

УДК 535.3:620.179.17

ПОРІВНЯННЯ ЗАСТОСОВНОСТІ РІЗНИХ МЕТОДІВ НЕРУЙНІВНОГО КОНТРОЛЮ ДЛЯ ОЦІНЮВАННЯ КОНЦЕНТРАЦІЇ ВОДНЮ У ВУГЛЕЦЕВІЙ СТАЛІ

*І. М. ДМИТРАХ, А. М. СИРОТЮК, О. М. МОКРИЙ, В. М. УЧАНИН,
О. Т. ЦИРУЛЬНИК, О. І. ЗВІРКО, Р. Л. ЛЕЩАК*

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

Досліджено зміну параметрів різних фізичних методів неруйнівного контролю (поверхневих акустичних хвиль, магнетної структуроскопії, електрохімічного потенціалу) залежно від концентрації водню у вуглецевій сталі в діапазоні 0,4...8,5 ppm. Встановлено, що найчутливішими є значення коерцитивної сили, які змінювались більш ніж на 25%. Залишкова магнетна індукція та електрохімічний потенціал поверхні металу – відповідно, на 23 та 20%, тому також застосовні для оцінювання вмісту водню у цій сталі. Інші досліджувані параметри менш ефективні. Зокрема, площа петлі магнетного гістерезису змінювалась приблизно на 10%, а максимальна магнетна проникливість та відносна швидкість поширення поверхневої акустичної хвилі – на ~ 2%.

Ключові слова: *вуглецева сталь, електрохімічне наводнювання, концентрація водню, швидкість поширення поверхневої акустичної хвилі, коерцитивна сила, залишкова магнетна індукція, площа петлі магнетного гістерезису, максимальна магнетна проникність, електрохімічний потенціал поверхні сталі.*

The change in the values of the parameters of different physical nondestructive testing methods (surface acoustic waves, magnetic structuroscopy, and electrochemical potential) was studied depending on the concentration of hydrogen in carbon steel in the range of 0.4...8.5 ppm. It was established that the most sensitive are the values of the coercive force, which changed by more than 25%. The values of the residual magnetic induction and the electrochemical potential of the metal surface changed by 23% and 20%, respectively, making them also applicable for assessing the hydrogen content in this steel. Other investigated parameters showed lower efficiency and their change was: for the area of the magnetic hysteresis loop of about 10%, and for the maximum magnetic permeability and the relative change in the velocity of propagation of the surface acoustic wave – approximately 2%.

Keywords: *carbon steel, electrochemical hydrogen charging, hydrogen concentration, surface acoustic wave propagation velocity, coercive force, residual magnetic induction, magnetic hysteresis loop area, maximum magnetic permeability, electrochemical potential of the steel surface.*

Вступ. Упродовж останніх років особливу увагу привертають дослідження, присвячені впливу водню на пластичність, міцність, втомну поведінку та опір руйнуванню конструкцій елементів водневої енергетичної інфраструктури [1] – одного з пріоритетних напрямків розвитку світової енергетики [2]. Окрім цього, водень, який взаємодіє з металами практично на всіх етапах виробництва, оброблення та експлуатації конструкційних і функціональних матеріалів [3], все частіше використовують у сучасних технологіях.

Тому підвищується інтерес до розроблення нових підходів та методів технічної діагностики наводнюваності матеріалів та елементів конструкцій [4–8]. При цьому, як вирішальний чинник, беруть до уваги його концентрацію в матеріалі [9, 10]. Достатньо розробленими є лабораторні методи визначення вмісту водню у металах і сплавах [11], однак, вони потребують вирізання зразків матеріалу з елемента конструкції чи виробу, а також спеціального дослідного устаткування, що суттєво ускладнює їх застосування.

Мета цього дослідження – проаналізувати чутливість різних найуживаніших у інженерній практиці методів неруйнівного контролю (НК) до оцінювання наводнення вуглецевої сталі, а також встановити відповідні кореляційні залежності між діагностичними параметрами цих методів та концентрацією водню.

