

ВЛИЯНИЕ ПЛОТНОСТИ ТОКА ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОГО НАВОДОРОЖИВАНИЯ НА КОНЦЕНТРАЦИЮ ДИФфуЗИОННО-ПОДВИЖНОГО ВОДОРОДА В НИЗКОУГЛЕРОДИСТОЙ СТАЛИ МАРКИ S235JR

© 2015

Е.Д. Мерсон, аспирант

В.А. Полуянов, аспирант

Д.Л. Мерсон, доктор физико-математических наук, профессор

А.Ю. Виноградов, кандидат физико-математических наук

Тольяттинский государственный университет, Тольятти (Россия)

Ключевые слова: концентрация водорода; электролитическое наводороживание; блистеринг; газовый анализ.

Аннотация: Водородная хрупкость (ВХ) металлов и сплавов является серьезной проблемой для многих отраслей промышленности. В связи с этим данное явление интенсивно исследуется на протяжении более 100 последних лет. Несмотря на это, многие его особенности остаются необъясненными и сегодня, что зачастую затрудняет использование тех или иных материалов в условиях, благоприятных для развития ВХ. Данная работа посвящена одному из малоизученных методических аспектов исследования ВХ – проблеме контроля концентрации водорода в стали путем электролитического наводороживания. Последнее широко используется для насыщения металлов водородом в лабораторных условиях. Однако до настоящего момента не установлена однозначная зависимость концентрации диффузионно-подвижного водорода в стали от плотности катодного тока при электролитическом наводороживании. Поэтому интерпретация результатов, как правило, следующих после наводороживания механических испытаний, затруднена.

С использованием газового анализа в работе исследовано изменение концентрации диффузионно-подвижного водорода в низкоуглеродистой стали марки S235JR, а также степени повреждений ее поверхности и микроструктуры в широком диапазоне плотностей катодного тока (от 20 до 600 мА/см²) электролитического наводороживания. Установлено, что зависимость концентрации водорода в стали от плотности тока имеет гораздо более сложный вид, чем считалось ранее. Показано, что степень повреждений поверхности стали, представленных в виде блистеров, зависит от концентрации в ней водорода. Обнаружено существенное сходство между зависимостью концентрации водорода в стали от плотности тока электролитического наводороживания и зависимостью концентрации водорода в гидридообразующих металлах от давления газа при термическом наводороживании. Предложено объяснение особенностей установленной зависимости с учетом накопления повреждений микроструктуры стали.

ВВЕДЕНИЕ

С проблемой водородной хрупкости (ВХ) железа и сталей впервые столкнулись еще в 1875 г. [1]. Тогда было обнаружено, что их пластичность существенно снижается в результате насыщения водородом, выделяющимся в процессе кислотного травления. Позже аналогичный эффект был обнаружен также для других металлов и сплавов. В настоящий момент насчитываются десятки тысяч статей, а также множество обзоров и монографий, посвященных теме ВХ [2–12]. Несмотря на это, до сих пор существуют мало изученные аспекты данного явления, касающиеся в том числе методики его изучения. В частности, настоящая работа посвящена некоторым проблемам методики электролитического наводороживания и влияния его режимов на концентрацию водорода и повреждения в низкоуглеродистой стали.

Наиболее распространенный подход к изучению влияния водорода на свойства того или иного материала включает предварительное насыщение образцов данного материала водородом (наводороживание) и их последующие механические испытания. Для наводороживания образцов в лабораторных условиях в основном пользуются либо термическим (насыщение из газовой фазы), либо электролитическим (насыщение из электролита) методом [2]. Основным преимуществом первого способа является возможность создания строго заданной и одновременно равномерной концентрации водорода C_H по сечению образца. Такой эффект дости-

гается за счет нагрева образца в среде газообразного водорода до заданной температуры при известном давлении газа. При этом зависимость растворимости водорода в различных материалах от температуры и давления наводороживания хорошо изучена, что позволяет подобрать режим, соответствующий необходимой C_H . Однако, поскольку применение данного метода подразумевает нагрев исследуемого материала до сравнительно высоких температур, во многих случаях его использование недопустимо, т. к. может привести к изменению микроструктуры образца. Кроме того, для термического наводороживания необходимо специальное сложное оборудование. Поэтому для исследования ВХ металлических материалов также широко применяется электролитическое наводороживание, не требующее нагрева образца. Популярность данного метода связана в том числе с его относительной простотой. Типичная установка для наводороживания представляет собой емкость, заполненную электролитом, в которую помещены образец (катод) и контрэлектрод (анод), подключенные к источнику постоянного тока. Вследствие пропускания постоянного тока через электролит положительно заряженные ионы водорода перемещаются от анода к катоду, растворяясь в последнем. При этом, регулируя параметры электролиза, такие как плотность тока i , время наводороживания t , состав и концентрация электролита и др., можно добиться различной концентрации водорода C_H в образце. Из соображений

