

# О закономерностях электролитического наводороживания АРМКО-железа



**Г. Г. Попов,**  
научный сотрудник  
НЦ «Переработки ресурсов»<sup>1</sup>,  
канд. техн. наук, эл. почта:  
Popov\_GG@pers.spmi.ru



**В. И. Болобов,**  
профессор кафедры  
машиностроения<sup>1</sup>,  
докт. техн. наук, эл. почта:  
boloboff@mail.ru



**А. О. Опарина,**  
инженер по материалам<sup>2</sup>,  
эл. почта: anpatilsit@yandex.ru



**И. У. Латипов,**  
аспирант кафедры  
материаловедения  
и технологии  
художественных изделий<sup>1</sup>,  
эл. почта: latipoviu@gmail.com



**Е. И. Сумин,**  
инженер III категории<sup>3</sup>,  
эл. почта:  
sumin.eugen@gmail.com

Представлены результаты электролитического наводороживания пяти зон вертикально установленных на центральной вертикали образца (снизу вверх через 5 мм) образцов АРМКО-железа размером 30×20×2 мм в 5%-ном растворе H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> с добавлением промотора 1,5 г/л CS(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> при плотности катодного тока 10; 17,5 и 25 мА/см<sup>2</sup> и длительности наводороживания до 35 мин. Обнаружено, что независимо от расположения зоны измерения и плотности тока изменение твердости HV образцов во времени имеет одинаковый вид: возрастание в течение 7,5–10 мин от исходного (HV<sub>0</sub> ~1475 МПа) до максимального (HV<sub>max</sub> до 2090 МПа) значения, а затем снижение при существенной разнице между значениями  $\Delta HV_{max} = HV_{max} - HV_0$  для самой нижней зоны 1 ( $\Delta HV_{max} = 615$  МПа) и самой верхней 5 ( $\Delta HV_{max} = 372$  МПа). Зоне 1 на поверхности образца соответствует и максимальное число «пузырей» (блистеров), на некоторых из них регистрируются темные линии — трещины. Вид установленной зависимости  $\Delta HV = f(t)$  обусловлен суммарным действием двух факторов: искажением кристаллической решетки из-за внедрения в нее атомов водорода и ее сжатием давлением молекулярного водорода, находящегося в микропустотах в поверхностном слое металла. При достижении в блистерах критического значения давления водорода они трескаются с выходом водорода в атмосферу. Этот процесс сопровождается снижением сжимающих усилий, воздействующих со стороны блистеров на кристаллическую решетку, с уменьшением ее деформации и, как следствие, регистрируемой твердости. Величина максимального приращения твердости  $\Delta HV_{max}$  в каждой зоне образца зависит от числа образовавшихся в этой зоне блистеров, и по этой причине убывает по мере подъема зоны измерения вверх. Незначительная разница в величинах  $\Delta HV_{max}$  образцов после завершения наводороживания и выдержки на воздухе в течение 30 сут, достаточной для десорбции растворенного водорода из металла, свидетельствует о том, что основной вклад в искажение кристаллической решетки и повышение твердости АРМКО-железа при наводороживании вносит молекулярный водород.

**Ключевые слова:** АРМКО-железо, электролитическое наводороживание, твердость, блистеры, молекулярный водород, повышенное давление.

**DOI:** 10.17580/chm.2024.09.09

<sup>1</sup>Санкт-Петербургский горный университет императрицы Екатерины II, Санкт-Петербург, Россия.

<sup>2</sup>ООО «НОВА ЭНЕРДЖИС», Санкт-Петербург, Россия.

<sup>3</sup>АО «ЦИФРА», Санкт-Петербург, Россия.

### Введение

На сегодняшний день значительное число исследований посвящено значению возобновляемых источников энергии в современном энергобалансе [1], однако по прогнозам основными энергоресурсами в ближайшие десятилетия останутся нефть и природный газ [2–4]. В связи с этим актуален вопрос обеспечения бесперебойной транспортировки этих ресурсов по системе магистральных трубопроводов [5–8], основной эксплуатационной проблемой которых является внешний и внутренний коррозионный износ металла стенки [9–12].

Известно [13–15], что наиболее вероятной причиной аварий магистральных и технологических газопроводов при их коррозионном растрескивании под напряжением (КРН) является обогащение тела трубы водородом, появляющимся на оголенных участках трубопровода в результате электрохимических реакций материала трубы с окружающей грунтовой водой [16–18]. В связи с этим для разработки эффективных способов предотвращения КРН трубопроводов требуются сведения о закономерностях процесса электролитического наводороживания материалов магистральных газопроводов — углеродистых и легированных сталей [19, 20], для чего необходима информация о поведении при электролитическом наводороживании железа как основы указанных материалов.

Изучению закономерностей электролитического наводороживания железа при различных условиях посвящено значительное число научных исследований [21–25]. В них, в частности, установлено, что в процессе наводороживания железа происходит увеличение твердости поверхности образцов, которая после достижения максимальной величины снижается до значений, отличающихся у различных авторов. Введение в электролит промоторов (стимуляторов процесса насыщения металлической поверхности водородом) данную закономерность не изменяет, существенно уменьшая только время достижения максимума [26–29].

Процесс наводороживания железа сопровождается появлением на поверхности образцов пузырей (блистеров) в результате вспучивания поверхностного слоя металла вследствие образования в нижележащих слоях микропор, заполненных молекулярным водородом, находящимся под высоким давлением [30–32]. При этом данные о величине приращения твердости в результате наводороживания и временной взаимосвязи между достижением максимума твердости и появлением блистеров противоречивы. Не обнаружено сведений, одинаковым ли образом изменяется твердость для различных точек поверхности образца при его наводороживании. Недостаточно исследованы причины снижения твердости после достижения ее максимального значения (размягчения поверхности) и зависимости максимального приращения твердости от плотности катодного тока.

Согласно работе [33], максимальная величина приращения микротвердости  $\Delta H_{\Delta H_{max}}$  при наводороживании железа в отсутствие промотора составляет 250 МПа, а длительность наводороживания ( $t_{max}$ ), необходимая для достижения максимальной твердости, составляет ~25 ч. (Здесь и далее, для облегчения сравнения, все значения твердости авторов переведены в МПа). При добавлении промотора мышьяка величина  $\Delta H_{max}$  возрастает до 320 МПа, продолжительность  $t_{max}$  сокращается до 4 мин. При дальнейшем увеличении длительности наводороживания, и в том и другом случае, микротвердость снижается, а затем, в случае использования промотора, возрастает до уровня, превышающего  $H_{max}$ .

