформування сталі 20 можна подати у вигляді 3D-діаграми (рис. 7), на якій чітко зафіксовано специфічну область при $C_H = C_H^*$, що відображає зміну механізму впливу водню на деформування сталі.

Слід зазначити, що для сталі 20 значення C_H^* достатньо низьке і знаходиться в межах $(1,77...2,09) \cdot 10^{-6} \text{ mol/cm}^3$, тобто малі об'ємні концентрації водню в металі призводять до полегшення його пластичного деформування. Цей факт необхідно взяти до уваги у подальших дослідженнях, оскільки параметр C_H^* може мати важливе значення під час вирішення актуальних проблем водневого матеріалознавства та міцності елементів конструкцій за дії водневовмісних середовищ.

ВИСНОВКИ

Встановлено особливості деформування низьколегованих трубопровідних сталей у водневовмісних середовищах залежно від об'ємної концентрації водню C_H у металі. Зафіксовано деяке характеристичне її значення C_H^* , за якого змінюється механізм впливу водню на деформування сталі: при $C_H \leq C_H^*$ водень спричиняє пластифікацію матеріалу, а при $C_H \geq C_H^*$ – його окрихчення. Для сталі 20 значення C_H^* достатньо низьке $((1,77...2,09) \cdot 10^{-6} \text{ mol/cm}^3)$. Отже, малі об'ємні концентрації водню в металі полегшують його пластичне деформування. Значення C_H^* можна розглядати як важливий інженерний параметр для оцінювання міцності та руйнування матеріалів та елементів конструкцій у водневовмісних середовищах, а також під час опрацювання технологій водневої обробки конструкційних матеріалів, щоб оптимізувати їх службові характеристики.

РЕЗЮМЕ. Установлены особенности деформирования низколегированной трубопроводной стали в водородсодержащей среде в зависимости от объемной концентрации водорода в металле. Выявлено некоторое характеристическое значение этой концентра-

ции, когда изменяется механизм влияния водорода на деформирование стали: ниже этого значения водород способствует пластификации материала, а выше – его охрупчиванию. Концентрацию C_H^* можно рассматривать как важный инженерный параметр для оценивания прочности и разрушения материалов и элементов конструкций в водородсодержащих средах, а также при создании технологии водородной обработки конструкционных материалов с целью оптимизации их служебных свойств.

SUMMARY. The peculiarities of strain behavior of pipeline steel depending on hydrogen concentration in the metal bulk were studied. The existence of some characteristic value of hydrogen concentration was revealed at which the mechanism of hydrogen influence changes, namely: below this value the enhanced plasticity (decreasing of the yield stress value) takes places and above – the hydrogen embrittlement occurs. The value C_H^* can be considered as an important engineering parameter for strength and fracture assessment of materials and structural components in hydrogenous environments and also when creating the technology of hydrogen treatment of materials with the aim of improvement of their service properties.

1. *Effects of hydrogen on materials* / Eds.: B. Somerday, P. Sofronis, R. Jones // Proc. of the 2008 Int. Hydrogen Conf. – Ohio (USA): ASM International, Materials Park, 2009. – 766 p.
2. *Hanneken J. W.* Hydrogen in metals and other materials: a comprehensive reference to books, bibliographies, workshops and conferences // Int. J. of Hydrogen Energy. – 1999. – **24**, № 10. – P. 1005–1026.
3. *Effect of the hydrogen outgassing time on the hardness of austenitic stainless steels welds* / W. Godoi, N. K. Kuromoto, A. S. Guimarães et al. // Mat. Sci. and Engng.: A. – 2003. – **354**, № 1–2. – P. 251–256.
4. *Gavriljuk V. G., Shivanjuk V. N., and Foct J.* Diagnostic experimental results on the hydrogen embrittlement of austenitic steels // Acta Mat. – 2003. – **51**, № 5. – P. 1293–1305.
5. *ГОСТ 1497–84.* Методы испытаний на растяжение. – М.: Изд-во стандартов, 1985. – 22 с.
6. *Meng G. Z., Zhang C., and Cheng Y. F.* Effects of corrosion product deposit on the subsequent cathodic and anodic reactions of X-70 steel in near-neutral pH solution // Corr. Sci. – 2008. – **50**, № 11. – P. 3116–3122.
7. *Niu L. and Cheng Y. F.* Corrosion behavior of X-70 pipe steel in near-neutral pH solution // Appl. Surface Sci. – 2007. – **253**, № 21. – P. 8626–8631.
8. *Effects of dissolved hydrogen and elastic and plastic deformation on active dissolution of pipeline steel in anaerobic groundwater of near-neutral pH* / B. T. Lu, J. L. Luo, P. R. Norton et al. // Acta Mat. – 2009. – **57**, № 1. – P. 41–49.
9. *Cheng Y. F. and Niu L.* Mechanism for hydrogen evolution reaction on pipeline steel in near-neutral pH solution // Electrochemistry Communications. – 2007. – **9**, № 4. – P. 558–562.
10. *Cheng Y. F.* Fundamentals of hydrogen evolution reaction and its implications on near-neutral pH stress corrosion cracking of pipelines // Electrochimica Acta. – 2007. – **52**, № 7. – P. 2661–2667.
11. *Shipilov S. A. and May I. L.* Structural integrity of aging buried pipelines having cathodic protection // Engng. Failure Analysis. – 2006. – **13**, № 7. – P. 1159–1176.
12. *Hydrogen entry into pipeline steel under freely corroding conditions in two corroding media* / S. Dey, A. K. Mandhyan, S. K. Sondhi et al. // Corr. Sci. – 2006. – **48**, № 9. – P. 2676–2688.
13. *Sensitivity of pipelines with steel API X52 to hydrogen embrittlement* / J. Capelle, J. Gilgert, I. Dmytrakh et al. // Int. J. of Hydrogen Energy. – 2008. – **33**, № 24. – P. 7630–7641.
14. *Yan M. and Weng Y.* Study on hydrogen absorption of pipeline steel under cathodic charging // Corr. Sci. – 2006. – **48**, № 2. – P. 432–444.
15. *VoltaLab 40 (PGZ301 & VoltaMaster 4).* Dynamic Electrochemical Laboratory. Instruction. – Radiometer Analytical, 2009. – 126 p.
16. *Андрейків О. Є., Штаюра С. Т.* Експериментальна механіка матеріалів: Навч. пос. // Силкові фактори. Ізотропні матеріали (Лаб. практикум). Ч. 1. – Львів: ЛНУ ім. Івана Франка, 2004. – 272 с.

Одержано 17.02.2014