удобства на практике для этой цели, как правило, варьируют i или t , оставляя второй параметр постоянным. Хорошо известно, что увеличение плотности тока, как и длительности наводороживания, приводит к повышению содержания водорода в стали [2; 4]. Тем не менее на сегодняшний день нет единого мнения о точном виде данных зависимостей. В настоящей работе будет рассмотрено влияние плотности тока электролиза на концентрацию водорода в стали при постоянном времени наводороживания. Согласно результатам теоретических исследований, концентрация водорода в железе и сталях должна быть пропорциональна \sqrt{i} [4; 13]. При малых плотностях тока такие зависимости, действительно, получены экспериментально [14; 4; 15]. Однако в других работах получены также иные степенные [16], линейные [17] и логарифмические зависимости [4] C_H от i . В то же время изменение концентрации водорода в железе и сталях при больших i (>100 мА/см²) вообще мало изучено. В целом можно отметить, что исследование такого рода проводятся, как правило, либо в относительно узком диапазоне плотностей тока, либо с недостаточным количеством экспериментальных точек. Кроме того, обычно исследуют изменение полного содержания водорода в образце, в то время как основной причиной снижения пластичности стали является диффузионно-подвижный водород. Отсутствие понимания природы зависимости концентрации диффузионно-подвижного водорода $C_{диф}^H$ от параметров электролиза, несомненно, затрудняет установление связи между $C_{диф}^H$ и механическими свойствами исследуемых материалов в случае использования электролитического наводороживания. В связи с этим целью настоящей работы было установить зависимость концентрации диффузионно-подвижного водорода в низкоуглеродистой стали, а также степени повреждения ее поверхности и микроструктуры от плотности тока электролитического наводороживания.

МЕТОДИКА

Плоские образцы для газового анализа с конфигурацией, представленной на рис. 1, были вырезаны электроискровым методом вдоль направления прокатки из горячекатаного листа низкоуглеродистой стали марки S235JR толщиной 2,5 мм. Химический состав стали приведен в таблице 1. Все образцы подвергались шлифовке при помощи наждачной бумаги до номера 2500.

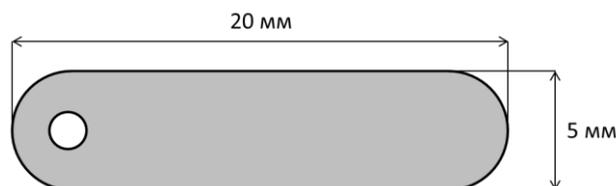


Рис. 1. Конфигурация образцов для газового анализа. Отверстие предназначено для закрепления медной проволоки

Наводороживание образцов производили в специально изготовленной для этого установке, схематично

изображенной на рис. 2, в 5 %-ном растворе H₂SO₄+1,5 г/л тиомочевины (стимулятор наводороживания) при плотностях тока в диапазоне от 20 до 600 мА/см² при постоянном времени наводороживания – 1 час. Анализ полной концентрации C_H и концентрации диффузионно-подвижного водорода $C_{диф}^H$ в стали осуществляли при помощи газоанализатора Galileo G8 фирмы Bruker методами плавления и экстракционного нагрева, соответственно. Для анализа C_H от образцов кусачками отделялись несколько мелких фрагментов. Анализ диффузионно-подвижного водорода в стали производили следующим образом: после наводороживания образец промывали в проточной холодной воде, после чего тщательно сушили и помещали в четыреххлористый углерод для обезжиривания, затем его доставали, сушили, взвешивали и запускали процедуру анализа на газоанализаторе, в момент старта анализа образец помещали в печь газоанализатора. Вся процедура от окончания наводороживания до непосредственного начала анализа занимала от 4 до 5 минут. Анализ проводился путем нагрева образца до 200 °С при скорости нагрева 20 °С/мин и последующей выдержки при данной температуре в течение 20 минут. Для проверки корректности данной методики несколько обезводороженных образцов были подвергнуты повторному газовому анализу с нагревом до 900 °С. В ходе этих экспериментов выход водорода из образцов обнаружен не был. Следовательно, диффузионно-подвижный водород полностью удаляется из стали в ходе газового анализа с нагревом до 200 °С.

Анализ поверхности и микроструктуры образцов производили с помощью конфокального лазерного сканирующего микроскопа Lext OLS4000 фирмы Olympus.

РЕЗУЛЬТАТЫ

Образцы имели типичную феррито-перлитную микроструктуру (рис. 3). Полная концентрация водорода C_H в образцах до наводороживания составляла $0,9 \pm 0,3$ ppm.

Влияние плотности тока наводороживания на концентрацию водорода. В результате электролитического наводороживания при $i=20$ мА/см² C_H возросла в 2,5 раза (до $2,3 \pm 0,2$ ppm) по сравнению с исходным значением, при этом содержание диффузионно-подвижного водорода $C_{диф}^H$ составляло 1,8 ppm (рис. 4). При дальнейшем повышении плотности тока $C_{диф}^H$ продолжала увеличиваться. Однако, как следует из рис. 4, зависимость $C_{диф}^H$ от i имеет нелинейный сигмоидальный вид. Данную зависимость можно условно разделить на три участка. В диапазоне плотностей тока – I от 20 до 240 мА/см² $C_{диф}^H$ линейно возрастает до ~5 ppm. На участке II от 240 до 340 мА/см² наблюдается резкий интенсивный рост концентрации водорода, в результате которого при $i=340$ мА/см² $C_{диф}^H$ в стали достигает 16,3 ppm. Последний участок зависимости (III) $C_{диф}^H$ от i (от 340 мА/см² и выше) характеризуется замедлением роста $C_{диф}^H$ и выходом кривой на насыщение.

