

УДК 620.191.33

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНЕ ТА АНАЛІТИЧНЕ ОЦІНЮВАННЯ НАВОДНЮВАННЯ ТРУБНИХ СТАЛЕЙ

А. М. СИРОТЮК, Р. Л. ЛЕЩАК, М. І. ДОРОШ

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

Встановлено емпіричні залежності, які описують зростання середньої об'ємної концентрації водню у трубних сталях 20 та 16ГС залежно від часу їх експозиції в умовах електрохімічного наводнювання. Запропоновано та апробовано розрахункову формулу для прогнозування наводнювання трубних сталей, яку одержано на підставі математичного моделювання цього процесу.

Ключові слова: трубопровідні конструкції, низьколеговані сталі, водневовмісні середовища, статичні та циклічні навантаження, наводнюваність металу і концентрація водню, водневе окрихчення.

Відомо, що трубопроводи для транспортування водневовмісних середовищ розглядають як об'єкти підвищеної відповідальності і важливості в індустріальній та соціальній інфраструктурі [1]. З технічної точки зору вони є тривимірними конструкціями, які складаються з прямолінійних ділянок, патрубків, згинів, різнорідних зварних з'єднань тощо. Крім того, умови їх експлуатації є досить жорсткими, оскільки на них впливають такі чинники, як внутрішній тиск та циклічні навантаження (вібрації), дія яких підсилюється внутрішнім та зовнішнім середовищами [2]. Потенційний синергізм цих чинників підвищує ризик виникнення непередбачуваних пошкоджень та руйнувань впродовж їх тривалої експлуатації [3, 4], що може спричинити аварійні ситуації з непередбачуваними техніко-економічними та соціальними наслідками.

Тому проблеми, які стосуються безпеки, надійності та цілісності трубопровідних мереж, які містять водневовмісні продукти є актуальними та важливими. Перш за все існує ймовірність так званого водневого окрихчення металу трубопроводів – впливу транспортованого водневовмісного середовища на механічні властивості матеріалу (рис. 1).

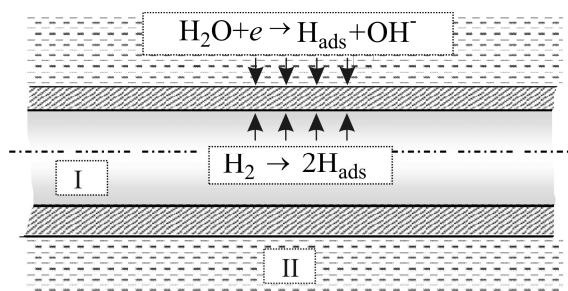


Рис. 1. Схема можливих шляхів впливу водню на метал трубопроводу:
I – водневовмісне середовище; II – ґрунтове водне середовище.

Fig. 1. Possible ways scheme of hydrogen effect on pipeline metal:
I – hydrogen containing environment; II – ground water environment.

Окрім цього, специфічна довготривала експлуатація трубопроводів сприяє наводнюванню сталей [5, 6]. Умови зовнішнього середовища спричиняють вільну корозію, де водень утворюється на поверхні металу як катодна складова відповідних електрохімічних реакцій (рис. 1). Це доведено декількома спеціальними дослідженнями (див. наприклад [7]). Також у експлуатаційних умовах під час застосування катодного протикорозійного захисту можливе наводнювання трубопровідних сталей [8]. Це може призвести до аварійних ситуацій на підземних трубопроводах, які експлуатуються тривалий період.

У зв'язку з цим актуально та необхідно цілеспрямовано дослідити схильність до наводнювання перспективних трубних сталей та розробити критерії оцінювання їх міцності та руйнування з огляду на існуючу перспективу створення трубопровідних систем для транспортування водню та водневовмісних середовищ у майбутній водневій енергетичній інфраструктурі.

Матеріали та зразки для досліджень. Вивчали сталь 20 з такими номінальним хімічним складом (mass%) та стандартними механічними характеристиками: 0,17...0,24 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; $\delta = 26\%$; $HB = 156$, а також сталь 16ГС (mass%): 0,12...0,18 mass% C; 0,17...0,37 Si; 2,0...2,4 Mn; 0,04 S; решта – Fe; $\sigma_U = 530...630$ МПа; $\sigma_Y = 310$ МПа; $\delta = 23\%$; $HB = 207$. Структурні особливості цих сталей проілюстровано на рис. 2.

