

Исследование структуры и свойств Structure and properties research

Физические методы исследования и контроля

Physical methods of research and monitoring

DOI: <https://doi.org/10.26896/1028-6861-2020-86-6-24-28>

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ РАСТЯГИВАЮЩИХ НАПРЯЖЕНИЙ НА АБСОРБЦИЮ ВОДОРОДА ПРИ КАТОДНОЙ ЗАЩИТЕ СТАЛИ В МОРСКОЙ ВОДЕ

© Екатерина Геннадьевна Раковская^{1*},
Людмила Константиновна Ягунова²

¹ Санкт-Петербургский государственный лесотехнический университет имени С. М. Кирова, Россия, 194021, г. С.-Петербург, Институтский пер., д. 5; *e-mail: rakovskayabzd@gmail.com

² Балтийский федеральный университет имени И. Канта, Россия, 236016, г. Калининград, ул. А. Невского, д. 14.

*Статья поступила 27 марта 2020 г. Поступила после доработки 22 апреля 2020 г.
Принята к публикации 29 апреля 2020 г.*

При катодной защите стали в морской воде возможно выделение водорода на поверхности катода и проникновение его в глубь металла. Этот процесс опасен тем, что внедренный при катодной поляризации водород может приводить к появлению водородной хрупкости металла и, как следствие, разрушению изделий и конструкций. В статье представлены результаты исследования влияния температуры и внешних растягивающих напряжений на наводороживание катодно защищаемой стали в спокойной и подвижной балтийской морской воде. Анализировали также ингибирующее наводороживание под действием бензолсульфоцианидхлорида в качестве ингибитора. Для нагружения использовали машину МИП-102 (для проволочных образцов) и специальное оборудование (для полукольцевых и пластинчатых образцов), позволяющее плавно регулировать прилагаемую нагрузку, которую задавали стрелой прогиба и контролировали динамометрами. При исследовании влияния температуры на наводороживание стали рабочую ячейку термостатировали. Поляризацию проволочных и пластинчатых образцов проводили в течение 96 ч, полукольцевых — 1 ч. В процессе испытаний потенциал определяли по отношению к хлоридсеребряному электроду сравнения. Послойное распределение водорода, абсорбированного металлом, оценивали методом анодного растворения. Установили, что увеличение внешне приложенных растягивающих напряжений повышает водородосодержание приповерхностных слоев стали как в спокойной, так и подвижной морской воде. Поглощенный металлом водород вызывает изменение потенциала поверхности материала (чем больше поглощенного водорода, тем сильнее изменение). В движущейся воде водород абсорбируется активнее. Вместе с тем приложение нагрузки не влияет на наводороживание в присутствии ингибитора, способствующего уменьшению водородосодержания в металле.

Ключевые слова: наводороживание стали; катодная защита; растягивающие напряжения; ингибирующее действие; изменение потенциала.

STUDY OF THE EFFECT OF TENSILE STRESSES ON HYDROGEN ABSORPTION UPON CATHODIC PROTECTION OF STEEL IN SEA WATER

© Ekaterina G. Rakovskaya^{1*}, Lyudmila K. Yagunova²

¹ St. Petersburg State Forest Technical University, 5, Institutsky per., St. Petersburg, 194021, Russia;

*e-mail: rakovskayabzd@gmail.com

² Kant Baltic Federal University, 14, ul. A. Nevskogo, Kaliningrad, 236016, Russia.

Received March 27, 2020. Revised April 22, 2020. Accepted April 29, 2020.

