

Monitorowanie degradacji wodorowej stali *in situ* podczas wodorowania katodowego poprzez badania ultradźwiękowe z wykorzystaniem głowicy Phased Array o macierzowym układzie przetworników

In situ monitoring of hydrogen degradation during the cathodic hydrogenation of steel by ultrasonic testing using 2D Phased Array probe

Streszczenie

W pracy przedstawiono wyniki badań degradacji wodorowej stali 09G2S wg. GOST 19281 poddanej wodorowaniu metodą polaryzacji katodowej, z równoczesną rejestracją sygnału ultradźwiękowego. W celu weryfikacji wyników badań ultradźwiękowych przeprowadzono szczegółowe badania mikroanalizy i mikrostrukturalne. Zastosowano techniki mikroskopii świetlnej (LM), elektronowej mikroskopii skaningowej (SEM) oraz technikę mikroanalizy rentgenowskiej składu chemicznego (EDS). Wykazano, że metoda defektoskopii ultradźwiękowej *in situ* pozwala z powodzeniem monitorować na bieżąco procesy degradacji wodorowej tj. tworzenie się wewnętrznych pęknięć, powierzchniowych mikropęknięć powstałych w wyniku pułapkowania wodoru na wtrąceniach niemetalicznych oraz powstawanie pęcherzy wodorowych.

Słowa kluczowe: degradacja wodorowa; badania ultradźwiękowe; badania *in situ*

Abstract

This paper presents the results of investigation on degradation caused by hydrogen in 09G2S carbon steel acc GOST 19281. The idea of the test was hydrogen charging by cathodic polarization in the steel with simultaneous registration of the ultrasonic signal. In order to verify the ultrasonic testing results the detailed research of microstructure were performed. Light microscopes (LM), scanning electron microscopes (SEM) and electron dispersive spectroscopy (EDS) were applied. It has been shown that the method of simultaneous ultrasonic inspection *in situ* can successfully monitor the degradation rates of the hydrogen of investigated steel. From microstructural point of view the formation of internal cracks, surface of microcracks resulting from the hydrogen trapping in the non-metallic inclusions and the formation of hydrogen blisters were observed.

Keywords: hydrogen degradation; ultrasonic testing; *in situ* testing

Wstęp

Degradacja wodorowa (korozja wodorowa) jest przyczyną wielu awarii oraz zniszczeń instalacji przemysłowych, w których istnieje możliwość pochłaniania wodoru przez metale. W zależności od gatunku stali, temperatury, środowiska czy wartości naprężeń może przejawiać się powstawaniem wewnętrznych pęcherzy wodorowych wypełnionych wodorem, metanem lub siarkowodorem, a także odwęglaniem

stali, co w konsekwencji prowadzi do obniżenia właściwości mechanicznych pracującej konstrukcji [1,2]

Proces powstawania tego typu zniszczeń jest wywołany pułapkowaniem wodoru na defektach strukturalnych i wtrąceniach niemetalicznych [2]. Do wodorowania metalu w niskich temperaturach dochodzi w większości przypadków podczas procesów technologicznych, w których zach-

Dr inż. Maciej Szwed, dr inż. Michał Gloc, dr inż. Łukasz Sarniak – Politechnika Warszawska.
Autor korespondencyjny/Corresponding author: mswed@inmat.pw.edu.pl

dzi polaryzacja katodowa powierzchni metalu z zewnętrznego źródła prądu [3÷6].

Warunki pracy instalacji przemysłowych powodują konieczność monitorowania zagrożeń wywołanych korozją wodorową. Problem ten jest niezwykle istotny ze względu na brak możliwości określenia z dużą dokładnością realnego czasu pracy instalacji. Pomimo dużej ilości prac badawczych realizowanych w tym zakresie oraz zebranego doświadczenia, trudno jest jednoznacznie przewidzieć degradację wodorową. Bezpieczeństwo eksploatacji instalacji przemysłowych oraz ekonomiczne aspekty wstrzymania działania instalacji wywołanego awarią nakazują ciągłe monitorowanie stanu materiału konstrukcji.

Obecnie intensywnie rozwija się metody monitorowania i oceny stopnia degradacji wodorowej materiałów stosowanych w instalacjach przemysłowych z wykorzystaniem nowoczesnych badań ultradźwiękowych [7÷10].