Авторами работы [34] зафиксировано приращение твердости на 210 МПа в течение  $t_{max} = 2$  ч при электролитическом наводороживании малоуглеродистой стали (0,08 % С) в 5%-ном растворе  $H_2SO_4$ , при плотности тока 25 мА/см<sup>2</sup>, с добавлением промотора  $Na_2S$ . При этом в данном исследовании, в отличие от [33], установленное снижение твердости стали при ее дальнейшем насыщении (до 8 ч) продолжалось

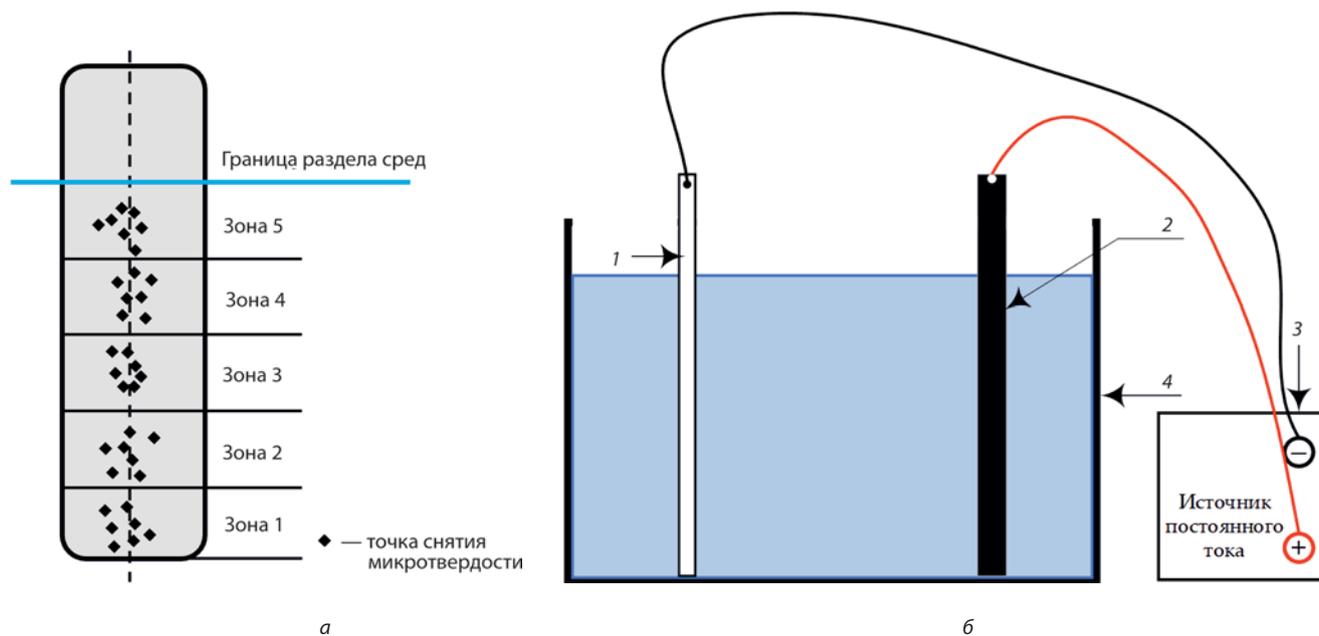


Рис. 1. Области замера твердости на поверхности образца (а) и схема установки по электролитическому наводороживанию образцов (б): 1 — образец; 2 — графитовый анод; 3 — источник питания; 4 — емкость с электролитом

до уровня, даже более низкого (на ~20 МПа), чем твердость исходных образцов до наводороживания.

Значение времени  $t_{\max} \sim 1,5$  ч и снижение твердости ниже исходного уровня при наводороживании в течение 9 ч получены в работе [35] для зерен феррита в составе низкоуглеродистой стали 20 (26%-ный раствор  $H_2SO_4$ , 20 °С,  $J = 20, 100, 500$  мА/см<sup>2</sup>, без промотора).

Существенно меньшее приращение твердости (на 70 МПа) АРМКО-железа по сравнению с установленным в работах [33, 34] (250 и 210 МПа соответственно) приведено в исследовании [36], в котором образцы подвергали электролитическому наводороживанию в 10%-ном растворе  $H_2SO_4$  (без промотора).

Коэффициент влияния среды [34]  $\beta_c^H = \frac{H_\mu^H}{H_\mu^O} \cdot 100\%$  ( $H_\mu^O$ ,

$H_\mu^H$  — микротвердость зерен феррита в составе низкоуглеродистой стали 20 до и после наводороживания) весьма незначительно увеличивается с ростом плотности тока  $J$ : при повышении от 20 до 500 мА/см<sup>2</sup> (в 25 раз), значения  $\beta_c^H$  изменяются от 108 до 125 %, т. е. только в 1,16 раза. В случае перлита влияние плотности тока еще более незначительное.

Влияние величины плотности катодного тока  $J$  на параметры наводороживания железа рассмотрено в работах [35–37]: в первом источнике [37] со ссылкой на [38] отмечено, что при очень малых плотностях тока, начиная с 0,2 мА/см<sup>2</sup> наблюдается линейная зависимость между потоком водорода  $D$  через железную мембрану и величиной  $J$  (т. е.  $D \sim J$ ); при средних по величине плотностях тока (значения  $J$  не приводят)  $D \sim J^{0,5}$  и при высоких — поток водорода не зависит от плотности тока.

Согласно данным работы [36], количество водорода, диффундирующего в сталь марки Ст.2 (0,14 % С), линейно увеличивается с ростом плотности тока от 20 до 50 мА/см<sup>2</sup>, после чего достигает такого значения, при котором приращение по плотности тока практически не влияет на диффузию водорода в сталь.

По мнению авторов работы [37], указанные в исследовании [38] соотношения нельзя распространить на случаи, когда в электролите присутствует стимулятор или ингибитор наводороживания.

Целью выполненных экспериментов являлась оценка роли междоузельных атомов водорода и молизованного водорода в пузырьках (блистерах) на изменение поверхностной твердости АРМКО-железа в ходе его электролитического насыщения водородом.