When using cathodic protection of steel in sea water, hydrogen can be accumulated on the cathode surface and penetrate deep into the metal. This rather dangerous phenomenon of hydrogen corrosion can lead to hydrogen embrittlement, i.e., to destruction of the metal. We present the results of studying the impact of the temperature and external tensile stresses on the hydrogenation of cathodically protected steel in calm and mobile Baltic sea water. Dependence of the inhibitory hydrogenation on the temperature and applied load under the action of benzenesulfapyridine chloride as an inhibitor was analyzed. An MIP-102 machine (wire samples) and special equipment (half-ring and plate lamellar samples) were used to provide smooth control of the applied load set by the deflection and controlled by dynamometers (lamellar samples were tested under constant deformation). When studying the effect of temperature on steel hydrogenation, the working cell was thermostatically controlled. The wire and plate samples were polarized for 96 h, and half-ring samples for 1 h. The potential was measured with respect to the silver chloride reference electrode. The layered distribution of absorbed hydrogen in the metal was determined using anodic dissolution. It is shown that external tensile stresses increase the hydrogen content in the surface layers of steel. Hydrogen absorbed by a metal changes the potential of the steel surface (the more absorbed hydrogen, the stronger change). It is also shown that hydrogen is absorbed by the metal more actively in moving seawater than in calm water, and an increase in the load contributes to an increase in hydrogen content in the metal both in calm and mobile seawater. However, the load did not affect the hydrogen absorption with the inhibitor present, thus providing reduction of the hydrogen content in the metal under loading.

Keywords: steel hydrogenation; cathodic protection; tensile stresses; inhibitory effect; potential change.

Введение

В настоящее время для защиты металлов от коррозии в морской воде широко применяют так называемую катодную защиту [1 – 4]. Однако при катодной поляризации стали возможно выделение водорода на поверхности катода и его проникновение в глубь металла. Это опасно тем, что водород, внедренный в металл в процессе катодной защиты, может привести к водородной хрупкости и развитию статической водородной усталости стали и, как следствие, разрушению изделий и конструкций [5 – 7].

В случае напряженных сталей искажения решетки металла, вызванные упругими и пластическими деформациями, существенно влияют на абсорбцию водорода, способствуя созданию критических его концентраций в местах будущих разрушений [8 – 11].

Цель работы — исследование влияния температуры и внешних растягивающих напряжений на абсорбцию водорода сталью при катодной ее защите в морской воде и ингибирующее наводороживание под действием бензолсульфопиридинхлорида.

Материалы, методики, оборудование

Исследовали образцы из высокопрочной судостроительной стали: пластинчатые ($70 \times 15 \times 1,5$ мм), полукольцевые ($20 \times 15 \times 1,5$ мм) с концентратором напряжений и проволочные (диаметр — 0,5 мм). При подготовке образцы полировали тонкой наждачной бумагой и обезжиривали. Испытания проводили в балтийской морской воде. Проволочные образцы статически нагружали с помощью машины МИП-102, полукольцевые и пластинчатые — с использованием специального приспособления, позволяющего

плавно регулировать прилагаемую нагрузку, которую контролировали динамометрами с индикаторами часового типа. Пластинчатые образцы испытывали при постоянной деформации (нагрузку задавали стрелой прогиба). При исследовании влияния температуры на наводороживание стали рабочую ячейку термостатировали. Концентрация вводимого в морскую воду ингибитора (использовали бензолсульфопиридинхлорид [9]) составляла 0,002 моль/л.

Поляризацию проволочных и пластинчатых образцов при плотности тока 5 mA/cm^2 проводили в течение 96 ч, полукольцевых — 1 ч. Отметим, что образующийся на образцах и влияющий на потенциал катодный гидроокисно-солевой осадок обусловил продолжительное время поляризации в первом случае. Потенциал в ходе испытаний определяли по отношению к хлоридсеребряному электроду сравнения. По окончании поляризации послойное распределение водорода, абсорбированного металлом, оценивали методом анодного растворения [9]. На пластинчатых образцах потенциал измеряли в пяти точках по длине деформированного образца. После разрезания образца содержание водорода определяли в каждой из пяти его частей.

Обсуждение результатов

На рис. 1 приведена зависимость водородосодержания металла от приложенной нагрузки для полукольцевых образцов. Видно, что внешние растягивающие напряжения увеличивают водородосодержание приповерхностных слоев стали. Наибольшее количество водорода абсорбируется при 70 % от предельной нагрузки, при которой образцы разрушаются на воздухе (для проволочных — при 35 %).