Metodyka badań

Przedmiotem badań była stal niestopowa 09G2S wg GOST 19281, którą poddano procesowi wodorowania katodowego, w trakcie którego równolegle prowadzono badania ultradźwiękowe. W celu weryfikacji wyników, na wodorowanych próbkach, przeprowadzono badania mikroskopowe przy pomocy mikroskopu świetlnego (LM) oraz skaningowego mikroskopu elektronowego (SEM). Skład chemiczny stali przedstawiono w tablicy I.

Próbki o wymiarach 29x30 mm, wycinano z blachy o grubości 25 mm. Miejsca pobrania próbek wytypowano na podstawie wyników wstępnych badań ultradźwiękowych, które polegały na przeskanowaniu całej powierzchni blachy głowicą wieloprzetwornikową i sporządzeniu mapy grubości blachy w postaci zobrazowania typu C na defektoskopie ultradźwiękowym.

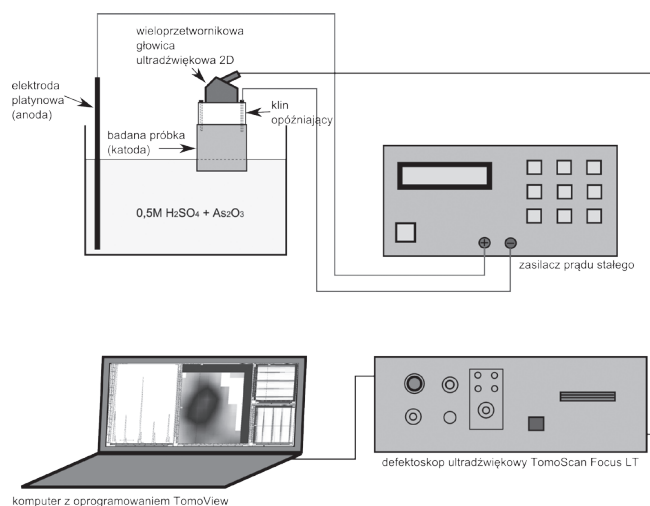
Wymiary próbek (29x30x25 mm) determinowane były wymiarami klina opóźniającego (przekładki), zastosowanego pomiędzy głowicą ultradźwiękową, a badaną próbką. Przekładkę zastosowano w celu wyeliminowania wpływu środowiska przeznaczonego do wodorowania oraz prądu elektrycznego na głowicę ultradźwiękową.

Próbki poddano procesowi katodowego nasycania wodorem z jednoczesną ciągłą rejestracją sygnału ultradźwiękowego. W tym celu wykonano specjalne stanowisko badawcze, którego schemat przedstawiono na rysunku 1.

Próbki do wodorowania przygotowano w postaci zgładów metalograficznych. Powierzchnię wstępnie szlifowano na papierach ściernych a następnie polerowano przy użyciu past diamentowych.

Nasycanie wodorem prowadzono stosując polaryzację katodową w roztworze 0,5M H₂SO₄, z dodatkiem promotora wnikania wodoru, w temperaturze otoczenia, przy gęstości prądu ~50mA/cm², w ciągu ok. 24 godzin.

W badaniach ultradźwiękowych zastosowano defektoskop ultradźwiękowy TomoScan Focus LT z systemem Phased Array. Ultradźwiękowy system Phased Array jest uzupełnieniem istniejącej bazy ultradźwiękowych urządzeń defektoskopowych. Ze względu na wysokie techniczne



Rys. 1. Schemat stanowiska do badań ultradźwiękowych prowadzonych podczas polaryzacji katodowej

Fig. 1. The scheme of ultrasonic testing continuously conducted with cathodic polarization

zaawansowanie systemu jest on wykorzystywany do specjalistycznych pomiarów związanych z określeniem i wykrywaniem pęknięć, rozwarstwień i zniszczeń erozyjnych w elementach o skomplikowanym kształcie. W prowadzonych badaniach stosowano głowicę o częstotliwości 10 MHz o macierzowym ułożeniu przetworników 11x11, co pozwoliło na obserwację rozwoju nieciągłości w czasie rzeczywistym na zobrazowaniu typu C [7].

