

УДК 620.191.33

## ОСОБЛИВОСТІ ЕЛЕКТРОХІМІЧНОГО НАВОДНЮВАННЯ НИЗЬКОЛЕГОВАНОЇ СТАЛІ ТРУБОПРОВОДУ У МОДЕЛЬНОМУ РОЗЧИНІ ҐРУНТОВОЇ ВОДИ

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

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

Досліджено особливості адсорбції електрохімічного дифузійно-рухливого водню на поверхні низьколегованої феритно-перлітної трубної сталі, а також його абсорбції об'ємом матеріалу залежно від часу та фізико-хімічних умов наводнювання у модельному розчині ґрунтової води. Встановлено залежність об'ємної концентрації водню у матеріалі від тривалості наводнювання та запропоновано аналітичну залежність для прогнозних оцінок.

**Ключові слова:** *низьколегована сталь, водневовмісне середовище, наводнюваність металу, концентрація водню.*

The peculiarities of the process of adsorption of electrochemical diffusible hydrogen on the surface of low-alloyed ferritic-pearlitic pipe steel, as well as its absorption by the bulk of material depending on the time and physicochemical conditions of hydrogen charging in the model solution of soil water are studied. The dependences of the bulk hydrogen concentration in the material depending on the time of hydrogen charging are established and the analytical dependence for predicting estimates of this value is proposed.

**Keywords:** *low-alloyed steel; hydrogen-containing environment; hydrogen charging; hydrogen concentration.*

**Вступ.** Електрохімічне наводнювання низьколегованих сталей під час експлуатації газопроводів є критичне з погляду забезпечення їх надійної та безперебійної роботи [1, 2], що вимагає спеціальних фізико-хімічних досліджень в умовах, наближених до реальних експлуатаційних. Слід зазначити, що значна кількість недавніх публікацій [3–6] була присвячена обговоренню результатів досліджень, які здійснювали з використанням катодного наводнювання сталей за дуже високих поляризаційних струмів. Такий процес не відповідає наводнюванню низьколегованих сталей за реальної експлуатації, де фактично є вільно кородуюча система в умовах дії на трубопровід ґрунтових вод. На це звернули увагу у праці [7].

У цих умовах, тобто в знекисненому, близькому до нейтрального, водному середовищі, утворення водню на поверхні сталі реалізується через реакцію електрохімічного розкладу молекули води [8, 9]:



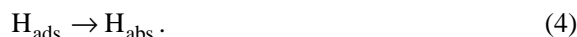
Адсорбовані атоми водню послідовно рекомбінують у молекули водню  $\text{H}_2$  за хімічною реакцією



або електрохімічною



чи можуть абсорбуватись сталлю:



Концентрація абсорбованих атомів водню за катодної поляризації залежить від їх механізмів рекомбінації. Коли домінує хімічна реакція (2), катодна поляризація спричиняє зростання інтенсивності утворення водню, а відповідно і збільшення його кількості у сталі. Концентрація абсорбованих атомів водню зростає з підвищенням потенціалу катодної поляризації. Коли домінує електрохімічна реакція (3), катодна поляризація зумовлює утворення атомів водню за реакцією (1) і одночасно призводить до зростання кількості рекомбінованих атомів водню згідно з реакцією (3). Таким чином, катодна поляризація спричиняє генерування атомів водню, а також їх рекомбінацію.

Нижче на прикладі типової феритно-перлітної сталі подано результати спеціальних фізико-хімічних досліджень, які розкривають загальні особливості електрохімічного наводнювання низьколегованих трубних сталей у модельному розчині ґрунтової води. Враховуючи, що досягти стабільних (усталених) умов наводнювання сталей за вільної корозії важко, використали таку процедуру. Електрохімічне наводнювання здійснювали в гальваностатичних умовах за густини струму катодної поляризації незначно вищої, ніж густина струму вільної корозії. Це дало змогу забезпечити низьку інтенсивність, що максимально наближає модельований процес до реальних умов наводнювання під час експлуатації трубопроводів. З іншого боку, такий підхід забезпечує стійкість та керованість наводнювання не лише на початкових його стадіях, а й за тривалішої експозиції зразків у таких умовах, що сприяє одержанню надійних та відтворюваних результатів досліджень.