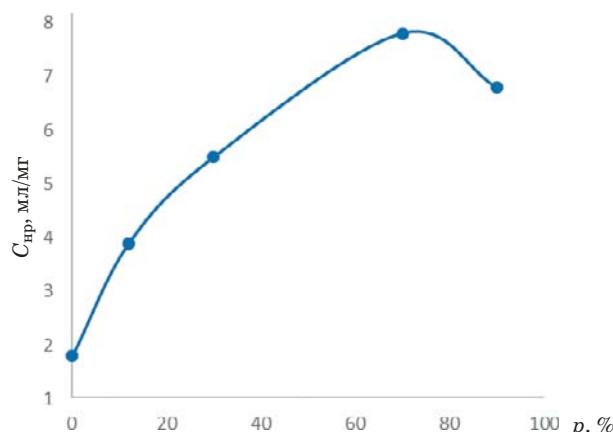


Рис. 1. Зависимость водородосодержания металла C_{HP} от приложенной нагрузки P (толщина снятого слоя — 30 мкм)

Fig. 1. Dependence of the hydrogen content in metal on applied load P (the thickness of removed layer — 30 μm)

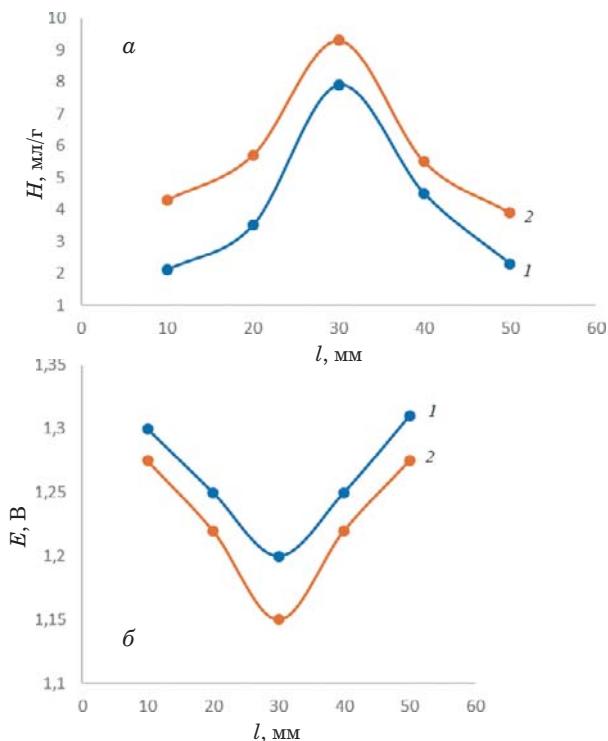


Рис. 2. Распределения водорода H (а) и потенциала E (б) по длине l пластиначного образца при стреле прогиба 2 (1) и 6 мм (2)

Fig. 2. Hydrogen content H (а) and potential E (б) distributions along the length l of plate lamellar sample for different deflection values 2 (1) and 6 mm (2)

Распределения водорода и потенциала по длине пластиначного образца представлены на рис. 2 (температура — 18 °C). Видно, что максимальное количество поглощенного водорода и минимум потенциала приходятся на наиболее напряженную центральную область. Это, вероятно, связано с деформацией и изменением электрохимических свойств поверхности [6, 12, 14, 15].

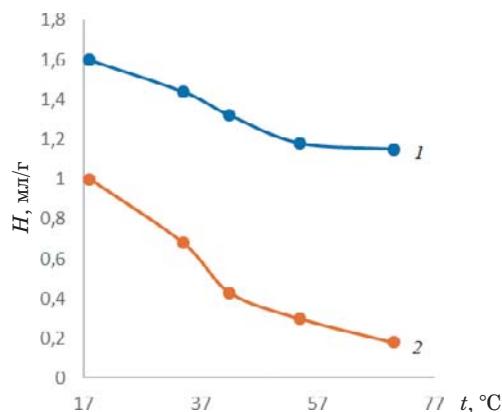


Рис. 3. Зависимость содержания водорода в металле H от температуры t для подвижной (1) и спокойной (2) морской воды

Fig. 3. Temperature dependence of the hydrogen content H in metal in mobile (1) and calm sea water (2)

В движущейся морской воде (в нашем случае скорость составляла 2 м/с) водород абсорбировался металлом более активно (рис. 3). Вместе с тем увеличение нагрузки способствовало росту водородосодержания независимо от скорости движения среды. Иначе говоря, движение среды определяет больший уровень наводороживания. Это можно объяснить тем, что если в спокойной морской воде в прикатодном пространстве образуется щелочная зона ($\text{H}_2\text{O} + e \leftrightarrow \text{H}_{\text{ад}} + \text{OH}^-$), то в движущейся подобного не наблюдается и процесс разряда молекул воды протекает беспрепятственно.