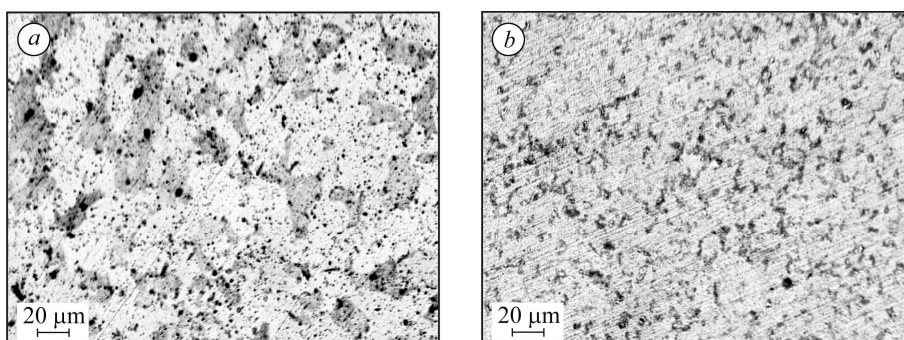


Рис. 2. Структура сталей 20 (a) та 16ГС (b). $\times 1000$.

Fig. 2. Structure of 20 steels (a) and 16GS steels (b). $\times 1000$.

Матеріалом для виготовлення зразків слугував метал, вирізаний з реальних труб: сталь 20 із трубопроводів другого контуру енергоблоків ВВЕР АЕС у стані постачання, а сталь 16ГС – із живильних трубопроводів енергоблоків закритичного тиску ТЕС після двадцяти років експлуатації.

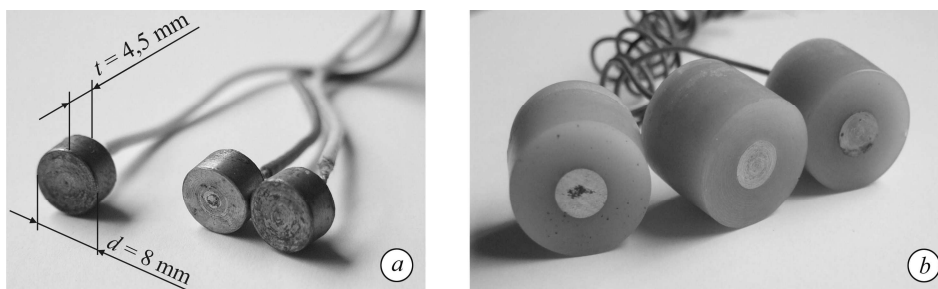


Рис. 3. Зразки для дослідження поверхневого електрохімічного наводнювання трубних сталей з припаяними провідниками (a); у корпусі з пластмаси Latacryn-S (b).

Fig. 3. General view of specimens for surface electrochemical hydrogenation study of pipeline steels: with soldered conductors (a); in Latacryn-S plastic case (b).

Досліджували поверхневе електрохімічне наводнювання сталей на спеціально підготовлених циліндричних зразках діаметром 8 mm і товщиною 4,5 mm (рис. 3).

Експериментальне оцінювання наводнювання трубних сталей. Методика електрохімічного наводнювання зразків мала певні особливості, оскільки в реальних умовах експлуатації трубопроводів фактично існує вільно кородуюча система [7]. Враховуючи це, а також те, що досягти стабільних (усталених) умов наводнювання за потенціалу корозії важко, використали таку процедуру. Зразки наводнювали за деякого постійного потенціалу поляризації $E_{\text{cath}} = \text{const}$, який є на 200 mV негативніший, ніж потенціал вільної корозії E_{corr} для даної сталі.

Наводнювання контролювали шляхом реєстрації в часі катодного поляризаційного струму і загальну кількість утвореного водню на поверхні зразка оцінювали за співвідношенням

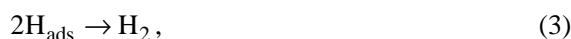
$$Q_{\text{H}}^{\text{ev}} = \int_0^{\tau_{\text{exp}}} I_{\text{cath}}(\tau) d\tau \quad \text{при } E_{\text{cath}} = \text{const} . \quad (1)$$

Досліджували у спеціальному водному розчині NS4 [6, 8], який імітує підземні води в умовах нейтральних ґрунтів (pH 6,7). Хімічний склад цього середовища такий (g/l): 0,483 NaHCO₃; 0,120 KCl; 0,137 CaCl₂; 0,131 MgCl₂·H₂O.