Методологія досліджень. Водень впливає на міцність і роботоздатність вуглецевих сталей, взаємодіючи з дефектами різного масштабу [12, 13], що завжди є у матеріалах такого класу. Додатково встановлено [14], що навіть за короткочасної присутності дифузійно рухливого водню низької концентрації у структурі сталей виникають незворотні зміни, зокрема, відчутно збільшується дефектність. Запропоновано [9] такі стадії її формування у вуглецевих сталях з різною структурою під впливом водню: додаткова емісія дислокацій і збільшення їх густини в матеріалі; виникнення скупчень дислокацій, які є первинними джерелами дефектності матеріалу на нанорівні; утворення нанопор; їх злиття у мікропори; коалесценція мікропор; виникнення тріщиноподібних дефектів. При цьому особливості протікання цих процесів та ступінь їх реалізації визначає концентрація водню.

Вищесказане дає підстави умовно розглядати наводнений матеріал як такий, що володіє фізико-механічними властивостями, відмінними від ненаводненого, а отже, припустити, що уживані в інженерній практиці методи НК, які ґрунтуються на різних фізичних засадах, повинні реагувати на зміну концентрації водню у матеріалі.

Нижче використовували такі методи НК: поверхневих акустичних хвиль [15], магнетної структуроскопії [16–21] та електрохімічний [22] (табл. 1).

Випробовували призматичні зразки розміром 10×20×75 mm, виготовлені з вуглецевої сталі номінального хімічного складу (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.

Щоб одержати різні значення концентрації водню у металі C_H , наводнювали електрохімічним методом у спеціальному водному розчині NS4 [23], який імітує підземні води в нейтральних ґрунтах (pH 6,7), такого складу (g/l): 0,122 KCl; 0,483 NaHCO₃; 0,137 CaCl₂·6H₂O; 0,131 MgSO₄·7H₂O. Наводнювали у гальваностатичному режимі за зміни анодного поляризаційного струму I_a від 1 до 20 mA/cm² упродовж часу τ . Для цього використали модифікований комплекс устаткування, заснований на динамічній електрохімічній лабораторії VoltaLab40 [24]. Концентрацію водню C_H у зразках вимірювали аналізатором LECO DH603 [25].

Слід зауважити, що для кожного режиму одночасно наводнювали два зразки. Один, – щоб визначити концентрацію водню C_H аналізатором, а другий, – щоб виміряти відповідні діагностичні параметри різними методами НК (див. табл. 1). Далі будували і аналізували кореляційні залежності між відповідними діагностичними параметрами та концентрацією водню у сталі.

Метод магнетної структуроскопії реалізували, використовуючи аналізатор КРМ-Ц-МА, оснащений приставним перетворювачем з П-подібною системою переманечування, який забезпечує безконтактне визначення структурно-чутливих параметрів граничної петлі магнетного гістерезису матеріалу [17].

Таблиця 1. Методи неруйнівного контролю та вимірювані діагностичні параметри

Методи (див. рис. 2)	Параметри	Літ-ра
1. <i>Поверхневих акустичних хвиль</i> . Визначення відносної зміни швидкості поширення поверхневої акустичної хвилі v_{C_H} у сталі з концентрацією водню C_H відносно швидкості її поширення v_0 у ненаводненому матеріалі.	Відносна зміна швидкості поширення поверхневої акустичної хвилі Δv , %	[15]
2. <i>Магнетної структуроскопії</i> . Вимірювання напруженості зовнішнього магнетного поля наводненого зразка, яке необхідно прикласти до феромагнетного матеріалу, заздалегідь намагнеченого до технічного насичення, щоб його розмагнетити.	Коерцитивна сила H_c , A/m	[16–20]
3. <i>Магнетної структуроскопії</i> . Вимірювання намагнеченості наводненого зразка, заздалегідь намагнеченого до стану технічного насичення за нульової напруженості зовнішнього магнетного поля.	Залишкова індукція B_r , Т	[16–20]
4. <i>Магнетної структуроскопії</i> . Вимірювання площі граничної петлі магнетного гістерезису наводненого зразка.	Площа петлі магнетного гістерезису S , (A×T)/m	[16–20]
5. <i>Магнетної структуроскопії</i> . Вимірювання максимальної відносної магнетної проникності наводненого зразка, яка пропорційна тангенсу кута нахилу січної, проведеної з початку координат через відповідну точку на основній кривій намагнечування.	Максимальна магнетна проникність $\mu_{\max}$. Безрозмірна величина.	[16–20]
6. <i>Електрохімічний</i> . Визначення зміни електродного потенціалу поверхні зразка E залежно від концентрації водню у металі C_H .	Електродний потенціал E , mV	[22]