Влияние плотности тока наводороживания на повреждение поверхности и микроструктуры. В процессе наводороживания происходило повреждение поверхности и микроструктуры стали. Наибольшая степень повреждений наблюдалась на краях образцов (рис. 5). Даже при самой низкой плотности тока ($i=20$ мА/см²) на поверхности образцов уже наблюдались небольшие

Таблица 1. Химический состав стали марки S235JR

Массовая доля элементов, %														
Fe	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Al	Cu	Nb	Ti	V	W	Mo
Основа	0,134	0,01	0,43	0,013	0,009	0,04	0,03	0,023	0,056	0,004	0,003	0,004	0,010	0,002

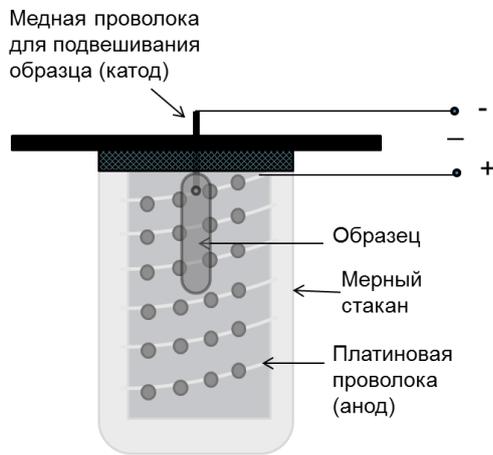


Рис. 2. Установка для электролитического наводороживания образцов

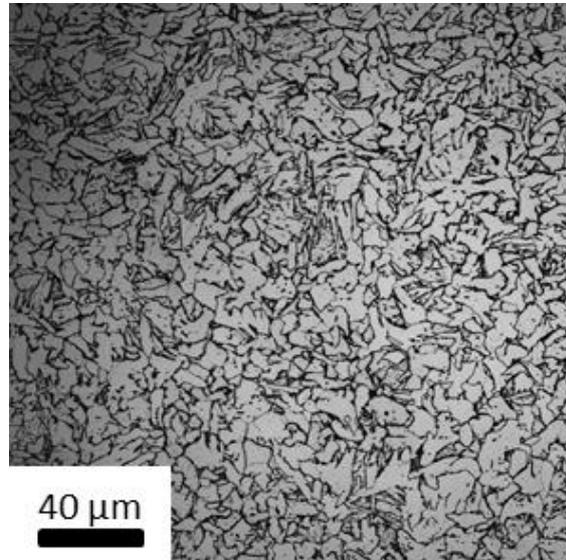


Рис. 3. Микроструктура стали S235JR

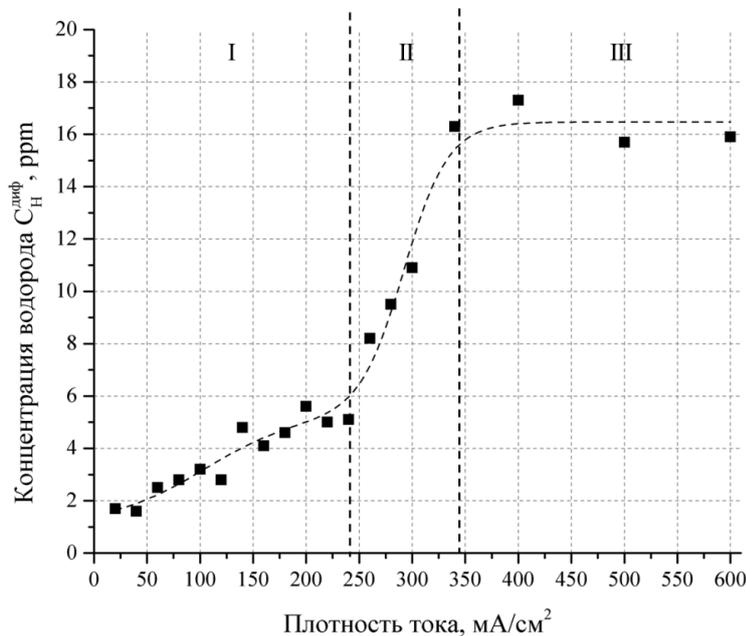


Рис. 4. Зависимость концентрации диффузионно-подвижного водорода в стали марки S235JR от плотности катодного тока электролитического наводороживания

блистеры (рис. 6 а). Данные дефекты представляют собой вздутия, вызванные раскрытием трещин, расположенных близко к поверхности металла (рис. 6 б). Хорошо известно, что образование таких трещин происходит под действием высокого давления молекулярного водорода, скапливающегося внутри различных несплошностей микроструктуры стали [14; 18–