Для достижения поставленной цели требовалось ответить на следующие вопросы:

- отличается ли величина приращения твердости  $\Delta H_{\max}$  в различных зонах поверхности образца при электролитическом наводороживании железа;
- существует ли для данного материала постоянное максимальное значение  $\Delta H_{\max}$ , начиная с которого происходит последующее снижение твердости («размягчение» поверхности);
- существует ли связь между величиной достижимого приращения твердости  $\Delta H_{\max}$  в различных зонах поверхности образца и исходной твердостью металла в этих зонах;

– зависит ли значение  $\Delta H_{\max}$  в определенной зоне поверхности образца от числа блистеров, появившихся в этой зоне;

- какова причина «размягчения» наводороженной поверхности;
- как приращение твердости зависит от плотности тока;
- как изменяется твердость наводороженного железа при его длительной выдержке на воздухе.

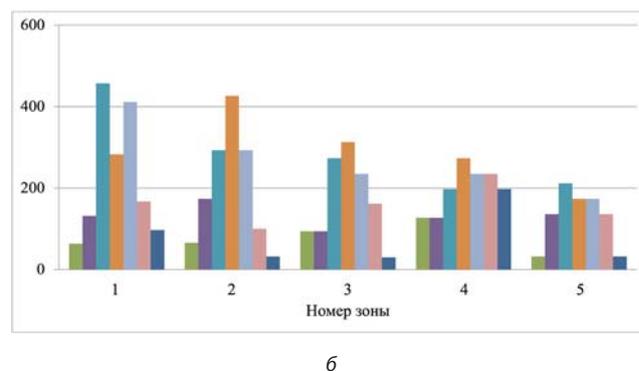
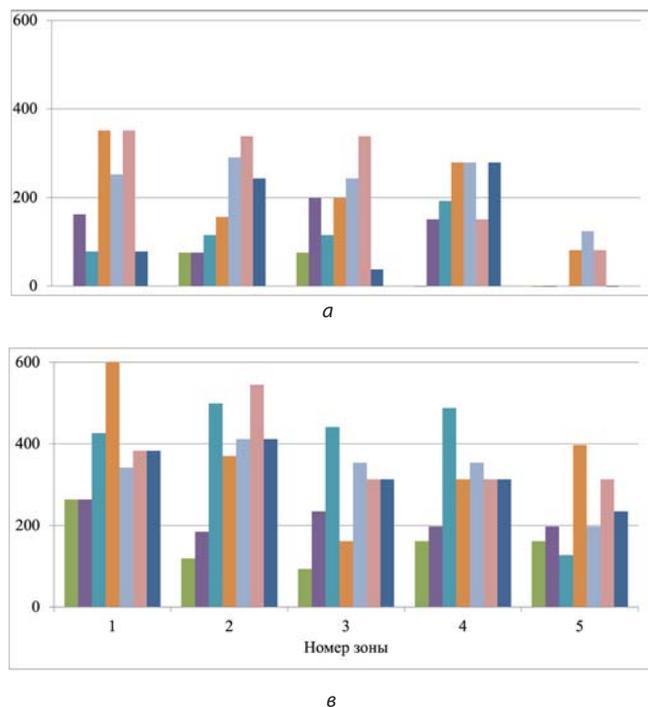
### Материал и методика исследования

Объектом испытаний являлись плоские образцы размером 30×20×2 мм из электротехнического АРМКО-железа после шлифовки и полировки ручным способом, что способствовало их некоторому локальному поверхностному упрочнению. На таких образцах, не подвергнутых термической обработке, предполагали установить зависимость между интенсивностью наклепа металла в различных точках поверхности и приращением его твердости в этих точках в результате наводороживания.

Одну из широких сторон каждого образца условно разделяли по высоте на пять зон высотой по 4 мм (рис. 1, а). По центральной вертикали образца вблизи центральной точки каждой зоны с использованием микротвердомера ПМТ-3М при нагрузке на индентор 25 гс (минимальной нагрузке, обеспечивающей получение отпечатка с четко выраженными очертаниями) измеряли поверхностную микротвердость (далее твердость), значение которой принимали за исходное значение  $HV_0$  в данной зоне поверхности образца.

Каждый образец 1 (см. рис. 1, б) в вертикальном положении опускали на 20 мм в электролит (5%-ный водный раствор  $H_2SO_4$  с добавлением в качестве промотора 1,5 г/л  $CS(NH_2)_2$  — тиомочевина). При этом зона 1 замера твердости находилась у дна электролизера, а зона 5 — вблизи раздела фаз «электролит – воздух». На расстоянии 60 мм параллельно анализируемой стороне образца в электролизер помещали анод 2 — графитовую пластину размером 100×50 мм. Включали источник постоянного тока и образец подвергали наводороживанию при заданной плотности катодного тока  $J = 10; 17,5$  или 25 мА/см<sup>2</sup>. Через заданные промежутки времени  $t = 2,5; 5,0; 7,5; 10; 15; 25; 35$  мин образец извлекали из электролита, промывали водой, сушили и измеряли его твердость  $HV_i$  вблизи точки замера  $HV_0$  в каждой зоне, после чего опять в прежнем положении помещали в электролит и подвергали следующему циклу наводороживания. При величине максимального отпечатка ~20 мкм расстояние между ними при каждом измерении составляло ~100 мкм. Для каждой зоны образца и промежутка времени  $t$  рассчитывали приращение твердости  $\Delta HV = HV_i - HV_0$  в результате наводороживания. Фиксировали максимальное значение  $\Delta HV_{\max}$  и длительность наводороживания  $t_{\max}$ , необходимую для его достижения.

После каждого цикла наводороживания с помощью микроскопа Leica DM анализировали состояние поверхности образца.



**Рис. 2.** Приращение твердости АРМКО-железа в анализируемых зонах образца при различной длительности наводороживания (мин: ■ — 2,5; ■ — 5,0; ■ — 7,5; ■ — 10; ■ — 15; ■ — 25; ■ — 35) и плотности катодного тока (мА/см<sup>2</sup>): а — 10; б — 17,5; в — 25)

### Результаты экспериментов и их обсуждение

Подготовленные к наводороживанию образцы вследствие специфики использованной механической обработки отличались некоторым разбросом твердости  $HV_0$  в анализируемых зонах поверхности. При среднем значении этого параметра для всех точек  $HV_{0\text{cp}} \approx 1475$  МПа отклонение  $HV_0$  при переходе от одной зоны к другой достигало 25 МПа (1,7 %).