**Методика досліджень.** Досліджували трубну сталь з номінальним хімічним складом (mass%): 0,17...0,24 C; 0,17...0,37 Si; 0,35...0,65 Mn; < 0,04 S; залишок Fe, з феритно-перлітною структурою, яка характерна для всіх сталей цього класу.

Поверхнєве електрохімічне наводнювання здійснювали на спеціально підготовлених циліндричних зразках діаметром  $d = 8 \text{ mm}$  і висотою  $h = 4,5 \text{ mm}$  (рис. 1).

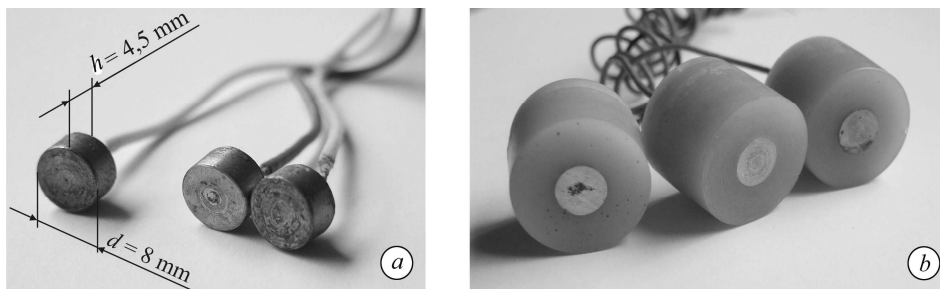


Рис. 1. Загальний вигляд зразків для дослідження поверхневого електрохімічного наводнювання трубних сталей з припаяними провідниками (а) та у корпусі з пластмаси Latacryl-S (b).

Fig. 1. A general view of the specimens for investigation of the surface electrochemical hydrogenation of the pipe steel with soldered conductors (a) and in a case made of Latacryl-S plastic (b).

Вивчали у спеціальному водному розчині NS4 [10], який імітує підземні води в умовах нейтральних ґрунтів (pH 6,7). Хімічний склад цього середовища такий (g/l): 0,122 KCl; 0,483 NaHCO<sub>3</sub>; 0,137 CaCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O; 0,131 MgSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O.

Електрохімічне наводнювання зразків здійснювали у гальваностатичному режимі за низької його інтенсивності. Густина катодного струму  $i_{\text{cath}} = 2 \text{ } \mu\text{A/cm}^2$ .

Загальну кількість утвореного на поверхні водню оцінювали за співвідношенням

$$Q_{H(ev)} = i_{cath} \cdot S \cdot \tau, \quad (5)$$

де  $i_{cath}$  – густина струму наводнювання;  $S = 0,5 \text{ cm}^2$  – площа поверхні зразка;  $\tau$  – тривалість наводнювання.

Концентрацію водню в металі визначали за модифікованим методом [10], який використовували у праці [11]. Він ґрунтується на впливі водню на окиснення сталі за анодної поляризації.

Окиснення наводненого металу здійснювали в 0,2 М розчині NaOH (рН 12,4) за сталого потенціалу анодної поляризації  $E_{anodic} = +168 \text{ mV}$  (SCE – насичений каломельний електрод) впродовж визначеного проміжку часу  $\tau_{dis}$ . Загальну кількість поглинутого металом водню визначали так:

$$Q_H = \int_0^{\tau_{dis}} [I_H(\tau) - I_{ref}(\tau)] d\tau. \quad (6)$$

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

Концентрацію водню в металі розраховували за формулою

$$C_H = Q_H / (z \cdot F \cdot v). \quad (7)$$

Тут  $z = 1$  – кількість електронів, які беруть участь у електрохімічній реакції;  $F = 9,65 \cdot 10^4 \text{ C/mol}$  – стала Фарадея;  $v$  – ефективний об'єм наводненого металу [ $\text{cm}^3$ ]. У цьому випадку концентрація водню  $C_H$  матиме розмірність [ $\text{mol/cm}^3$ ]. Ці значення в подальшому перераховані у [ppm] як загальноприйняті одиниці виміру концентрації водню.

Загалом наводнювання сталей у заданих умовах катодної поляризації мало такі параметри: концентрація водню у металі  $C_H$ , загальна кількість утвореного  $Q_{H(ev)}$  та поглинутого металом водню  $Q_{H(sum)}$ , а також коефіцієнт ефективності проникнення водню в метал  $k = Q_{H(sum)} / Q_{H(ev)}$ .