На рис. 4 приведены изменения потенциала поверхности металла со временем в движущейся и спокойной морской воде при различной температуре. Видно, что ход кривых практически не меняется. На них можно выделить три характерных участка: падение потенциала, затем его рост и плавное монотонное повышение (условно стационарный режим). В движущейся среде в целом уровень потенциала ниже, что можно объяснить нарушением окисных пленок потоком морской воды. С ростом температуры водородосодержание металла уменьшается: в спокойной воде — с $1,020 \pm 0,022$ до $0,170 \pm 0,004$, в подвижной — с $1,600 \pm 0,023$ до $1,150 \pm 0,030$ мл/г.

Отметим, повышение температуры приводит к усилению электрохимической десорбции водорода (равновесие $\text{H}_{\text{ад}} \leftrightarrow \text{H}_{\text{ад}} \leftrightarrow \text{H}_{\text{мет}}$ смещается влево).

Распределение водородосодержания по глубине металла без и в присутствии ингибитора (бензолсульфонпиридинхлорида) приведено на рис. 5 (температура — 18 °C). Видно, что водород концентрируется, в основном, в приповерхностных слоях. Это связано с формированием вокруг коллекторов поля напряжений и деформации,

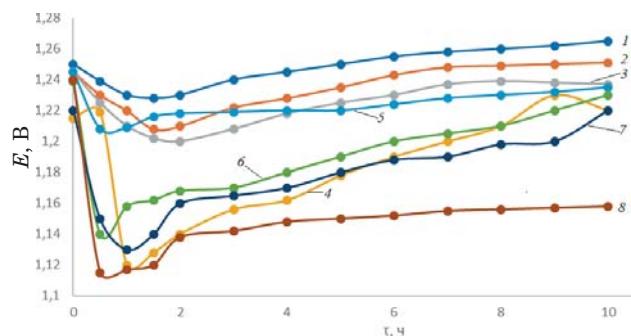


Рис. 4. Зависимости потенциала поверхности металла E от времени τ в подвижной и спокойной морской воде при температуре 18 (1, 5), 30 (2, 6), 40 (3, 7) и 50 °C (4, 8) соответственно

Fig. 4. Time dependence (τ) of the surface potential (E) of metal in moving and calm sea water at different temperatures 18 (1, 5), 30 (2, 6), 40 (3, 7) and 50°C (4, 8), respectively

препятствующего следующим порциям водорода проникать в глубь металла [13]. Использование ингибитора на характер распределения водорода по слоям не влияет, оно лишь уменьшает водородосодержание каждого слоя.

Заключение

Таким образом, проведенные исследования показали, что внешне приложенные растягивающие напряжения повышают водородосодержание приповерхностных слоев стали исследуемых образцов в спокойной и подвижной морской воде. Причем в движущейся среде процесс абсорбции протекает активнее. Установили, что наибольшее количество водорода в проволочных образцах абсорбируется при 35 % от предельной нагрузки, а в полукольцевых — при 70. В случае пластинчатых образцов максимальное количество водорода поглощается наиболее напряженной центральной частью. Кроме того, поглощенный водород вызывает изменение потенциала поверхности металла. С ростом температуры водородосодержание металла в спокойной и подвижной морской воде уменьшается. Применение ингибитора не влияет на характер распределения водорода по слоям, а лишь понижает водородосодержание каждого слоя. При увеличении нагрузки ингибитор способствует уменьшению водородосодержания в металле. Адсорбируясь на активных центрах, он экранирует поверхность металла и затрудняет разряд молекул воды.