Dane pochodzące z defektoskopu były rejestrowane co 5 minut przez komputer za pomocą programu TomoView® i specjalnie napisanego w tym celu skryptu komputerowego. Użyte oprogramowanie Tomoview® służy do obróbki, analizy i archiwizacji danych rejestrowanych przez defektoskop oraz do sterowania samym defektoskopem. [7]

Przed i po procesie wodorowania przeprowadzono szczegółowe badania mikrostrukturalne (LM, SEM) i mikroanalityczne (EDS) w celu obserwacji zmian wywołanych nawodorowaniem.

Wyniki badań

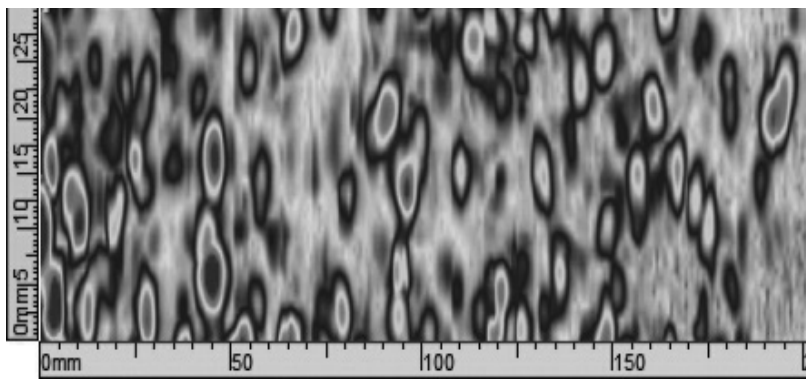
Badania ultradźwiękowe

Na powierzchni materiału w postaci blachy w stanie wyjściowym (niewodorowanym) wykonano badania ultradźwiękowe. Badania te wykazały występowanie nieciągłości materiałowych na głębokości sięgającej około połowy grubości próbki. Wynik badania przedstawiono na rysunku 2 w postaci zdjęcia z programu monitorującego. Na podstawie wyników badań ultradźwiękowych wytypowano miejsca pobrania próbek do wodorowania w taki sposób, aby pobrać je w miejscach występowania nieciągłości. Dodatkowo, w celu identyfikacji nieciągłości przeprowadzono mikrostrukturalne badania metalograficzne na przekroju poprzecznym blachy.

Tablica I. Skład chemiczny badanego materiału, [% mas.]

Table I. The chemical composition of tested material [wt. %]

Badany materiał	C	Si	Mn	Cr	Ni	Cu	S	P	Fe
09G2S (GOST 19281)	max 0,12	0,50-0,80	1,30-1,70	max 0,30	max 0,30	max 0,30	max 0,04	max 0,04	reszta

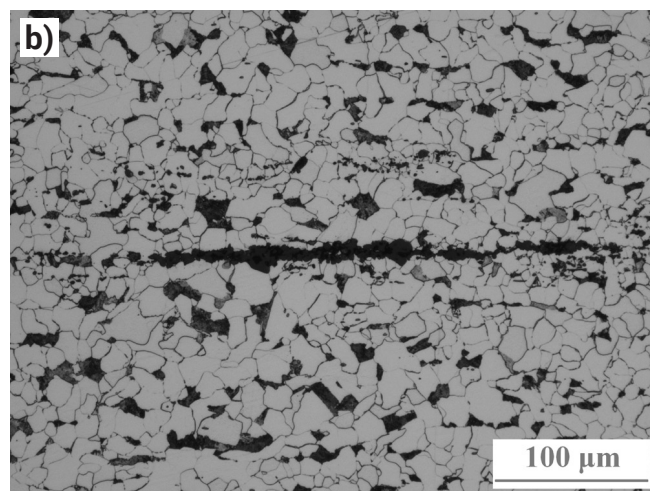
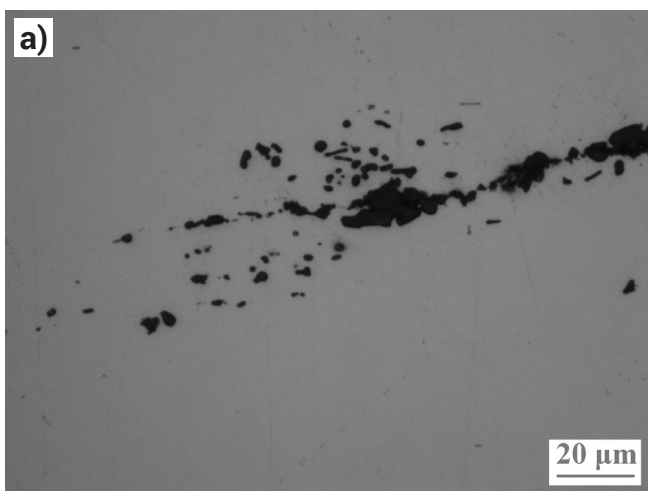