Всі дослідження виконані з використанням устаткування [12], яке базується на динамічній електрохімічній лабораторії VoltaLab40 виробництва Radiometer Analytical SAS (Франція).

**Результати досліджень та їх обговорення.** Електрохімічне наводнювання сталі у водному розчині NS4 розглядали як багатостадійне, згідно з реакціями (1)–(4), тобто зі стадіями адсорбції, абсорбції і дифузії водню в метал [13]. За катодної поляризації утворюються адсорбовані атоми водню, які частково вилучаються внаслідок рекомбінації (2), а частково проникають у матеріал (4). При цьому швидкість проникнення водню в метал залежить від поверхневої концентрації атомарного водню, тобто від ступеня заповнення ним поверхні зразка.

Зміна електродного потенціалу поверхні зразка  $E_s$  під час його наводнювання може слугувати певним параметром, що відображає формування поверхневої концентрації атомарного водню. Встановлено (рис. 2), що на початковій стадії наводнювання для всіх досліджених випадків є суттєва активація поверхні матеріалу, тобто зміщення потенціалу в катодну область. Тут після певного часу наводнювання спостерігають незначні осциляції потенціалу відносно загальної тенденції його зміни. Можна вважати, що ці осциляції зумовлені підвищенням опору осадженню атомарного водню на поверхні металу через вже її часткову зайнятість воднем. З іншого боку, можна припустити, що до виникнення осциляцій певна кількість водню, доставленого до поверхні зразка, безперешкодно осаджується на ній, і відповідно є пропорційна вже зайнятій ним поверхні.

Рис. 2. Хронограми електродного потенціалу поверхні зразків  $E_s$  за різної тривалості їх наводнювання  $\tau$  за катодної поляризації у гальваностатичному режимі  $i_{\text{cath}} = 2 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ : 1 – 1 h; 2 – 2 h; 3 – 3 h; 4 – 5 h.

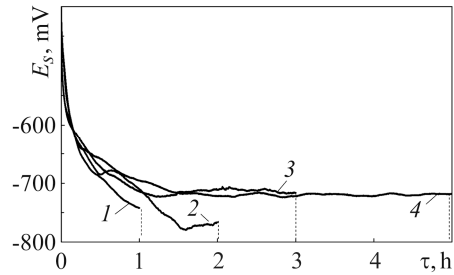


Fig. 2. Chronograms of the surface electrode potential of the specimens surface  $E_s$  under different time of their hydrogen charging  $\tau$  under condition of cathodic polarization in the galvanostatic mode  $i_{\text{cath}} = 2 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ : 1 – 1 h; 2 – 2 h; 3 – 3 h; 4 – 5 h.

Кінцеві значення електродного потенціалу  $E_{sf}$  (рис. 3) відображають стан поверхні матеріалу після різного часу його наводнювання  $\tau$ . Тут слід відзначити деяку аномальність стану поверхні при  $\tau = 2$  h, а також певну подібність поверхневого наводнювання матеріалу при  $\tau \geq 3$  h. Ці результати можна використати для розрахунків кінетики заповнення поверхні металу воднем, а також його подальшого проникнення в матеріал.

Рис. 3. Кінцеві значення електродного потенціалу поверхні зразків  $E_{sf}$  після різної тривалості їх наводнювання  $\tau$  за катодної поляризації у гальваностатичному режимі  $i_{\text{cath}} = 2 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ .

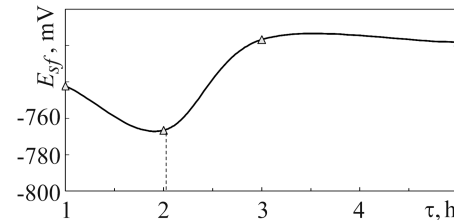


Fig. 3. Final values of the electrode potential of the surface of specimens  $E_{sf}$  after different time of their hydrogen charging  $\tau$  under condition of cathodic polarization in the galvanostatic mode  $i_{\text{cath}} = 2 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ .

Хронограми анодного струму  $I_H(\tau)$  під час електрохімічної десорбції водню зі зразків, які є еквівалентні кривим десорбції водню, свідчать (рис. 4a) про зростання кількості поглинутого матеріалом водню зі збільшенням тривалості його наводнювання  $\tau$ . Вони дають інформацію для аналізу попереднього наводнювання металу. Якщо детальніше розглянути початкові ділянки цих кривих, тобто на початку десорбції водню в межах  $\tau = 0 \dots 30$  s, то бачимо (рис. 4b) плавне зменшення  $I_H$  до деякого часу  $\tau^*$ , який є різним для різної тривалості наводнювання зразків (табл. 1). Після  $\tau \geq \tau^*$  спостерігаємо осциляції на кривих  $I_H(\tau)$ , що свідчить про утруднення десорбції водню. Такий перебіг зневоднення зразків дає підстави стверджувати, що в діапазоні  $0 \leq \tau \leq \tau^*$ , тобто до виникнення осциляцій, виділяється саме водень, адсорбований на поверхні металу, а далі вже десорбується водень, абсорбований об'ємом матеріалу.

Таблиця 1. Значення параметра  $\tau^*$  для зразків після різної тривалості їх наводнювання  $\tau$

$\tau$ , h	1	2	3	5
$\tau^*$ , s	11	16	14	21

На цій основі зробили диференційну оцінку наводнювання сталі, тобто за формулою (6) із урахуванням результатів табл. 1 обчислили кількості водню, адсорбованого на поверхні металу ( $Q_{H(\text{ads})}$ ), абсорбованого об'ємом металу ( $Q_{H(\text{abs})}$ ), а також його загальну кількість у зразку ( $Q_{H(\text{sum})}$ ). Розрахували загальну кількість водню на поверхні ( $Q_{H(\text{ev})}$ ) за формулою (5) та значення електродного потенціалу поверхні зразків після різного часу їх наводнювання ( $E_{sf}$ ).

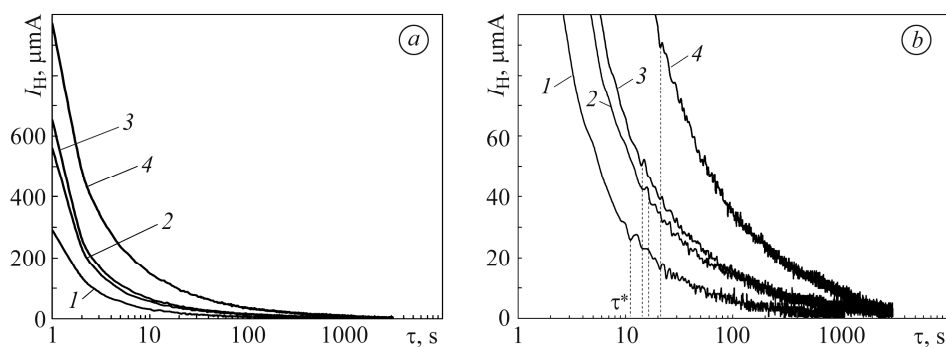


Рис. 4. Хронограми анодного струму  $I_H(\tau)$  (a) та їх початкові ділянки (b) під час електрохімічної десорбції водню зі зразків після різного часу їх наводнювання  $\tau$  за катодної поляризації у гальваностатичному режимі  $i_{\text{cath}} = 2 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ : 1 – 1 h; 2 – 2 h; 3 – 3 h; 4 – 5 h.

Fig. 4. Chronograms of anodic current  $I_H(\tau)$  (a) and their initial sections (b) during hydrogen electrochemical desorption from specimens after different time of their hydrogen charging  $\tau$  under condition of cathodic polarization in the galvanostatic mode  $i_{\text{cath}} = 2 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ : 1 – 1 h; 2 – 2 h; 3 – 3 h; 4 – 5 h.

Одержані експериментально-розрахункові результати (табл. 2, рис. 5) можна із задовільною точністю описати такою степеневою функцією:

$$Q_H = A_i \cdot \tau^{n_i}, \quad (8)$$

де  $A_i$  та  $n_i$  – сталі, які залежать від системи матеріал–середовище та умов випробувань. Їх значення, а також відповідні середньоквадратичні відхилення  $R^2$  наведені у табл. 3.