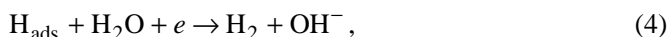
Електрохімічне утворення водню на поверхні сталі в деаерованому розчині з pH близьким до нейтрального реалізується через реакцію електрохімічного розкладу молекули води [9]:



Адсорбовані атоми водню послідовно рекомбінують у молекули водню H₂ шляхом хімічної реакції:



або електрохімічної:



чи можуть абсорбуватись сталлю:



Концентрація абсорбованих атомів водню за катодної поляризації залежить від механізмів рекомбінації атомів водню. Коли домінує хімічна реакція (3), то прикладення катодної поляризації спричиняє зростання інтенсивності утворення водню, збільшуючи цим кількість водню, що проник у сталь. Концентрація абсорбованих атомів водню зростатиме з підвищенням потенціалу катодної поляризації. Коли домінує електрохімічна реакція (4), катодна поляризація спричиняє утворення атомів водню через реакцію (2) і одночасне збільшення кількості рекомбінованих атомів водню, згідно з реакцією (4). Отже, катодна поляризація спричиняє генерування атомів водню, а також їх рекомбінацію.

Концентрацію водню в металі визначали за модифікованим [6, 8] методом запропонованим раніше [10] на основі впливу водню на реакцію окиснення сталі в умовах анодної поляризації. При цьому використали стандартну трьохелектродну електрохімічну комірку.

Окиснювали наводнений метал в 0,2 M розчині NaOH (pH 12,4) за анодної поляризації $E_{\text{anodic}} = 168 \text{ mV}$ (SCE – насичений каломельний електрод) впродовж визначеного проміжку часу τ_{dis} . Загальну кількість абсорбованого металом водню визначали так:

$$Q_{\text{H}}^{\text{abs}} = \int_0^{\tau_{\text{dis}}} [I_{\text{H}}(\tau) - I_{\text{ref}}(\tau)] d\tau \quad \text{при } E_{\text{anodic}} = \text{const} . \quad (6)$$

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

Концентрацію водню в металі розраховували за формулою

$$C_H = \frac{Q_H^{abs}}{zFv} . \quad (7)$$

Тут $z = 1$ – кількість електронів, які беруть участь у 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/cm³].

У результаті комплексу експериментальних досліджень встановили, що зростання концентрації водню у металі залежно від часу експозиції зразків в умовах наводнювання можна описати степеневою залежністю

$$C_H = A \cdot 10^{-6} \cdot \tau^m \text{ [mol/cm}^3\text{]} , \quad (8)$$

де A і m – константи системи матеріал–середовище (див. таблицю).

Вплив концентрації водню на константи залежності (8) для сталей 20 і 16ГС

Марка сталі	A	m
Сталь 20	0,280	0,65
Сталь 16ГС	0,390	0,87

Одержані результати можна розглядати як базові під час розроблення критеріїв оцінювання міцності та довговічності трубних сталей в умовах тривалої експлуатації у водневомісних середовищах, а також за встановлення процедури технічної діагностики відповідних елементів трубопроводів.

Аналітичне оцінювання наводнювання трубних сталей. Моделювання наводнювання металу та прогнозування на цій основі середньої об'ємної концентрації водню у ньому C_H залежно від часу дії водневомісного середовища має принципово важливе значення для оцінювання ризику можливого руйнування та безпеки відповідальних компонентів водневої транспортної інфраструктури.

На основі моделювання напружено-деформованого стану системи метал–водень побудовані та обґрунтовані [11, 12] базові рівняння, які дають можливість знаходити розподіл водню в матеріалі, а також оцінювати додаткові напруження у ньому, обумовлені воднем. Зокрема, тут запропонована розрахункова формула для опису наводнення впродовж часу t циліндричного металевого зразка радіуса r_1 для випадку, коли на його поверхні є стала концентрація водню C_0 :

$$C_H(t, r) = C_0 - 2C_0 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{J_0\left(\beta_n \frac{r}{r_1}\right)}{\beta_n J_1(\beta_n)} e^{-\frac{D\beta_n^2 t}{r_1^2}} ; \quad (9)$$

де $J_0\left(\beta_n \frac{r}{r_1}\right)$ та $J_1(\beta_n)$ – функції Бесселя нульового та першого порядку; β_m – корені рівняння $J_0(\beta)$; D – коефіцієнт дифузії водню в метал.