По результатам экспериментов установлено, что для всех анализируемых зон образца, независимо от плотности тока, характер изменения твердости во времени  $\Delta HV = f(t)$  одинаковый (**рис. 2**): рост до максимального значения  $\Delta HV_{\text{max}}$ , а затем снижение при длительности достижения максимума твердости  $t_{\text{max}} \approx 7\text{--}10$  мин. При этом наблюдается тенденция снижения величины  $\Delta HV_{\text{max}}$  по мере перемещения зоны замера твердости снизу вверх по высоте образца. Так, при  $J = 25$  мА/см<sup>2</sup> величина  $\Delta HV_{\text{max}}$  для точки 1 составляет 615 МПа, а для точки 5 — только 397 МПа (см. рис. 2, в), т. е. на 1/3 меньше. С другой стороны, установлена зависимость достигаемой величиной  $\Delta HV_{\text{max}}$  от плотности катодного тока, близкая к виду  $\Delta HV_{\text{max}} = K (J)^{0,5}$  (**рис. 3**) [38] при значении коэффициента пропорциональности  $K \approx 119$  МПа/(мА/см<sup>2</sup>)<sup>0,5</sup>.

Соотношение между значениями исходной твердости  $HV_0$  в анализируемых зонах образца и максимальным приращением  $\Delta HV_{\text{max}}$  в этих зонах, достигнутым в результате наводороживания, приведено на **рис. 4**.

Видно, что в имеющихся пределах изменения исходной твердости  $HV_0$  ( $\pm 25$  МПа) зависимость между указанными параметрами не прослеживается. Так, зоне 5, отличающейся максимальной исходной твердостью  $HV_0$  (см. рис. 4), соответствует минимальное приращение  $\Delta HV_{\text{max}}$ .

В **таблице** представлены средние значения  $\Delta HV_{\text{max}}$  для всех зон измерения, а также после окончания процесса

наводороживания ( $\Delta HV_{\text{к}}$ ) и через 30 сут выдержки образцов на воздухе ( $\Delta HV_{30}$ ).

Как следует из данных таблицы, к моменту окончания наводороживания (через 35 мин) приращение твердости  $\Delta HV_{\text{к}}$  снижается до уровня (0,04–0,3)  $\Delta HV_{\text{max}}$ . Выдержка образцов на воздухе в течение 30 сут приводит к дальнейшему снижению приращения до значений  $\Delta HV_{30}$ , лишь незначительно превышающих исходную твердость материала.

Как показали результаты визуальных наблюдений, по мере наводороживания на отдельных участках поверхности образцов появляются блестящие, со временем увеличивающиеся в размерах точки, выстроенные в параллельные друг другу линии, вытянутые в направлении проката (**рис. 5**). Число этих точек монотонно убывает по мере подъема зоны измерения по высоте образца: в зоне 1 — 75; в зоне 2 — 62; в зоне 3 — 55; в зоне 4 — 25 и в зоне 5 — 13 (см. рис. 5, а).

В соответствии с результатами микроскопного анализа рост указанных точек при достижении размера  $d^* \approx 30$  мкм прекращается (**рис. 6, б, в**). При этом длительность наводороживания (~10 мин), соответствующая достижению  $d^*$ , примерно совпадает со значением  $t_{\text{max}}$  достижения металлом максимальной твердости.

Осмотр точек при большем увеличении (**рис. 7**) показал, что они представлены выпуклыми фрагментами — пузырями (блистерами), на поверхности некоторых из них темные линии, предположительно, трещины. Аналогичные трещины на блистерах, появляющихся при наводороживании низкоуглеродистой стали, зафиксированы в работе [39].

Полученные закономерности процесса катодного наводороживания образцов АРМКО-железа, а именно: достижение максимума временной зависимости поверхностной твердости образцов и последующее снижение до уровня, близкого к уровню исходного металла, а также появление блистеров на поверхности образцов, соответствуют результатам,

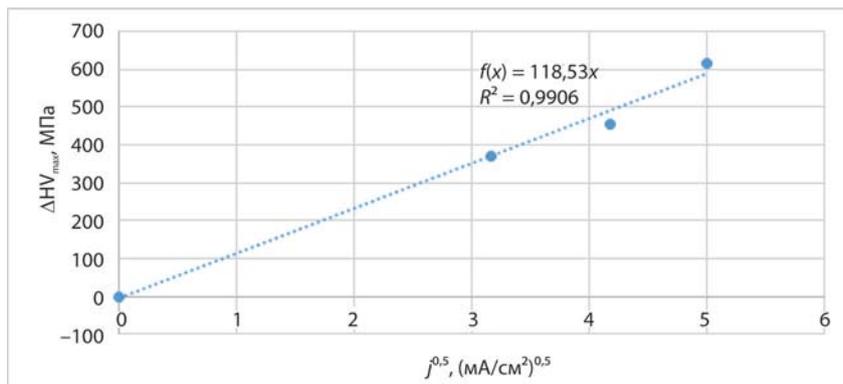
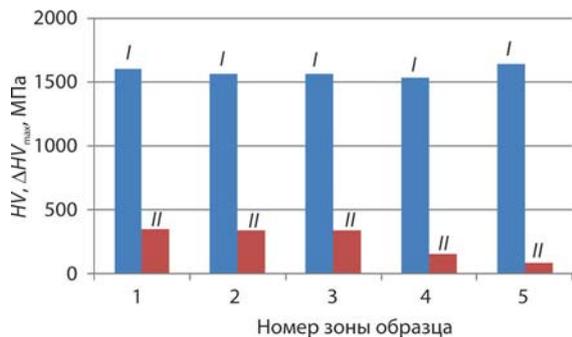


Рис. 3. Зависимость максимального приращения твердости образца АРМКО-железа в зоне 1 от плотности катодного тока



**Параметры изменения твердости АРМКО-железа на различных стадиях наводороживания и последующей выдержки образцов на воздухе**

$J$ , МА/СМ <sup>2</sup>	$\Delta HV_{max}$ , МПа	$\Delta HV_{k'}$ , МПа	$\Delta HV_{30'}$ , МПа	$(\Delta HV_k - \Delta HV_{30'})/\Delta HV_{max}$ %
10	196	10	~0	~5
17,5	284	78	59	~7
25	314	88	29	~19

Рис. 4. Значения исходной твердости  $HV_0$  (I) и ее максимального приращения  $\Delta HV_{max}$  (II) в анализируемых зонах образца в результате наводороживания при плотности катодного тока 10 МА/СМ<sup>2</sup>