Таблиця 2. Основні параметри наводнювання сталі

$\tau$ , h	$E_{\text{sf}}$ , mV	$Q_H$ (ev)	$Q_H$ (ads)	$Q_H$ (abs)	$Q_H$ (sum)
		$\mu\text{mC}$			
1	-742	3600	428	1548	1976
2	-766	7200	867	5382	6249
3	-716	10800	981	7132	8113
5	-718	18000	2243	12799	15043

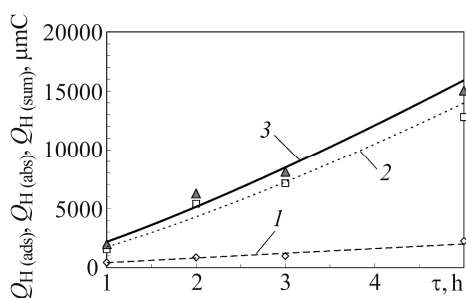


Рис. 5. Диференційна оцінка кількості поглинутого металом водню після різної тривалості його наводнювання  $\tau$ : 1 –  $Q_H$  (ads); 2 –  $Q_H$  (abs); 3 –  $Q_H$  (sum). Точки – експериментальні результати, лінії – опис залежністю (8).

Fig. 5. Differential evaluation of the amount of hydrogen absorbed by the metal after different time of its hydrogen charging  $\tau$ : 1 –  $Q_H$  (ads); 2 –  $Q_H$  (abs); 3 –  $Q_H$  (sum). Points – experimental results, lines – description by relation (8).

Оцінювання поглинання водню сталлю після різної тривалості її наводнювання (рис. 6) показує, що коефіцієнт ефективності  $k$  є досить високим для всіх розглянутих випадків і знаходиться в межах  $k = 0,55 \dots 0,85$ . Це свідчить про високу здатність сталі поглинати водень за цих умов випробувань. При цьому він найбільший при  $\tau = 2$  h, що відповідає найнижчому значенню електродного потенціалу  $E_{sf}$  (див. рис. 3), який відображає стан поверхні зразка після його наводнювання.

Для оцінювання концентрації водню у зразках залежність (7) із урахуванням (8) можна подати так:

$$C_{H(i)} = A_i \cdot \tau^{n_i} / (z \cdot F \cdot v). \quad (9)$$

Розрахункові значення сумарної концентрації водню у зразках  $C_{H(\text{sum})}$ , одержані за формулою (9) із урахуванням результатів табл. 3, наведені на рис. 7. Цю експериментальну залежність  $C_{H(\text{sum})} = f(\tau)$  можна з високою точністю ( $R^2 = 0,986$ ) описати аналітичним виразом

$$C_{H(\text{sum})} = 0,0116 \cdot \tau^{1,0856}, \text{ ppm}. \quad (10)$$

Формула (10) дає змогу оцінювати усереднену об'ємну концентрацію водню у досліджуваній сталі залежно від тривалості її наводнювання. Прогнозувальна здатність залежності (10) підтверджується порівнянням розрахункових результатів із експериментальними, які одержані в інших незалежних дослідженнях (рис. 7).

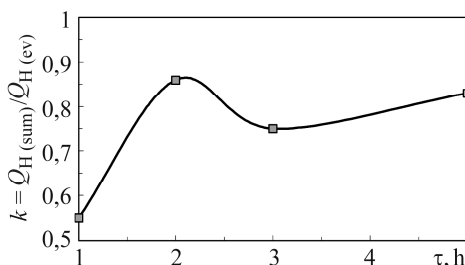


Рис. 6. Fig. 6.

Рис. 6. Оцінка ефективності поглинання водню сталлю після різного часу її наводнювання  $\tau$ .

Fig. 6. Evaluation of the efficiency of hydrogen absorption by steel after different time of its hydrogen charging  $\tau$ .

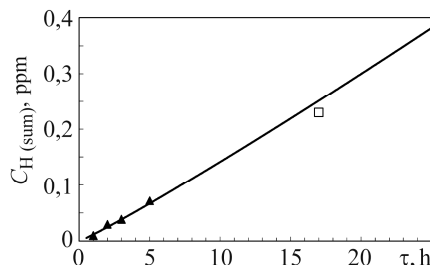


Рис. 7. Fig. 7.

Рис. 7. Сумарна концентрація водню у сталі залежно від часу її наводнювання: лінія – опис залежністю (10); ▲ – одержані експериментальні результати; □ – результати праці [14].