Залежність (9) дає змогу оцінити концентрацію водню $C_H(t, r)$ у будь-якій точці циліндра з координатою r впродовж часу наводнювання t . З її допомогою визначили розподіл концентрації водню у циліндричних зразках радіусом $r_1 = 2,5$ mm із досліджуваних трубних сталей (рис. 4). Результати розрахунків такі. Сталь 20: $C_0 = 4 \cdot 10^{-6}$ mol/cm³, $D = 2 \cdot 10^{-11}$ m²/s; сталь 16ГС: $C_0 = 20 \cdot 10^{-6}$ mol/cm³, $D = 5 \cdot 10^{-12}$ m²/s. Одержані результати вказують на те, що наводнення циліндричного зразка зі сталі 20 (рис. 4a) є інтенсивніше порівняно зі сталлю 16ГС (рис. 4b).

Також порівняли експериментальні та розрахункові результати визначення середньої об'ємної концентрації водню у циліндричних зразках зі сталей 20 та 16ГС під час їх наводнення. Для цього здійснили об'ємне усереднення розрахункового градієнтного розподілу концентрації водню у циліндричному зразку на підставі співвідношення

$$\tilde{C}_H^p = \frac{2}{r_1^2} \int_0^{r_1} C_H(t, r) r dr \quad [\text{mol/cm}^3], \quad (10)$$

де функцію $C_H(t, r)$ визначають залежністю (9).

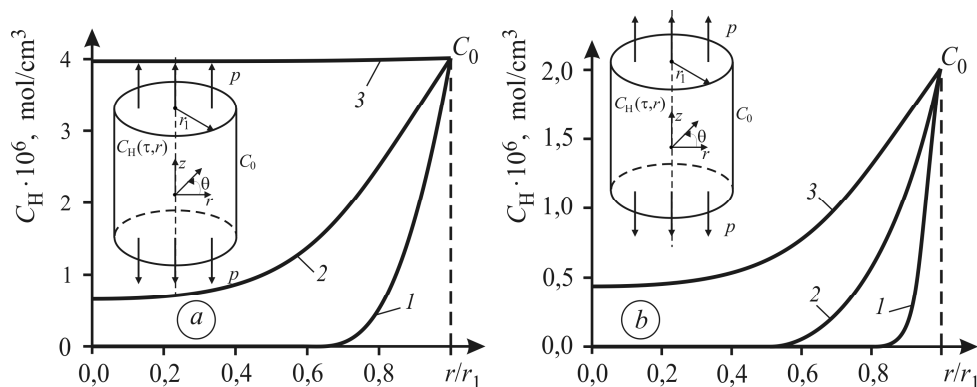


Рис. 4. Розподіл концентрації водню у циліндричному зразку зі сталей 20 (а) та 16ГС (б) за наводнення: 1 – 1 h; 2 – 10; 3 – 100 h.

Fig. 4. Distribution of hydrogen concentration in cylindrical specimen of 20 steel (a) and 16 GS steel (b) during hydrogenation: 1 – 1 h; 2 – 10; 3 – 100 h.

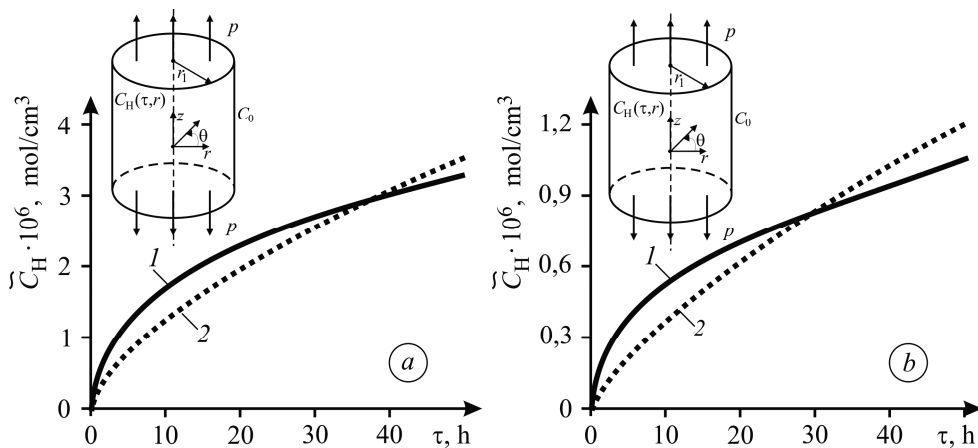


Рис. 5. Зміна в часі середньої концентрації водню у циліндричному зразку зі сталей 20 (а) та 16ГС (б) під час наводнення: 1 – розрахунок за формулою (10); 2 – узагальнені експериментальні результати, описані залежністю (8).

Fig. 5. Time-dependent changing of average hydrogen concentration in cylindrical specimen of 20 steel (a) and 16 GS steel (b) during hydrogenation: 1 – calculation by Eq. (10); 2 – generalised experimental data described by relation (8).