ЛИТЕРАТУРА

- Кузьмин Ю. Л., Трощенко В. Н., Медяник Т. Е., Лашевский В. О., Седельников Н. Г. Электродные материалы для систем катодной защиты от коррозии судов и морских сооружений / Российский химический журнал. 2009. Т. 53. № 4. С. 62 – 69.
- Чернов Б. Б., Фирсова Л. Ю., Нугманов А. М. Закономерности образования солевых отложений при катодной защите стали в морской воде / Морские интеллектуальные технологии. 2016. Т. 33. № 1 – 3. С. 226 – 233.
- Синько В. Ф. Комплексная электрохимическая защита от коррозии и микроорганизмов трубчатых свай Керченского моста / Практика противокоррозионной защиты. 2017. Т. 84. № 2. С. 29 – 37.
- Валюшок А. В., Владимиров Л. В., Замятин А. В., Гончаров А. В. Поиск технических решений по защите причальных сооружений от коррозии / Наука и технологии трубопроводного транспорта нефти и нефтепродуктов. 2017. Т. 7. № 6. С. 82 – 92.
- Хижняков В. И., Негодин А. В. Коррозионное растрескивание катодно защищаемых газонефтепроводов в процессе длительной эксплуатации / Вестник Томского государственного архитектурно-строительного университета. 2017. С. 264 – 267.
- Alekseeva E. L., Belyaev A. K., Zegzhda A. S., Polansky A. M., Polansky V. A., Frolova K. P., Yakovlev Yu. A. The influence of the boundary layer on the distribution of hydrogen concentrations during testing of steels on resistance to hydrogen cracking / Diagnostics, Resource and Mechanics of Materials and Structures. 2018. N 3. P. 43 – 57.
- Сергеев Н. Н., Сергеев А. Н., Кутепов С. Н., Колмаков А. Г., Гвоздев А. Е. Механизм водородного растрескивания металлов и сплавов (обзор) / Материаловедение. 2018. № 3. С. 27 – 33.
- Баранов В. П., Сергеев Н. Н. Кинетика разрушения и прогнозирование долговечности деформированных высокопрочных сталей в водородсодержащих средах. — Тула: ТГПУ, 2007. — 210 с.
- Белоглазов С. М. Электрохимический водород и металлы. Поведение, борьба с охрупчиванием. — Калининград: КГУ, 2004. — 321 с.
- Арчаков Ю. И. Водородная коррозия стали. — М.: Металлургия, 1985. — 192 с.
- Шаповалов В. И. Влияние водорода на структуру и свойства железоуглеродистых сплавов. — М.: Металлургия, 1982. — 230 с.
- Матвиенко Ю. Г., Выговский В. Е., Лубнин Е. Н., Спиридонов В. Б. Распределение водорода в зоне усталостной трещины и закономерности ее распространения в электроли-

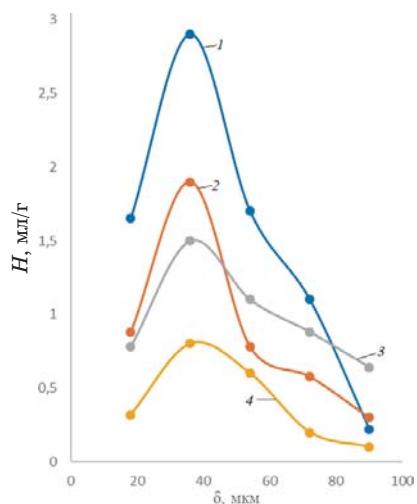


Рис. 5. Зависимости содержания водорода H от глубины δ без (1, 2) и в присутствии (3, 4) ингибитора при стреле прогиба 8 (1, 3) и 0 мм (2, 4)

Fig. 5. Dependence of hydrogen distribution H in the depth δ in the absence of the inhibitor (1, 2) and with the inhibitor (3, 4) at different deflection 8 (1, 3) and 0 mm (2, 4)

- тически наводороживаемой стали 07Х16Н6 / ФХММ. 1990. Т. 26. № 3. С. 9 – 14.
13. Синютина С. Е., Вигдорович В. И. Некоторые аспекты наводораживания металлов / Вестник Тамбовского университета. Серия: естественные и технические науки. 2002. Т. 7. № 1. С. 129 – 140.
 14. Сергеев Н. Н., Сергеев А. Н., Кутепов С. Н., Гвоздев А. Е., Агеев Е. В. Анализ теоретических представлений о механизмах водородного растрескивания металлов и сплавов / Известия Юго-Западного государственного университета. 2017. Т. 72. № 3. С. 6 – 33.
 15. Загидуллин Р. Н., Дмитриева Т. Г., Ямалиев Р. Ф. Ингибиторы для защиты металлов от коррозии и наводораживания / Химическая промышленность сегодня. 2013. № 3. С. 9 – 20.