20]. Количество и размер блистеров росли пропорционально увеличению $C_H^{диф}$ в стали. Так, из рис. 5 а и б следует, что при увеличении i с 20 до 240 mA/cm² количество блистеров на поверхности стали увеличилось незначительно, тогда как при повышении i еще на 20 mA/cm² их количество существенно возросло (рис. 5 в). При $i=340$ mA/cm² существенная часть

поверхности образца покрыта блистерами, размер которых варьируется от десятков до нескольких сотен микрон (рис. 5 д). Большие блистеры по типу представленных на рис. 6 в образуются в местах скопления нескольких трещин под поверхностью металла

ла (рис. 6 г). Дальнейшее повышение плотности тока ($i > 340 \text{ mA/cm}^2$) не приводит к существенному увеличению ни количества и размера блистеров (рис. 5 е), ни концентрации диффузионно-подвижного водорода (рис. 4).

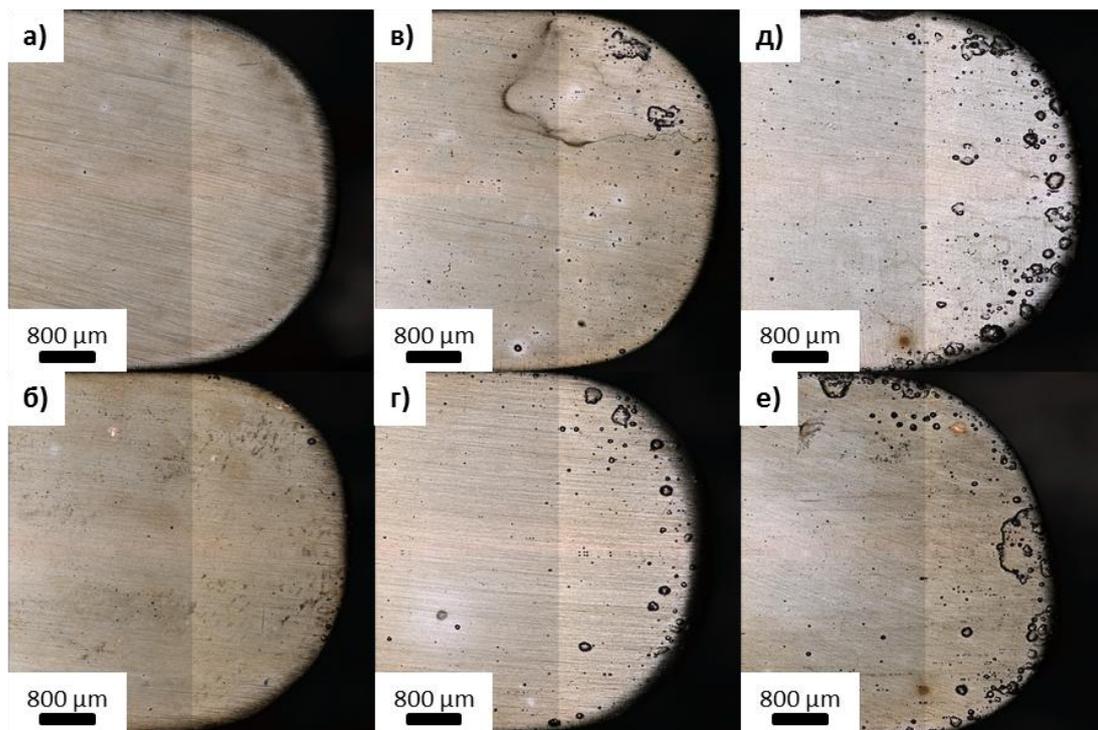


Рис. 5. Влияние плотности катодного тока электролитического наводороживания на состояние поверхности стали марки S235JR: а) 20 mA/cm^2 , б) 240 mA/cm^2 , в) 260 mA/cm^2 , г) 280 mA/cm^2 , д) 340 mA/cm^2 , е) 600 mA/cm^2