Результати засвідчили (рис. 5) задовільний збіг часових залежностей середньої об'ємної концентрації водню у досліджених сталях, отриманих розрахунковим шляхом на підставі математичного моделювання, із емпіричними, одержаними на підставі узагальнення експериментальних даних. Таким чином, співвідно-

шення (10) можна використати для попереднього оцінювання та прогнозування наводнювання трубних сталей в умовах їх тривалої експлуатації у водневовмісних середовищах.

ВИСНОВКИ

На підставі експериментальних досліджень встановлені емпіричні степеневі залежності, які описують зростання середньої об'ємної концентрації водню у трубних сталях 20 та 16ГС залежно від часу їх експозиції в умовах електрохімічного наводнювання. Запропонована та апробована розрахункова формула для прогнозування наводнювання трубних сталей, яка одержана на підставі математичного моделювання цього процесу.

РЕЗЮМЕ. Установлены эмпирические зависимости, описывающие рост средней объемной концентрации водорода в трубных сталях 20 и 16ГС в зависимости от времени их экспозиции в условиях электрохимического наводороживания. Предложена и апробирована расчетная формула для прогнозирования наводороживания трубных сталей, полученная на основании математического моделирования этого процесса.

SUMMARY. The empirical relations describing the growth of the average volume hydrogen concentration in 20 steel and 16ГС steel pipelines, depending on time of their exposure during electrochemical hydrogenation are established. The calculation formula for forecasting the hydrogenation processes of pipeline steels, derived basing on mathematical modelling of metal hydrogenation process, was proposed and verified.

Публікація містить результати досліджень, виконаних за грантом Президента України за конкурсним проектом № Ф74/157-2017 Державного фонду фундаментальних досліджень.

1. *Mulder G., Heiland J., and Lenaers G.* Towards a sustainable hydrogen economy: Hydrogen pathways and infrastructure // *Int. J. Hydrogen Energy.* – 2007. – **32**, № 10–11. – P. 1324–1331.
2. *Safety, Reliability and Risks Associated with Water, Oil and Gas Pipelines: NATO Science for Peace and Security Series C: Environmental Security.* – The Netherlands: Springer, 2008. – 349 p.
3. *Dmytrakh I. M.* Corrosion fatigue cracking and failure risk assessment of pipelines // *Safety, Reliability and Risks Associated with Water, Oil and Gas Pipelines: NATO Science for Peace and Security Series C: Environmental Security.* – The Netherlands: Springer, 2008. – P. 99–113.
4. *Akid R., Dmytrakh I. M. and Gonzalez-Sanchez J.* Fatigue Damage Accumulation: the role of corrosion on the early stages of crack growth // *Cor. Eng., Sci. and Tech.* – 2006. – **41**, № 4. – P. 328–335.
5. *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.
6. *Sensitivity of pipelines with steel API X52 to hydrogen embrittlement / J. Capelle, J. Gilgert, I. Dmytrakh, and G. Pluvinage // Int. J. Hydrogen Energy.* – 2008. – **33**, № 24. – P. 7630–7641.
7. *Hydrogen entry into pipeline steel under freely corroding conditions in two corroding media / S. Dey, A. K. Mandhyan, S. K. Sondhi, and I. Chatteraj // Cor. Sci.* – 2006. – **48**, № 9. – P. 2676–2688.
8. *Evaluation of electrochemical hydrogen absorption in welded pipe with steel API X52 / J. Capelle, I. Dmytrakh, Z. Azari, and G. Pluvinage // Int. J. Hydrogen Energy.* – 2013. – **38**, № 33. – P. 14356–14363.
9. *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.
10. *Yan M. and Weng Y.* Study on hydrogen absorption of pipeline steel under cathodic charging // *Cor. Sci.* – 2006. – **48**, № 2. – P. 432–444.
11. *Stashchuk M. H. and Dorosh M. I.* Analytical evaluation of hydrogen induced stress in metal // *Int. J. Hydrogen Energy.* – 2017. – **42**, № 9. – P. 6394–6400.
12. *Стащук М. Г., Дорош М. І.* Оцінювання напружень, обумовлених концентрацією водню у металі // *Фіз.-хім. механіка матеріалів.* – 2015. – **51**, № 4. – С. 76–83.
(*Stashchuk M. H., Dorosh M. I.* Evaluation of stresses caused by hydrogen concentrated in the metal // *Materials Science.* – 2016. – **51**, № 4. – P. 520–529.)

Одержано 13.10.2017