REFERENCES

1. Kuzmin Yu. L., Troshchenko V. N., Medyanik T. E., Lashchhevsky V. O., Sedelnikov N. G. Electrode materials for cathodic corrosion protection systems for ships and marine structures / Russian Chemical Journal. 2009. Vol. 53. N 4. P. 62 – 69.
2. Chernov B. B., Firsova L. Yu., Nugmanov A. M. Patterns of formation of salt deposits during cathodic protection of steel in sea water / Mor. Intellekt. Tekhnol. 2016. Vol. 33. N 1 – 3. P. 226 – 233 [in Russian].
3. Sinko V. F. Integrated electrochemical protection against corrosion and microorganisms of tubular piles of the supports of the Kerch bridge / Prakt. Protivokorr. Zashch. 2017. N 2(84). P. 29 – 37 [in Russian].
4. Valyushok A. V., Vladimirov L. V., Zamyatin A. V., Goncharov A. V. Search for technical solutions for the protection of berthing facilities against corrosion / Nauka Tekhnol. Truboprov. Transp. Nefti Nefteprod. 2017. Vol. 7. N 6. P. 82 – 92 [in Russian].
5. Khizhnyakov V. I., Negodin A. V. Corrosion cracking of cathodically protected gas and oil pipelines during continuous operation / Vestn. Tomsk. Gos. Arkhitekt.-Stroit. Univ. 2017. P. 264 – 267 [in Russian].
6. Alekseeva E. L., Belyaev A. K., Zegzhda A. S., Polansky A. M., Polansky V. A., Frolova K. P., Yakovlev Yu. A. The influence of the boundary layer on the distribution of hydrogen concentrations during testing of steels on resistance to hydrogen cracking / Diagnostics, Resource and Mechanics of Materials and Structures. 2018. N 3. P. 43 – 57.
7. Sergeev N. N., Sergeev A. N., Kutepov S. N., Kolmakov A. G., Gvozdev A. E. The mechanism of hydrogen cracking of metals and alloys (review) / Materialovedenie. 2018. N 3. P. 27 – 33 [in Russian].
8. Baranov V. P., Sergeev N. N. Kinetics of fracture and prediction of the durability of deformed high-strength steels in hydrogen-containing media. — Tula: TSPU, 2007. — 210 p. [in Russian].
9. Beloglazov S. M. Electrochemical hydrogen and metals. Behavior, struggle with embrittlement. — Kaliningrad: KSU, 2004. — 321 p. [in Russian].
10. Archakov Yu. I. Hydrogen corrosion of steel. — Moscow: Metallurgiya, 1985. — 192 p. [in Russian].
11. Shapovalov V. I. The effect of hydrogen on the structure and properties of iron-carbon alloys. — Moscow: Metallurgiya, 1982. — 230 p. [in Russian].
12. Matvienko Yu. G., Vygodsky V. E., Lubnin E. N., Spiridonov V. B. Hydrogen distribution in the zone of a fatigue crack and the laws of its propagation in electrolytically hydrogenated steel 07X16H6 / FKhMM. 1990. Vol. 26. N 3. P. 9 – 14 [in Russian].
13. Sinyutina S. E., Vigdorovich V. I. Some aspects of the hydrogen distillation of metals / Vestn. Tambov. Univ. Ser. Estestv. Tekhn. Nauki. 2002. Vol. 7. N 1. P. 129 – 140 [in Russian].
14. Sergeev N. N., Sergeev A. N., Kutepov S. N., Gvozdev A. E., Aageev E. V. Analysis of theoretical concepts on the mechanisms of hydrogen cracking of metals and alloys / Izv. Yugo-Zapad. Gos. Univ. 2017. Vol. 72. N 3. P. 6 – 33 [in Russian].
15. Zagidullin R. N., Dmitrieva T. G., Yamaliev R. F. Inhibitors for the protection of metals from corrosion and hydrogenation / Khim. Promyshl. Segodnya. 2013. N 3. P. 9 – 20 [in Russian].