Результати та їх обговорення. Слід зауважити, що за малих концентрацій водню у сталі ($C_H \leq 0,4$ ppm) вимірювані методами НК параметри мають значний розкид, що не дає можливості встановити відповідні кореляційні залежності між ними та вмістом водню. Натомість, за концентрацій водню $0,4 \text{ ppm} \leq C_H \leq 8,5 \text{ ppm}$ експериментально встановили очевидні кореляційні залежності параметрів Δv , H_c , B_r , S , $\mu_{\max}$ і E від вмісту водню (рис. 1, експериментальні точки).

Ці експериментальні результати задовільно описує степенева функція

$$P_i = A_i \cdot (C_H)^{n_i}, \quad (1)$$

де P_i – значення відповідного параметра НК; A_i та n_i – сталі величини, $i = 1...6$. Їх значення, а також відповідне середньоквадратичне відхилення R^2 наведено у табл. 2.

Ефективність розглянутих методів НК для визначення зміни концентрації водню у вуглецевій сталі порівнювали так. За залежністю (1) (суцільні лінії на рис. 1) розраховували параметри Δv , H_c , B_r , S , $\mu_{\max}$ і E при $C_H = 0,4$ та $C_H = 8,5$ ppm, а далі – відносну зміну вимірюваного сигналу Δs_i у відсотках для кожного методу:

$$\Delta s_i = \frac{C_{H(8,5)} - C_{H(0,4)}}{C_{H(0,4)}} \cdot 100\%, \quad (2)$$

де $i = 1...6$ (див. табл. 2).

Таблиця 2. Аналітичний опис експериментальних залежностей параметрів НК, одержаних різними методами залежно від концентрації водню у сталі

Параметр методу згідно з табл. 1	Формули*	R^2
Δ_v , %	$\Delta_v = 0,2186 \cdot (C_H)^{0,4049}$	0,992
H_c , A/m	$H_c = 135,51 \cdot (C_H)^{-0,0928}$	0,939
B_r , T	$B_r = 0,0765 \cdot (C_H)^{-0,0831}$	0,902
S , (A·T)/m	$S = 3867,7 \cdot (C_H)^{-0,0333}$	0,801
$\mu_{\max}$	$\mu_{\max} = 442,08 \cdot (C_H)^{0,0081}$	0,999
E , mV	$E = -604,34 \cdot (C_H)^{-0,0696}$	0,837

* Концентрація водню C_H – в ppm.