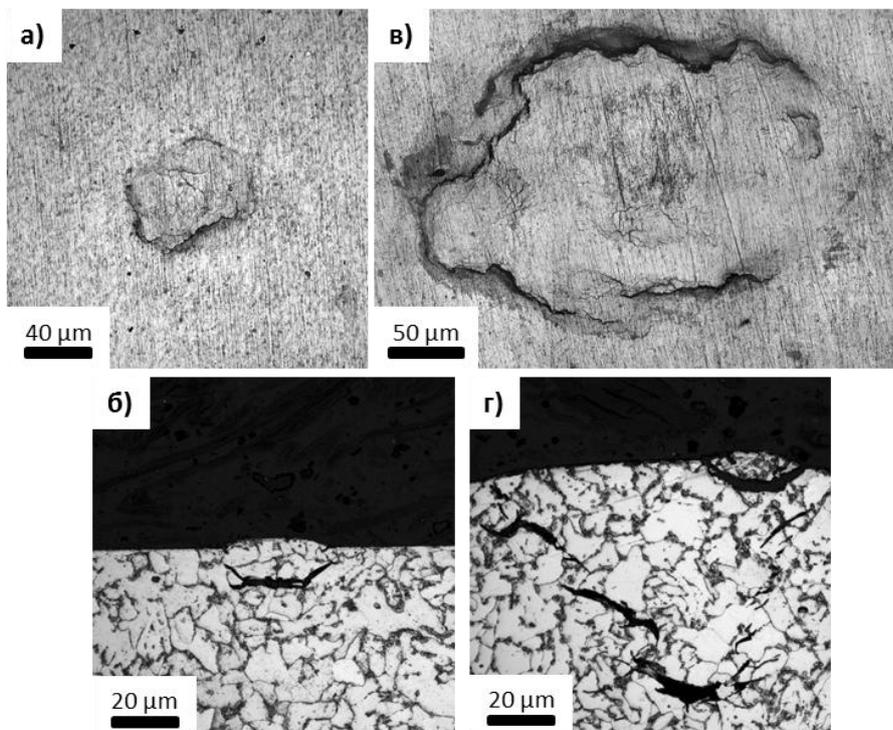


Рис. 6. Блистеры на поверхности образца (а, в) и трещины под ними (б, г), возникшие в результате наводороживания стали марки S235JR

ОБСУЖДЕНИЕ

Как показали эксперименты, варьирование плотности катодного тока i при электролитическом наводороживании является эффективным способом получения заданных концентраций водорода в низкоуглеродистой стали (рис. 4). Вместе с тем благодаря подробному исследованию $C_{\text{H}}^{\text{диф}}$ в широком диапазоне значений i установлено, что зависимость $C_{\text{H}}^{\text{диф}}$ от i имеет гораздо более сложный вид, чем считалось ранее. Очевидно, что во всем рассмотренном диапазоне плотностей тока ее невозможно описать с помощью какой-либо степенной, логарифмической или, тем более, линейной функции, хотя отдельные ее участки, по-видимому, могут быть поспешно интерпретированы таким образом. Вместо этого данная зависимость имеет сигмоидальный вид. Интересно, что точно такой же вид имеют изотермы абсорбции водорода (зависимость концентрации водорода от его давления при постоянной температуре термического наводороживания) для гидридообразующих металлов (Ti, Th, Pd и т. д.) [3]. Трехстадийный характер такой изотермы объясняют следующим образом [3]: начальный прямолинейный участок при низких давлениях является результатом образования твердых растворов внедрения водорода в металл; в следующей области давлений образуются гидриды, количество которых с повышением давления возрастает; третья область давлений, где изотерма абсорбции параллельна оси давления, отвечает насыщению металла гидридами. Железо не является гидридообразующим металлом, кроме того, в случае гидридообразующих металлов речь идет об изменении давления, а не плотности тока, следовательно, приведенное выше объяснение не может в идентичной форме применяться в случае низкоуглеродистой стали. Однако известно, что в общем случае плотность тока электролитического наводороживания может считаться пропорциональной давлению водорода при термическом наводороживании [4]. В то же время, если в качестве гидридов рассматривать водородные трещины, образующиеся в стали под действием давления водорода, то стадийность процесса электролитического наводороживания стали, как будет показано далее, может быть во многом аналогична стадийности термического наводороживания гидридообразующих металлов.

Изначально в стали находится только небольшое количество сильно связанного водорода, при этом основная часть потенциальных ловушек (границы зерен, полости вокруг неметаллических включений, поры и т. д.) остается свободной. Наводороживание образца даже при самых «мягких» режимах электролиза должно привести к практически мгновенному заполнению таких ловушек. Действительно, наводороживание при относительно низкой плотности тока ($i=20$ мА/см²) приводит к скачкообразному увеличению полной концентрации водорода в стали (в 2,5 раза). Дальнейшее увеличение плотности тока должно приводить к росту давления молекулярного водорода внутри несплошностей, при этом концентрация водорода в стали может меняться только за счет появления новых или увеличения объема уже существующих ловушек. Для начала пластического расширения сферических пор необходима достаточная концентрация в них молекулярного водорода [21]. Однако необходимая для пластического расширения поры средняя концентрация водорода в стали зависит от раз-