Fig. 7. Total hydrogen concentration in the steel depending on the time of its hydrogen charging: line – description by relation (10); ▲ – obtained experimental data; □ – data from study [14].

## ВИСНОВКИ

Встановлено загальні особливості електрохімічного наводнювання низьколегованої феритно-перлітної трубної сталі у модельному розчині ґрунтової води. Показано, що за умов катодної поляризації у гальваностатичному режимі, які близькі до умов вільної корозії, сталь володіє високою здатністю поглинати во-

день і відношення кількості утвореного водню на поверхні сталі до поглинутого в межах 0,55...0,85, залежно від тривалості наводнювання. Зроблено диференційну оцінку наводнювання сталі, а саме: розраховано кількості водню, адсорбованого на поверхні металу, абсорбованого об'ємом металу та його загальну кількість у зразку. Запропоновано аналітичну залежність для прогнозних оцінок об'ємної концентрації водню у досліджуваній сталі залежно від тривалості її наводнювання.

*Робота виконана за підтримки Національного фонду досліджень України (проект 2020.02/0049).*

1. Nykyforchyn H. In-service degradation of pipeline steels. Degradation Assessment and Failure Prevention of Pipeline Systems / Eds. G. Bolzon, G. Gabetta, H. Nykyforchyn // Lecture Notes in Civil Engineering. – 2021. – **102**. – P. 15–29.
2. Shipilov S. A. and May I. L. Structural integrity of aging buried pipelines having cathodic protection // Eng. Failure Analysis. – 2006. – **13**, № 7. – P. 1159–1176.
3. Hardie D., Charles E. A., and Lopez A. H. Hydrogen embrittlement of high strength pipeline steels // Corr. Sci. – 2006. – **48**, № 12. – P. 4378–4385.
4. Effect of hydrogen on the mechanical properties of X-70 pipeline steel in diluted NaHCO<sub>3</sub> solutions at different heat treatments / A. Torres-Islas, V. M. Salinas-Bravo, J. L. Albarrañ, and J. G. Gonzalez-Rodriguez // Int. J. of Hydrogen Energy. – 2005. – **30**, № 12. – P. 1317–1322.
5. Study of correlation between hydrogen-induced stress and hydrogen embrittlement / T. Zhang, W. Y. Chu, K. W. Gao, L. J. Qiao // Mat. Sci. and Eng.: A. – 2003. – **347**, № 1–2. – P. 291–299.
6. Cheng Y. F. Analysis of electrochemical hydrogen permeation through X-65 pipeline steel and its implications on pipeline stress corrosion cracking // Int. J. of Hydrogen Energy. – 2007. – **32**, № 9. – P. 1269–1276.
7. Li M. C. and Cheng Y. F. Mechanistic investigation of hydrogen enhanced anodic dissolution of X-70 pipe steel and its implication on near-neutral pH SCC of pipelines // Electrochimica Acta. – 2007. – **52**, № 28. – P. 8111–8117.
8. 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.
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. Sensitivity of pipelines with steel API X52 to hydrogen embrittlement / J. Capelle, J. Gilgert, I. Dmytrakh, and G. Pluvinage // Int. J. of Hydrogen Energy. – 2008. – **33**, № 24. – P. 7630–7641.
11. Yan M. and Weng Y. Study on hydrogen absorption of pipeline steel under cathodic charging // Corr. Sci. – 2006. – **48**, № 2. – P. 432–444.
12. Dmytrakh I. M., Leshchak R. L., and Syrotyuk A. M. Effect of hydrogen concentration on strain behaviour of pipeline steel // Int. J. of Hydrogen Energy. – 2015. – **40**, № 10. – P. 4011–4018.
13. Development of an electrochemical procedure for monitoring hydrogen sorption/desorption in steel / Berk Ozdirik, Kitty Baert, Tom Depover, Jean Vereecken, Kim Verbeken, Herman Terryn, and Iris De Graeve // J. of The Electrochemical Society. – 2017. – **164**, № 13. – P. 747–757.
14. Dmytrakh I. M., Leshchak R. L., and Syrotyuk A. M. Experimental study of low concentration diffusible hydrogen effect on mechanical behaviour of carbon // Structural Integrity. – 2020. – **16**. – P. 32–37.

Одержано 10.02.2021