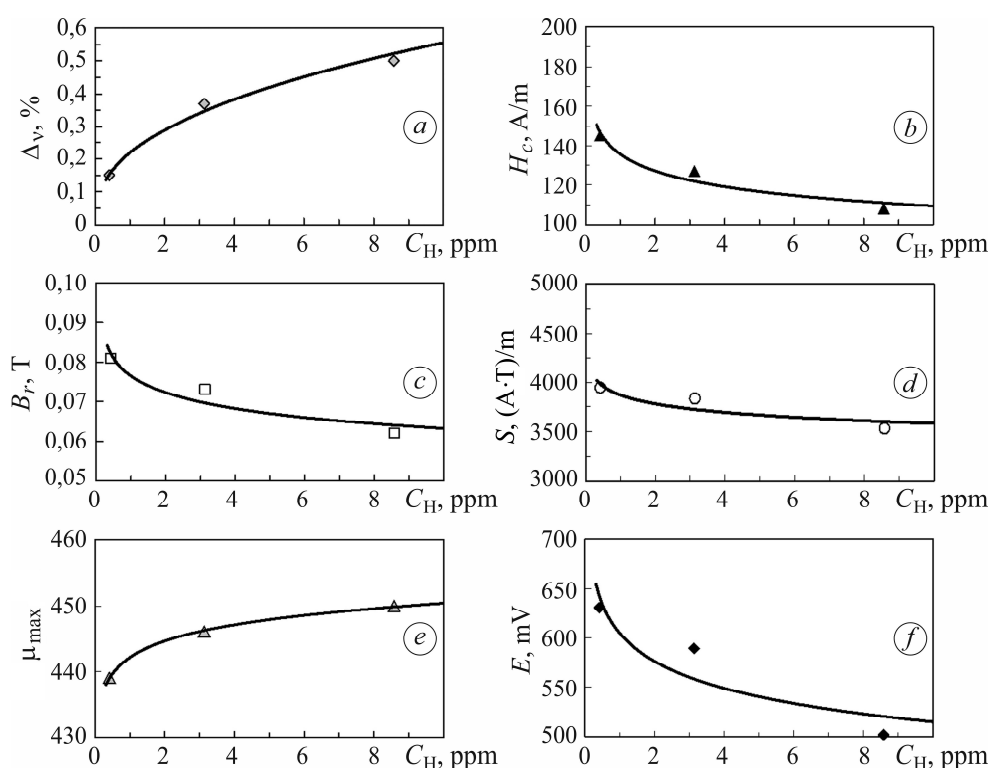


Рис. 1. Кореляційні залежності параметрів Δ_v (a), H_c (b), B_r (c), S (d), $\mu_{\max}$ (e) та E (f) від концентрації водню у металі C_H .

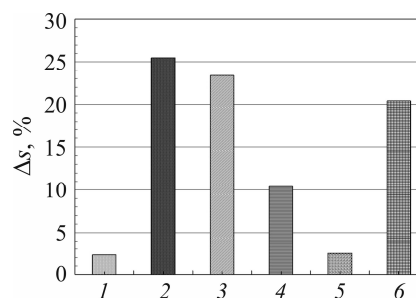
Fig. 1. Correlation dependences of parameters Δ_v (a), H_c (b), B_r (c), S (d), $\mu_{\max}$ (e) and E (f) on hydrogen concentration in the metal C_H .

Виявили (рис. 2), що найчутливішою до зміни концентрації водню є коерцитивна сила H_c , яка є однією зі структурно-чутливих характеристик феромагнетних матеріалів, що корелює з багатьма їх структурно-механічними параметрами [17]. За результатами її вимірювання у феромагнетних матеріалах визначили кореляцію з механічними характеристиками (твердістю, границею міцності, границею плинності, ударною в'язкістю, модулем пружності), структурними параметрами (розміром зерна, розміром включень, пористістю тощо). Таким чином, одержані результати опосередковано узгоджуються з літературними і підтвер-

джують первинну гіпотезу цього дослідження: водень призводить до незворотних змін структури сталі, зокрема, відчутно збільшує її дефектність [9].

Рис. 2. Оцінка відносної чутливості розглянутих методів неруйнівного контролю до зміни концентрації водню у вуглецевій сталі: 1–6 – методи НК (див. табл. 1).

Fig. 2. Assessment of the relative sensitivity of the considered methods of non-destructive testing to changes in hydrogen concentration in carbon steel: 1–6 – methods of non-destructive testing (see Table 1).



Найбільшою чутливістю до зміни концентрації водню в металі володіє коерцитивна сила H_c . Далі за чутливістю до зміни концентрації водню у сталі йдуть залишкова індукція B_r та електродний потенціал E поверхні металу, які все частіше застосовують, діагностуючи структурні зміни матеріалу під дією фізико-механічних та фізико-хімічних чинників [18, 20]. Тому, вони очікувано також будуть достатньо ефективні для оцінювання зміни концентрації водню у вуглецевих сталях.

Параметри Δ_v , S та $\mu_{\max}$ (рис. 2) виявились менш ефективними проти величин H_c , B_r , та E , однак, також чутливі до зміни концентрації водню у вуглецевій сталі. Тому після модифікації та удосконалення їх можна застосовувати для оцінювання наводнюваності конструкційних елементів безпосередньо на місці експлуатації, особливо методом поверхневих акустичних хвиль [3, 15], який достатньо простий для реалізації у таких умовах.