мера этой поры, и чем он больше, тем меньшая нужна концентрация [21]. В реальном металле всегда будет существовать некоторое количество больших несплошностей, рост которых начнется уже при малых концентрациях водорода. Поэтому даже в интервале низких $C_{\text{H}}^{\text{диф}}$ ($i=20-240$ мА/см²) на поверхности наблюдаются блистеры (рис. 5 а, б). Вместе с тем пластическое расширение основной части присутствующих в стали несплошностей должно начаться при более высоких давлениях. Действительно, при относительно низких плотностях тока ($i=20-240$ мА/см²), пока давление водорода в большинстве коллекторов не превысило предела текучести стали окружающей матрицы, концентрация водорода и количество блистеров меняется медленно и линейно. В то же время при некотором критическом значении плотности тока (в данной работе около 260 мА/см²) давление водорода внутри большинства коллекторов, вероятно, становится сопоставимо с пределом текучести стали и начинается процесс пластической деформации окружающей их металлической матрицы. В это время на поверхности образуется множество новых блистеров (рис. 5 в). Эта стадия во многом аналогична стадии образования гидридов, для начала которой также необходима некоторая критическая концентрация водорода в металле. Данный процесс должен приводить к резкой интенсификации роста концентрации водорода в стали, хотя бы по двум причинам: во-первых, происходит существенное увеличение объема коллекторов, во-вторых, вокруг коллекторов значительно возрастает плотность дислокаций, как известно, являющихся эффективными ловушками водорода [5]. Следует отметить, что в настоящей работе в основном исследовалось изменение концентрации диффузионно-подвижного водорода. Увеличение же объема коллекторов подразумевает рост концентрации молекулярного водорода. Вопрос о возможности перехода последнего в диффузионно-подвижное состояние на сегодняшний день остается дискуссионным. Долгое время считалось, что молекулярный водород может быть удален из стали только в процессе ее плавления [2]. Однако последние прямые исследования распределения водорода в железе методом трехмерной нейтронной томографии показали, что отжиг наводороженной стали в течение 48 часов всего при 50 °С приводит к полному удалению водорода из замкнутого объема водородных трещин [22]. Следовательно, в наших экспериментах при нагреве до 200 °С водород, находящийся в коллекторах, мог также выделяться из стали и давать вклад в $C_{\text{H}}^{\text{диф}}$.

Рост концентрации водорода с увеличением плотности тока происходит до тех пор, пока существует возможность образования и роста новых трещин. В связи с этим выход на насыщение кривой изменения концентрации водорода может быть объяснен двумя способами. По аналогии с насыщением гидридами некоторых металлов, в стали это может быть обусловлено ограниченным количеством потенциальных центров зарождения блистеров и отсутствием возможности их роста вследствие перекрытия их пластических зон друг с другом. Однако данный вариант вряд ли на самом деле реализуется в нашем случае, поскольку значительная часть поверхности и объема металла даже при самых высоких плотностях тока остается неповрежденной. Более вероятным объяснением является существование некоторого максимального количества

водорода, способного пройти через поверхность образца данной площади за данное время в электролите данного состава. Это количество обусловлено особенностями механизма проникновения водорода в металл [4; 6].

Если вышеизложенные рассуждения верны, то микроструктура и свойства наводороживаемого материала должны сильно влиять на вид зависимости концентрации водорода в образце от плотности тока наводороживания. Так, увеличение количества потенциальных ловушек водорода в металле, например, при измельчении зерна должно смещать левую ветвь сигмоидальной кривой по оси ординат к более высоким концентрациям водорода. В то же время более высокая прочность металла будет сдвигать первую точку перегиба на графике вправо к большим плотностям тока вследствие необходимости более высокого давления водорода для начала процесса образования блистеров, тогда как положение на оси абсцисс второй точки перегиба, где кривая выходит на насыщение, будет скорее определяться удельной поверхностью образца и составом электролита. Следует отметить, что данные рассуждения справедливы только для случая постоянного времени наводороживания, а также остальных параметров электролиза. По всей видимости, увеличение времени наводороживания будет смещать первую точку перегиба по оси абсцисс влево, поскольку за более длительный промежуток времени наводороживания необходимое для роста несплошности давление может быть достигнуто при меньшей плотности тока. Данные гипотезы будут проверены в следующих работах.

ВЫВОДЫ

1. Зависимость концентрации диффузионно-подвижного водорода в низкоуглеродистой стали от плотности катодного тока электролитического наводороживания имеет трехстадийный сигмоидальный вид.

2. Количество блистеров на поверхности низкоуглеродистой стали коррелирует с концентрацией в ней диффузионно-подвижного водорода.

3. Микроструктура и свойства наводороживаемого материала, а также состав электролита – основные факторы, определяющие вид зависимости концентрации диффузионно-подвижного водорода от плотности тока и времени электролитического наводороживания.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 14-02-31052.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Johnson W.D. On Some Remarkable Changes Produced in Iron and Steel by the Action of Hydrogen and Acids // *Proc. R. Soc. London*. 1875. Vol. 23. P. 168–179.
- Карпенко Г.В., Крипякевич Р.И. Влияние водорода на свойства стали. М.: Metallurgizdat, 1962. 196 с.
- Мороз Л.С., Чечулин Б.Б. Водородная хрупкость металлов. М.: Metallurgiya, 1967. 255 с.
- Белоглазов С.М. Наводороживание стали при электрохимических процессах. Л.: Изд-во Ленингр. ун-та, 1975. 412 с.
- Колачев Б.А. Водородная хрупкость металлов. М.: Metallurgiya, 1985. 216 с.
- Максимчук В.П., Половников С.П. Водородное растрескивание высокопрочных сталей после нанесения гальвано-химических покрытий. М.: Энергоатомиздат, 2002. 320 с.