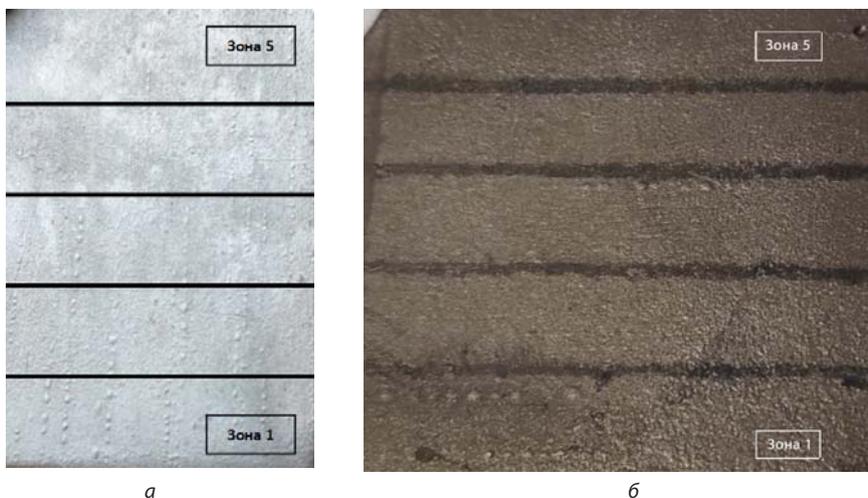


Рис. 5. Вид поверхности наводороженного образца при высоте образца в электролизере вдоль (а) и поперек (б) проката, x2

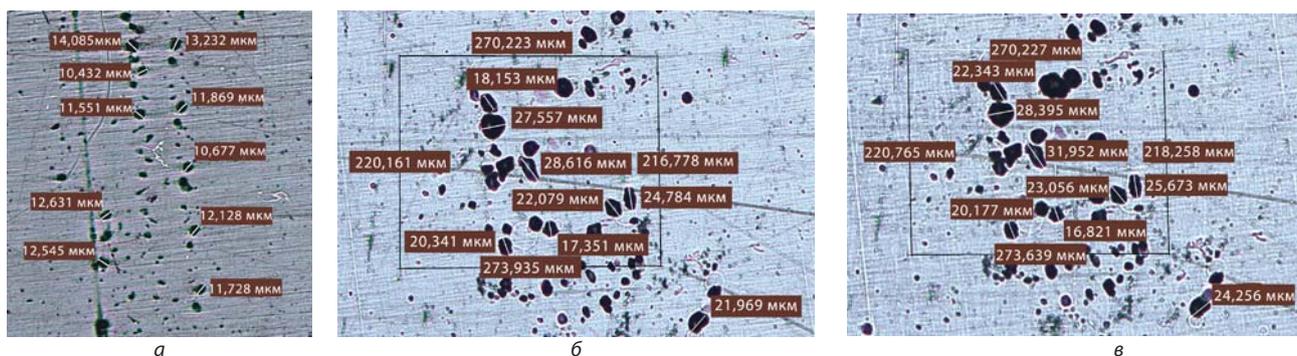


Рис. 6. Изменение размеров анализируемых точек на поверхности образца АРМКО-железа по мере увеличения длительности наводороживания при 17,5 МА/СМ<sup>2</sup>, мин: а — 7,5; б — 10; в — 35; x50



**Рис. 7.** Внешний вид блистеров на поверхности образца АРМКО-железа после 15 мин наводороживания при плотности тока  $35 \text{ mA/cm}^2$ ,  $\times 500$

полученным авторами работ [40] и других, изучающих поведение железа и низкоуглеродистых сталей при наводороживании.

Вместе с тем полученные экспериментальные данные позволяют уточнить некоторые закономерности процесса наводороживания этих материалов и оценить влияние диффузионно-подвижного и молизованного водорода в повышении их твердости.

В связи с этим представляются важными следующие установленные закономерности:

- для всех анализируемых зон образца при всех плотностях тока кривые изменения приращения твердости  $\Delta HV$  во времени имеют подобный вид — рост до максимального значения  $\Delta HV_{\text{max}}$  а затем снижение;
- величина  $\Delta HV_{\text{max}}$  существенно отличается для разных участков поверхности образца (максимальное значение в нижней части и минимальное в верхней) и не является постоянной для данного материала;
- число блистеров на образце значительно отличается на участках, убывая от нижней к верхней его части;
- длительность достижения материалом образца максимальной твердости (достижения  $\Delta HV_{\text{max}}$ ) при наводороживании примерно совпадает с продолжительностью достижения блистером размера, после которого он разрушается.

При объяснении различия в величине  $\Delta HV_{\text{max}}$  для различных участков поверхности образца можно предположить, что оно связано с имеющей место разницей в значениях исходной твердости  $HV_0$  материала на этих участках как показателя различной степени его пластической деформации и наклепа, влияющего на интенсивность наводороживания. Согласно работе [40], пластическая деформация, увеличивая в металле число ловушек и коллекторов, приводит к увеличению абсорбционной способности к водороду. При таком объяснении величина  $\Delta HV_{\text{max}}$  для каждой зоны измерения должна была бы коррелировать с соответствующим для нее значением  $HV_0$  и возрастать с его увеличением, чего не наблюдалось в экспериментах (см. рис. 4).

Другое возможное объяснение может основываться на гипотезе [41] об энергетической возможности распределения растворенного водорода в кристаллической решетке металла не равномерно, а локализованно кластерами. При таком объяснении распределение  $\Delta HV_{\text{max}}$  по образцу должно носить случайный характер, что тоже не соответствует результатам эксперимента.

По мнению авторов, обнаруженное различие в приращении твердости можно объяснить спецификой выделения и подъема пузырей молекулярного водорода, образующихся при электролизе на поверхности вертикально установленного образца. Как показали результаты визуальных наблюдений, появляющиеся в различных точках образца пузыри поднимаются вверх без отрыва от металлической поверхности. При этом их число по мере подъема по высоте образца возрастает. Можно предположить, что присутствие указанных пузырей у поверхности образца препятствует диффузии к ней молекул промотора, необходимых для облегчения перехода адсорбированного атомарного водорода в глубь металла и, как следствие, снижает интенсивность наводороживания и приращение твердости. А поскольку число газовых пузырей увеличивается с высотой образца, интенсивность наводороживания его верхней части меньше, чем нижней. Это обстоятельство определяет различие в концентрации атомарного водорода в кристаллической решетке железа на различных участках образца, а также в количестве образовавшихся там блистеров (см. рис. 5).