ВИСНОВКИ

Встановлено, що всі шість розглянутих параметрів методів НК, які ґрунтуються на різних фізичних засадах, реагують на зміну концентрації водню у дослідженій вуглецевій сталі. Виявлено, що найчутливіша до її зміни коерцитивна сила H_c , яка за концентрації $0,4 \text{ ppm} \leq C_H \leq 8,5 \text{ ppm}$ змінюється більш ніж на 25%. Чутливі також залишкова індукція B_r та електродний потенціал E поверхні металу, які змінювались, відповідно, на 23 та 20% в цьому ж діапазоні. Інші параметри менш ефективні. Зокрема, площа петлі магнетного гістерезису S збільшувалась ~ на 10%, а максимальна магнетна проникливість $\mu_{\max}$ та відносна швидкість поширення поверхневої акустичної хвилі Δ_v збільшувались на ~ 2%.

Робота виконана за фінансової підтримки Національної академії наук України в межах програми “Підтримка розвитку пріоритетних напрямів наукових досліджень” на 2023–2024 рр. (Договір № 3.2/24-П).

1. Use of existing steel pipeline infrastructure for gaseous hydrogen storage and transport: A review of factors affecting hydrogen induced degradation / A. Laureys, R. Depraetere, M. Cauwels, T. Depover, S. Hertele, and K. Verbeken // J. Nat. Gas. Sci. Eng. – 2022. – **101**. Article number 104534. DOI: 10.1016/j.jngse.2022.104534
2. Фундаментальні проблеми водневої енергетики / За ред. В. Д. Походенка, В. В. Скорохода, Ю. М. Солоніна. – К.: KIM, 2010. – 498 с.
3. Development of a method for controlled hydrogen fragmentation of medium-carbon steels to reduce their crack resistance / V. R. Skalskyi, I. M. Dmytrakh, O. T. Tsyrlunyk, A. M. Syrotyuk, and O. I. Zvirko // Strength of Mater. – 2023. – **55**, № 6. DOI 10.1007/s11223-024-00600-4
4. Xie M. and Tian Z. A review on pipeline integrity management utilizing in-line inspection data // Eng. Fail. Anal. – 2018. – **92**. – P. 222–239. DOI: 10.1016/j.engfailanal.2018.05.010
5. ASME B13.12-2019. Hydrogen Piping and Pipelines, ASME, 2020.
6. Combined fem and DIC techniques for the 2D analysis of the stress-strain fields and hydrogen diffusion near a blunt crack tip / Y. Ivanyts'kyi, O. Hembara, W. Dudda, V. Boyko, and S. Shtayura // Streng. Mater. – 2022. – **54**, № 2. – P. 256–266.
7. The energy approach to the evaluation of hydrogen effect on the damage accumulation /