- Шрейдер А.В. Водород в металлах. М.: Знание, 1979. 64 с.
- Bernstein I.M. The role of hydrogen in the embrittlement of iron and steel // *Mater. Sci. Eng.* 1970. Vol. 6. № 1. P. 1–19.
- Oriani R.A. Hydrogen Embrittlement of Steels // *Annu. Rev. Mater. Sci.* 1978. Vol. 8. № 1. P. 327–357.
- Hirth J. Effects of hydrogen on the properties of iron and steel // *Metall. Mater. Trans. A*. 1980. Vol. 11. № 6. P. 861–890.
- Lynch S.P. Hydrogen embrittlement phenomena and mechanisms // *Corros. Rev.* 2012. Vol. 30. № 3-4. P. 63–133.
- Robertson I.M. et al. Hydrogen Embrittlement Understood // *Metall. Mater. Trans. A*. 2015. Vol. 46. № 6. P. 2323–2341.
- Lee J.L., Lee J.Y. A theoretical model on the generation of the hydrogen induced defects during cathodic charging // *Scr. Metall.* 1985. Vol. 19. № 1. P. 341–346.
- Lee J.L., Lee J.Y. The effect of lattice defects induced by cathodic hydrogen charging on the apparent diffusivity of hydrogen in pure iron // *J. Mater. Sci.* 1987. Vol. 22. № 11. P. 3939–3948.
- Choo W. Effect of cathodic charging current density on the apparent hydrogen diffusivity through pure iron // *J. Mater. Sci.* 1984. Vol. 19. № 8. P. 2633–2638.
- Pérez Escobar D. et al. Internal and surface damage of multiphase steels and pure iron after electrochemical hydrogen charging // *Corros. Sci.* 2011. Vol. 53. № 10. P. 3166–3176.
- Jin T.Y., Liu Z.Y., Cheng Y.F. Effect of non-metallic inclusions on hydrogen-induced cracking of API5L X100 steel // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2010. Vol. 35. № 15. P. 8014–8021.
- Lee J.L., Lee J.Y. Identification of defects generated during cathodic charging in pure iron by thermal analysis technique // *Metall. Trans. A*. 1985. Vol. 16. № 3. P. 468–471.
- Wilde B.E., Kim C.D., Phelps E.H. Some Observations on the Role of Inclusions in the Hydrogen Induced Blister Cracking of Linepipe Steels in Sulfide Environments // *Corrosion*. 1980. Vol. 36. № 11. P. 625–632.
- Ren X.C., Zhou Q.J., Shan G.B., Chu W.Y., Li J.X., Su Y.J., Qiao L.J. A Nucleation Mechanism of Hydrogen Blister in Metals and Alloys // *Metallurgical and Materials Transactions A: Physical Metallurgy and Materials Science*. 2008. Vol. 39. № 1. P. 87–97.
- Штремель М.А. Разрушение. Кн. 2. М.: МИСиС, 2015. 976 с.
- Griesche A., Dabah E., Kannengiesser T., Kardjilov N., Hilger A., Manke I. Three-dimensional imaging of hydrogen blister in iron with neutron tomography // *Acta Materialia*. 2014. Vol. 78. P. 14–22.

REFERENCES

- Johnson W.D. On Some Remarkable Changes Produced in Iron and Steel by the Action of Hydrogen and Acids. *Proc. R. Soc. London*, 1875, vol. 23, pp. 168–179.
- Karpenko G.V., Kripyakevich R.I. *Vliyanie vodoroda na svoystva stali* [Hydrogen influence on steel properties]. Moscow, Metallurgizdat Publ., 1962. 196 p.