Известно, что причиной приращения твердости железа при наводороживании является искажение кристаллической решетки в результате суммарного воздействия находящихся в ее междоузлиях атомов водорода, а также, находящегося в микропустотах (блистерах) молекулярного водорода. Поэтому полученные результаты позволяют предположить, что причиной снижения твердости после достижения ею своего максимального значения является растрескивание значительной части блистеров в результате достижения в них давлением водорода критического значения. Этот процесс сопровождается снижением сжимающих усилий, воздействующих со стороны блистеров на кристаллическую решетку металла, с уменьшением ее деформации и, как следствие, регистрируемой твердости.

При справедливости такого мнения регистрируемое приращение твердости после завершения наводороживания ( $\Delta HV_{\text{к}}$ , см. таблицу) соответствует остаточному искажению решетки за счет наличия в ней растворенного водорода и сжатия стенками оставшихся неразрушившихся блистеров, а установленные после длительной выдержки образцов на воздухе ( $\Delta HV_{30}$ , см. таблицу) деформации решетки — из-за оставшихся неразрушившихся блистеров после десорбции растворенного водорода из решетки. Тогда разница  $\Delta HV_{\text{к}}$  и  $\Delta HV_{30}$  соответствует вкладу растворенного водорода

в искажение решетки металла. В связи с этим исходя из величины  $(\Delta HV_k - \Delta HV_{30})/\Delta HV_{max} \leq 20\%$  (см. таблицу) можно сделать вывод, что основной вклад ( $\geq 80\%$ ) в искажение кристаллической решетки и, как следствие, в изменение поверхностной твердости АРМКО-железа вносит молекулярный водород.

Известно [42], что рекомбинация атомарного водорода в сталях как первопричина их водородного растрескивания обычно происходит на включениях, особенно если они имеют вытянутую форму с острыми концами (например, MnS) или строчечную (оксиды). По этой причине особое место при выплавке современных сталей для труб большого диаметра уделяют мероприятиям, препятствующим образованию таких включений (высокой чистоте по содержанию серы, внепечной обработке кальцием, вакуумированию и обработке алюминием для обеспечения чистоты по оксидным включениям и др.). В связи с этим обнаружение значительного числа блистеров на поверхности технически чистого железа, практически лишённого серы и оксидных включений, может свидетельствовать о том, что рекомбинация атомарного водорода в современных сталях может интенсивно протекать и без присутствия в них указанных включений.

### Выводы

1. Представлены результаты замера микротвердости HV в пяти зонах по высоте вертикально установленных пластинчатых образцов размером 30x20x2 мм из АРМКО-железа в процессе их электролитического наводороживания в течение 35 мин в 5%-ном растворе H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> с добавлением промотора 1,5 г/л CS(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> при плотности катодного тока 10; 17,5 и 25 мА/см<sup>2</sup>.

2. Подтверждено, что в процессе наводороживания твердость материала в начальный момент ( $t_{max} = 7-10$  мин) возрастает, достигает максимального приращения  $\Delta HV_{max}$ , а затем снижается; указанная закономерность наблюдается для всех анализируемых зон замера при всех плотностях тока.

3. Обнаружено, что максимальное приращение твердости  $\Delta HV_{max}$  образцов (от 100 до 615 МПа) не является постоянной величиной для данного материала и зависит, кроме плотности тока, от местоположения точки замера на образце, убывая по мере ее подъема по высоте образца, что объясняется особенностью выделения и распределения по поверхности вертикально установленного образца-катада пузырей молекулярного водорода, препятствующих диффузии к поверхности

молекул промотора, необходимых для облегчения перехода адсорбированного атомарного водорода в глубь металла. По этой причине существенная разница между значениями максимального приращения твердости железа и низкоуглеродистых сталей при наводороживании, фиксируемая в различных литературных источниках, объясняется различием местоположения точки замера твердости на поверхности образца в том или ином исследовании.

4. Установлено, что в анализируемом интервале плотностей катодного тока  $J = 10-25$  мА/см<sup>2</sup> зависимость максимального приращения твердости  $\Delta HV_{max}$  образцов от  $\sqrt{J}$  близка к линейной.

5. Подтверждено, что в процессе наводороживания на поверхности образцов появляются выпуклые фрагменты — пузыри (блистеры), время достижения максимального размера которых (~30 мкм) примерно совпадает с временем  $t_{max}$  достижения металлом максимальной твердости; при большем времени наводороживания на поверхности блистеров регистрируются темные линии, предположительно, трещины, появление которых авторы связывают с разгерметизацией блистеров, сопровождаемой снижением сжимающих усилий, воздействующих на кристаллическую решетку металла, с уменьшением ее деформации и, как следствие, регистрируемой твердости.

6. Обнаружено, что, независимо от положения образца в электролизере, образующиеся блистеры выстраиваются в параллельные линии вдоль направления проката.

7. Исходя из незначительной разницы в величинах приращения твердости образцов по завершении наводороживания и после выдержки на воздухе в течение 30 сут, которую авторы связывают с десорбцией растворенного атомарного водорода из металла, сделан вывод, что основной вклад в искажение кристаллической решетки и повышение твердости АРМКО-железа при наводороживании вносит молекулярный водород. ЧМ

**Исследования проведены с привлечением лабораторной базы Центра коллективного пользования Горного университета.**

### Библиографический список

См. англ. блок.

"Chernye metalli", 2024, No. 9, pp. 55–62  
DOI: 10.17580/chm.2024.09.09

#### On the regularities of electrolytic hydrogenation of ARMCO iron

##### Information about authors

**G. G. Popov**, Cand. Eng., Researcher, Scientific Center for Resource Processing<sup>1</sup>, e-mail: Popov\_GG@pers.spmi.ru;

**V. I. Bolobov**, Dr. Eng., Prof., Dept. of Mechanical Engineering<sup>1</sup>, e-mail: boloboff@mail.ru;

**A. O. Oparina**, Materials Engineer<sup>2</sup>, e-mail: annatilsit@yandex.ru;

**I. U. Latipov**, Postgraduate Student, Dept. of Materials Science and Technology of Art Products<sup>1</sup>, e-mail: latipoviu@gmail.com;

**E. I. Sumin**, Engineer of the III category<sup>3</sup>, e-mail: sumin.eugen@gmail.com

<sup>1</sup> Empress Catherine II St. Petersburg Mining University, St. Petersburg, Russia.