- Y. Ivanytskyi, Y. Kharchenko, O. Hembara, O. Chepil, Y. Sapuzhak, and N. Hembara // *Procedia Structural Integrity*. – 2019. – **16**. – P. 126–133.
8. *Assessing of the life time of a shaft with a crack in hydrogen* / O. V. Hembara, O. M. Holian, O. Y. Chepil, V. M. Paliukh, Y. I. Sapuzhak, and I. M. Sowiak // *Materials Science*. – 2023. – **59**, № 2. – P. 191–197. DOI 10.1007/s11003-024-00762-1
 9. *Dmytrakh I. M., Syrotyuk A. M., and Leshchak R. L. Special diagram for hydrogen effect evaluation on mechanical characterizations of pipeline steel* // *J. of Mater. Eng. and Perform.* – 2024. – **33**, № 7. – P. 3441–3454. DOI 10.1007/s11665-023-08215-7
 10. *Dmytrakh I. M., Syrotyuk A. M., and Leshchak R. L. Specific features of the deformation and fracture of low-alloy steels in hydrogen-containing media: influence of hydrogen concentration in the metal* // *Materials Science*. – 2018. – **54**, № 3. – P. 295–308.
 11. *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.
 12. *Understanding and mitigating hydrogen embrittlement of steels: a review of experimental, modelling and design progress from atomistic to continuum* / O. Barrera, D. Bombac, Y. Chen, T. D. Daff, E. Galindo-Nava, P. Gong, D. Haley, R. Horton, I. Katarov, J. R. Kermode, C. Liverani, M. Stopher, and F. Sweeney // *J. Mater. Sci.* – 2018. – **53**. – P. 6251–6290. DOI 10.1007/s10853-017-1978-5
 13. *Application of atomic simulation for studying hydrogen embrittlement phenomena and mechanism in iron-based alloys* / L. Dong, S. Wang, G. Wu, J. Gao, X. Zhou, H.-H. Wu, and X. Mao // *Int. J. of Hydrogen Energy*. – 2022. – **47**, № 46. – P. 20288–20309. DOI 10.1016/j.ijhydene.2022.04.119
 14. *Dmytrakh I., Syrotyuk A., and Leshchak R. Role of electrochemically diffusible hydrogen in the initial damage of low-alloyed pipeline steel* // *Current Topics in Electrochem.* – 2022. – **24**. – P. 27–35.
 15. *Скальський В. Р., Мокрий О. М., Романишин І. М. Методологічні основи діагностування елементів конструкцій поверхневими акустичними хвилями*. – Львів: Простір-М, 2021. – 192 с.
 16. *Kwun H. and Burkhardt G. L. Effects of grain size, hardness, and stress on the magnetic hysteresis loops of ferromagnetic steels* // *J. Appl. Phys.* – 1987. – **61**, № 4. – P. 1576–1579. DOI 10.1063/1.338093
 17. *Coercive force measurements for structural health monitoring* / V. Uchanin, O. Ostash, G. Nardoni, and R. Solomakha // *The Fundamentals of Structural Integrity and Failure* (Ed.: R. M. Wilcox). – New York: Nova Sci. Publ., 2020. – P. 163–192.
 18. *Uchanin V. and Ostash O. Development of electromagnetic NDT methods for structural integrity assessment* // *Proc. Struct. Integrity*. – 2019. – **16**. – P. 192–197. DOI: 10.1016/j.prostr.2019.07.040
 19. *Magnetic hysteresis loop technique as a NDE tool for the evaluation of microstructure and mechanical properties of 2.25Cr–1Mo steel* / J. N. Mohapatra, A. K. Akela, S. K. Dabburu, and M. Sambandam // *J. Nondestruct. Eval.* – 2018. – **37**, № 36. Article number 36. DOI: 10.1007/s10921-018-0492-2
 20. *Magnetic evaluation of heat-resistant martensitic steel subjected to microstructure degradation* / Y. Li, C. Sun, K. Liu, T. Xu, and B. He // *Materials*. – 2022. – **15**, № 14. Article number 4865. DOI 10.3390/ma15144865
 21. *Influence of occluded hydrogen on magnetoacoustic emission of low-carbon steels* / V. Skalskyi, Z. Nazarchuk, O. Stankevych, and B. Klym // *Int. J. of Hydrogen Energy*. – 2023. – **48**, № 15. – P. 6146–6156. DOI 10.1016/j.ijhydene.2022.11.139
 22. *Технічна діагностика матеріалів і конструкцій: Довідн. пос. у 8-ми т. / За заг. ред. З. Т. Назарчука. Т. 6: Електрохімічні методи моніторингу деградації матеріалу конструкцій* / В. І. Похмурський, І. М. Дмитрах, М. С. Хома, О. Т. Цирульник, І. М. Зінь, М. Д. Сахненко, Ю. С. Герасименко. – Львів: Простір-М, 2017. – 302 с.
 23. *Effect of hydrogen on mechanical properties of pipeline API 5L X70 steel* / T. Bellahcene, J. Capelle, M. Aberkane, and Z. Azari // *Appl. Mecha. and Mater.* – 2012. – **146**. – P. 213–225.
 24. *VoltaLab 40 (PGZ301 & VoltaMaster 4). Dynamic Electrochemical Laboratory. Instruction. Radiometer Analytical, 2009. – 126 p.*
 25. *LECO DH603. Manual, LECO Corporation, 2019. (<http://www.ukrleco.com/elemental-analyzers-inorganic/index.html>)*

Одержано 25.04.2024