3. Moroz L.S., Chechulin B.B. *Vodorodnaya khrupkost metallov* [Hydrogen embrittlement of metals]. Moscow, Metallurgiya Publ., 1967. 255 p.
4. Beloglazov S.M. *Navodorozhivanie stali pri elektrokhimicheskikh protsessakh* [Steel hydrogen charging during electrochemical processes]. Leningrad, Leningradsky universitet Publ., 1975. 412 p.
5. Kolachev B.A. *Vodorodnaya khrupkost metallov* [Hydrogen embrittlement of metals]. Moscow, Metallurgiya Publ., 1985. 216 p.
6. Maksimchuk V.P., Polovnikov S.P. *Vodorodnoe rastreskivanie vysokoprochnykh staley posle naneseniya galvano-khimicheskikh pokrytiy* [Hydrogen cracking of high-strength steels after applying galvano-chemical coatings]. Moscow, Energoatomizdat Publ., 2002. 320 p.
7. Shreyder A.V. *Vodorod v metallakh* [Hydrogen in metals]. Moscow, Znaniye Publ., 1979. 64 p.
8. Bernstein I.M. The role of hydrogen in the embrittlement of iron and steel. *Mater. Sci. Eng.*, 1970, vol. 6, no. 1, pp. 1–19.
9. Oriani R.A. Hydrogen Embrittlement of Steels. *Annu. Rev. Mater. Sci.*, 1978, vol. 8, no. 1, pp. 327–357.
10. Hirth J. Effects of hydrogen on the properties of iron and steel. *Metall. Mater. Trans. A*, 1980, vol. 11, no. 6, pp. 861–890.
11. Lynch S.P. Hydrogen embrittlement phenomena and mechanisms. *Corros. Rev.*, 2012, vol. 30, no. 3-4, pp. 63–133.
12. Robertson I.M. et al. Hydrogen Embrittlement Understood. *Metall. Mater. Trans. A.*, 2015, vol. 46, no. 6, pp. 2323–2341.
13. Lee J.L., Lee J.Y. A theoretical model on the generation of the hydrogen induced defects during cathodic charging. *Scr. Metall.*, 1985, vol. 19, no. 1, pp. 341–346.
14. Lee J.L., Lee J.Y. The effect of lattice defects induced by cathodic hydrogen charging on the apparent diffusivity of hydrogen in pure iron. *J. Mater. Sci.*, 1987, vol. 22, no. 11, pp. 3939–3948.
15. Choo W. Effect of cathodic charging current density on the apparent hydrogen diffusivity through pure iron. *J. Mater. Sci.*, 1984, vol. 19, no. 8, pp. 2633–2638.
16. Pérez Escobar D. et al. Internal and surface damage of multiphase steels and pure iron after electrochemical hydrogen charging. *Corros. Sci.*, 2011, vol. 53, no. 10, pp. 3166–3176.
17. Jin T.Y., Liu Z.Y., Cheng Y.F. Effect of non-metallic inclusions on hydrogen-induced cracking of API5L X100 steel. *Int. J. Hydrogen Energy*, 2010, vol. 35, no. 15, pp. 8014–8021.
18. Lee J.L., Lee J.Y. Identification of defects generated during cathodic charging in pure iron by thermal analysis technique. *Metall. Trans. A*, 1985, vol. 16, no. 3, pp. 468–471.
19. Wilde B.E., Kim C.D., Phelps E.H. Some Observations on the Role of Inclusions in the Hydrogen Induced Blister Cracking of Linepipe Steels in Sulfide Environments. *Corrosion*, 1980, vol. 36, no. 11, pp. 625–632.
20. Ren X.C., Zhou Q.J., Shan G.B., Chu W.Y., Li J.X., Su Y.J., Qiao L.J. A Nucleation Mechanism of Hydrogen Blister in Metals and Alloys. *Metallurgical and Materials Transactions A: Physical Metallurgy and Materials Science*, 2008, vol. 39, no. 1, pp. 87–97.
21. Shtremel M.A. *Razrushenie. Kn. 2* [Destruction. Book 2]. Moscow, MISiS Publ., 2015. 976 p.
22. Griesche A., Dabah E., Kannengiesser T., Kardjilov N., Hilger A., Manke I. Three-dimensional imaging of hydrogen blister in iron with neutron tomography. *Acta Materialia*, 2014, vol. 78, pp. 14–22.

THE INFLUENCE OF ELECTROLYTIC HYDROGEN CHARGING CURRENT DENSITY ON THE CONCENTRATION OF MOBILE HYDROGEN IN S235JR LOW-CARBON STEEL

© 2015

E.D. Merson, postgraduate student

V.A. Poluyanov, postgraduate student

D.L. Merson, Doctor of Sciences (Physics and Mathematics), Professor

A.Y. Vinogradov, PhD (Physics and Mathematics)

Togliatti State University, Togliatti (Russia)

Keywords: hydrogen concentration; electrolytic hydrogen charging; blistering; gas analysis.

Abstract: The hydrogen embrittlement (HE) of metals and alloys is the serious problem for many industrial sectors. Therefore, this phenomenon has been intensively studied for over 100 last years. However, many of its features remain unexplained today, what makes it difficult to use certain materials in the conditions favorable for the HE development. The paper covers one of the poorly explored methodological aspects of the HE study – the issue of control of hydrogen concentration in steel using the electrolytic hydrogen charging. The electrolytic hydrogen charging is widely used under laboratory conditions for metals saturation with hydrogen. However, the unique dependence of mobile hydrogen concentration in steel on the cathodic current density during electrolytic hydrogen charging is not established until now. Therefore, the interpretation of mechanical testing results following the hydrogen charging is hindered.

Using gas analysis, the authors of this paper studied the changes of mobile hydrogen concentration in S235JR low-carbon steel and the degrees of its surface and microstructure damage in a wide range of cathodic current densities (between 20 and 600 mA/cm²) of electrolytic hydrogen charging. It is established that the dependence of hydrogen concentration in steel on the current density is much more complex than it was considered before. It is shown that the degree of steel surface damage, represented by blisters, depends on the hydrogen concentration. The authors found the substantial similarity between the dependence of hydrogen concentration in steel on the electrolytic hydrogen charging current density and the dependence of hydrogen concentration in hydride forming metals on gas pressure during thermal hydrogen charging. The authors suggested the explanation of special aspects of the established dependence taking into account the accumulation of steel microstructure damages.