<sup>2</sup> NOVA ENERGIES Ltd., St. Petersburg, Russia.

<sup>3</sup> JSC TSIFRA, St. Petersburg, Russia.

**Abstract:** The results of electrolytic hydrogenation of 5 zones of vertically mounted 30x20x2 mm ARMCO-iron samples, differing in different locations on the central vertical of the sample (from bottom to top through 5 mm), in 5% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution with the addition of a 1.5 g/l CS(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> promoter at a cathode current density of 10; 17.5 and 25 мА/см<sup>2</sup> and the time of hydrogenation t is up to 35 minutes. It was found that, regardless of the measurement zone and current density, the change in the hardness of HV samples over time has the same form: an increase within 7.5 – 10 minutes from the initial (HV<sub>0</sub> ~ 1,475 МПа) to the maximum value (HV<sub>max</sub> up to 2,090 МПа), and then a decrease, with a significant difference between the values of  $\Delta HV_{max} = HV_{max} - HV_0$  for the lowest zone 1 ( $\Delta HV_{max} = 615$  МПа) and the highest 5 ( $\Delta HV_{max} = 372$  МПа). Zone 1 of the sample surface cor-

responds to the maximum number of “bubbles” (“blisters”), on some of which dark lines – cracks are recorded. The type of the established dependence  $\Delta HV = f(t)$  is caused by the combined effect of two factors: distortion of the crystal lattice due to the introduction of hydrogen atoms into it and its compression by the pressure of molecular hydrogen located in micro-voids. Micro-voids are located in the surface layer of metal, when the pressure of hydrogen reaches a critical value in the “blisters”, they crack with the release of hydrogen into the atmosphere. This process is accompanied by a decrease in the compressive forces exerted by the blisters on the crystal lattice, with a decrease in its deformation and, as a consequence, the recorded hardness. The value of the maximum increment of hardness  $\Delta HV_{max}$  in each zone of the sample depends on the number of “blisters” formed in this zone, and for this reason, decreases as the measurement zone rises upwards. A slight difference in the values of  $\Delta HV_{max}$  of the samples after the completion of hydrogenation and after 30 days of exposure to air, sufficient for desorption of dissolved hydrogen from the metal, indicates that molecular hydrogen makes the main contribution to the distortion of the crystal lattice and the increase in the hardness of ARMCO-iron during hydrogenation.

**Key words:** ARMCO-iron, electrolytic hydrogenation, microhardness, blisters, molecular hydrogen, high pressure.

**The studies were carried out with the involvement of the laboratory facilities of the Center for Collective Use of the Mining University.**

**References**

1. Litvinenko V. S. et al. Barriers to the implementation of hydrogen initiatives in the context of sustainable development of global energy. *Zapiski Gornogo instituta*. 2020. Vol. 244. pp. 428–438. DOI: 10.31897/pmi.2020.4.5.
2. Forecast for the development of energy in the world and Russia 2019. Edited by A. A. Makarov, T. A. Mitrovoy, V. A. Kulagin. Moscow: The Energy Research Institute of the RAS – Moscow school of Management Skolkovo, 2019. 210 p.
3. IEA: World Energy Balances 2020: Overview – July 2020. Available at: World\_Energy\_Balances\_Overview\_2020\_edition.pdf (accessed: 20.04.2023).
4. Rudko V. A., Gabdulkhakov R. R., Pyagay I. N. Scientific and technical substantiation of the possibility of organizing the production of needle coke in Russia. *Zapiski Gornogo instituta*. 2023. Vol. 263. pp. 795–809.
5. Shammazov I. A., Batyrov A. M., Sidorkin D. I., Van Nguyen T. Study of the effect of cutting frozen soils on the supports of above-ground trunk pipelines. *Appl. Sci*. 2023. Vol. 13. 3139. DOI: 10.3390/app13053139.
6. Fetisov V., Davardoost H., Mogylevets V. Technological aspects of methane–hydrogen mixture transportation through operating gas pipelines considering industrial and fire safety. *Fire*. 2023. Vol. 6. 409. DOI: 10.3390/fire6100409.
7. Shammazov I., Dzhemilev E., Sidorkin D. Improving the method of replacing the defective sections of main oil and gas pipelines using laser scanning data. *Appl. Sci*. 2023. Vol. 13. 48. DOI: 10.3390/app13010048.
8. Beloglazov I. I., Morenov V. A., Leusheva E. L., Gudmestad O. T. Modeling of heavy-oil flow with regard to their rheological properties. *Energies*. 2021. Vol. 14. Iss. 2. 359. DOI: 10.3390/en14020359.
9. Ivanova I. V., Shaber V. M. Modern method for gas production. *Journal of Mining Institute*. 2016. Vol. 219. pp. 403–411. DOI: 10.18454/pmi.2016.3.403.
10. Bolobov V. I., Popov G. G. Testing methods for pipeline steels for resistance to rill corrosion. *Zapiski Gornogo instituta*. 2021. Vol. 252. pp. 854–860. DOI: 10.31897/PMI.2021.6.7.
11. Kantyukov R. R., Zapevalov D. N., Vagapov R. K. Analysis of the use and impact of carbon dioxide environments on the corrosion state of oil and gas facilities. *Zapiski Gornogo instituta*. 2021. Vol. 250. pp. 578–586. DOI: 10.31897/PMI.2021.4.11.
12. Shishlyannikov D., Zverev V., Ivanchenko A., Zvonarev I. Increasing the time between failures of electric submersible pumps for oil production with high content of mechanical impurities. *Applied Sciences*. 2022. Vol. 12. Iss. 1. 64. DOI: 10.3390/app12010064.
13. Silvestrov S. A., Gumerov A. K. Incubation period of development of stress corrosion cracking on main pipelines. *Stroitelstvo i ekspluatatsiya neftegazoprovodov, baz i khranilishch*. 2018. Vol. 3. No. 113. pp. 95–113. DOI: 10.17122/ntj-oil-2018-3-95-113.
14. Wasim M., Djukic M. B. External corrosion of oil and gas pipelines: A review of failure mechanisms and predictive preventions. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*. 2022. Vol. 100. 104467. DOI: 10.1016/j.jngse.2022.104467.
15. Martinez E. R., Tesfamariam S. Multiphysics modeling of environment assisted cracking of buried pipelines in contact with solutions of near-neutral pH. *International Journal of Pressure Vessels and Piping*. 2022. Vol. 196. 104607. DOI: 10.1016/j.ijpvp.2021.104607.
16. Song L. et al. Characteristics of hydrogen embrittlement in high-pH stress corrosion cracking of X100 pipeline steel in carbonate/bicarbonate solution. *Construction and Building Materials*. 2020. Vol. 263. 120124. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2020.120124.

17. Tian H. et al. Electrochemical corrosion, hydrogen permeation and stress corrosion cracking behavior of E690 steel in thiosulfate-containing artificial seawater. *Corrosion Science*. 2018. Vol. 144. pp. 145–162. DOI: 10.1016/j.corsci.2018.08.048.
18. Gumerov A. K., Khasanova A. R. Stress corrosion cracking in pipelines. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. 2020. Vol. 952. 012046. DOI: 10.1088/1757-899X/952/1/012046.
19. Vasiliev G. G., Dzhalyabov A. A., Leonovich I. A. Analysis of causes of deformations of gas complex facilities engineering structures in the permafrost zone. *Zapiski Gornogo instituta*. 2021. Vol. 249. pp. 377–385. 10.31897/PMI.2021.3.6.
20. Pryakhin E. I., Mikhailov A. V., Sivenkov A. V. Technological features of surface alloying of metal products with Cr-Ni complexes in the medium of low-melting metal melts. *Chernye Metallurgiya*. 2023. No. 2. pp. 58–65.
21. Truschner M., Trautmann A., Mori G. K. The basics of hydrogen uptake in iron and steel. *Berg-und hüttenmännische Monatshefte: BHM*. 2021. Vol. 166, Iss. 9. pp. 443–449. DOI: 10.1007/s00501-021-01142-x.
22. Siegl W. Hydrogen trapping in heat treated and deformed Armco iron. *NACE Corrosion* 2019. 2019. 13083.
23. Liu M. A. et al. Microstructural influence on hydrogen permeation and trapping in steels. *Materials & Design*. 2019. Vol. 167. 107605. DOI: 10.1016/j.matdes.2019.107605.
24. Nagumo M. et al. Fundamentals of hydrogen embrittlement. Singapore: Springer, 2016. 921 p.
25. Merson E. D. et al. Effect of current density of electrolytic hydrogenation on the concentration of diffusion-mobile hydrogen in low-carbon steel. *Vektor nauki Tolyattinskogo gosudarstvennogo universiteta*. 2015. Vol. 34. No. 4. pp. 76–82.
26. Newman J. F., Shreier L. L. Role of hydrides in hydrogen entry into steel from solutions containing promoters. *Corrosion Science*. 1969. Vol. 9. Iss. 8. pp. 631–641. DOI: 10.1016/S0010-938X(69)80117-4.
27. Latipov I. U. Analysis of existing methods of hydrogenation and testing of steel samples for the effect of hydrogen. *Gazovaya promyshlennost*. 2022. No. 8. pp. 36–43.
28. Zhou C., Ye B., Song Y., Cui T. et al. Effects of internal hydrogen and surface-absorbed hydrogen on the hydrogen embrittlement of X80 pipeline steel. *Int. J. Hydrogen Energy*. 2019. Vol. 44, Iss. 40. pp. 22547–22558. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2019.04.239.
29. Depover T., Vercauysse F., Elmahdy A., Verleysen P. et al. Evaluation of the hydrogen embrittlement susceptibility in DP steel under static and dynamic tensile conditions. *International Journal of Impact Engineering*. 2019. Vol. 123. pp. 118–125. DOI: 10.1016/j.ijimpeng.2018.10.002.
30. Wasim M., Djukic M. B. Hydrogen embrittlement of low carbon structural steel at macro-, micro- and nanolevels. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2020. Vol. 45. Iss. 3. pp. 2145–2156. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2019.11.070.
31. Singh V. Hydrogen induced blister cracking and mechanical failure in X65 pipeline steels. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2019. Vol. 44. Iss. 39. pp. 22039–22049. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2019.06.098.
32. Merson E. D., Poluyanov V. A. Stages of fish-eye crack growth under uniaxial tension of low-carbon steel saturated with hydrogen. *Transactions of the XVII International scientific and technical Ural school-seminar of metallurgists-young scientists. Yekaterinburg, 2015*. pp. 343–346.
33. Kuznetsov V. V., Konstantinova N. I., Frolov V. A. The influence of electrolytic hydrogen on the microhardness of some metals. *Fizika metallov i metallovedenie*. 1961. Vol. 12. No. 2. pp. 255–259.
34. Zamotorin M. I., Kosovtseva T. S. Hydrogen in low-carbon and alloy steel. *Metallurgiya*. 1957. pp. 77–94.
35. Karpenko G. V., Litvin A. K. Effect of hydrogen on the change in microhardness of structural components of low-carbon steel. *Vliyaniye rabochikh sred na svoystva stali*. 1961. Iss. 1. pp. 73–79.
36. Baymakov Yu. V., Kvint G. I. Hydrogen transfer into steel and iron during electrolytic treatment and etching. *Trudy Leningradskogo politekhnicheskogo instituta*. 1953. No. 6. pp. 72–83.
37. Beloglazov S. M. Hydrogenation of steel in electrochemical processes. Leningrad: Izdatelstvo Leningradskogo universiteta, 1975. 411 p.
38. Raczynski W. Przenikanie wodoru przez blachy zelazne w temperaturach zblizonych do pokojowej. *Arch. Hutnictwa*, 1958. Vol. 3. pp. 19–78.
39. Li X. et al. Effect of hydrogen charging time on hydrogen blister and hydrogen-induced cracking of pure iron. *Corrosion Science*. 2021. Vol. 181. 109200. DOI: 10.1016/j.corsci.2020.109200.
40. Moroz L. S., Chechulin B. B. Hydrogen embrittlement of metals. Moscow: Metallurgiya, 1967. 256 p.
41. Besnard S. Influence de la haute pukete du fer sur son aptitude au chargement en protons. *Annales de chimie*. 1961. Vol. 6. No. 3. pp. 245–283.
42. Efron L. I. Metal science in “Big” Metallurgy. Pipe Steels. Moscow: Metallurgizdat, 2012. 696 p.