Rys. 2. Mapa występowania nieciągłości (amplitudowe zobrazowanie typu C). Kolory wskazują zmiany amplitudy (im cieplejsza barwa, tym większa amplituda zmian)
Fig. 2. The map of discontinuities observed in the sample (amplitude C-Scan). The colors indicate the amplitude changes (warmer colors indicate higher amplitude changes)

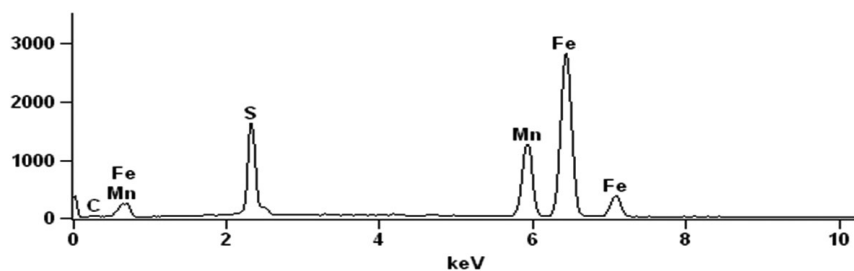
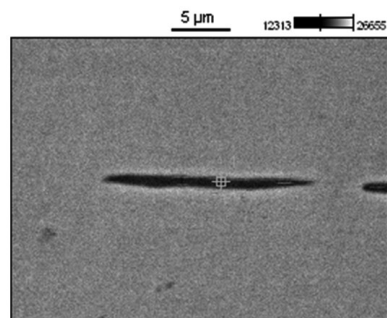
Badania mikrostrukturalne i mikroanalityczne

Obserwacje przeprowadzone przy użyciu mikroskopu metalograficznego na przekrojach poprzecznych próbek niewodorowanych wykazały, że w miejscach w których wstępne badania ultradźwiękowe wskazały na obecność nieciągłości, występują skupiska wtrąceń niemetalicznych, co przedstawiono na rysunku 3.

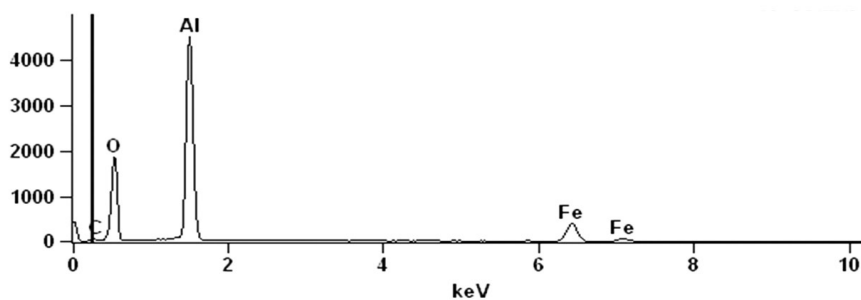
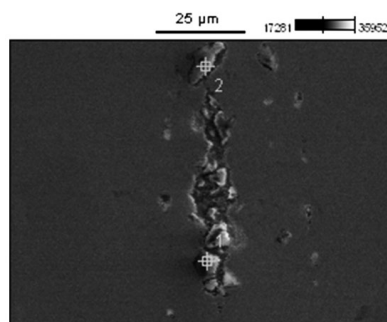
W celu identyfikacji wtrąceń niemetalicznych przeprowadzono rentgenowskie badania mikroanalityczne (EDS). Badania te wykazały występowanie dwóch typów wtrąceń niemetalicznych. Pierwsze z nich są bogate w siarkę i mangan, (rys. 4), drugie zaś bogate w tlen oraz aluminium (rys. 5).



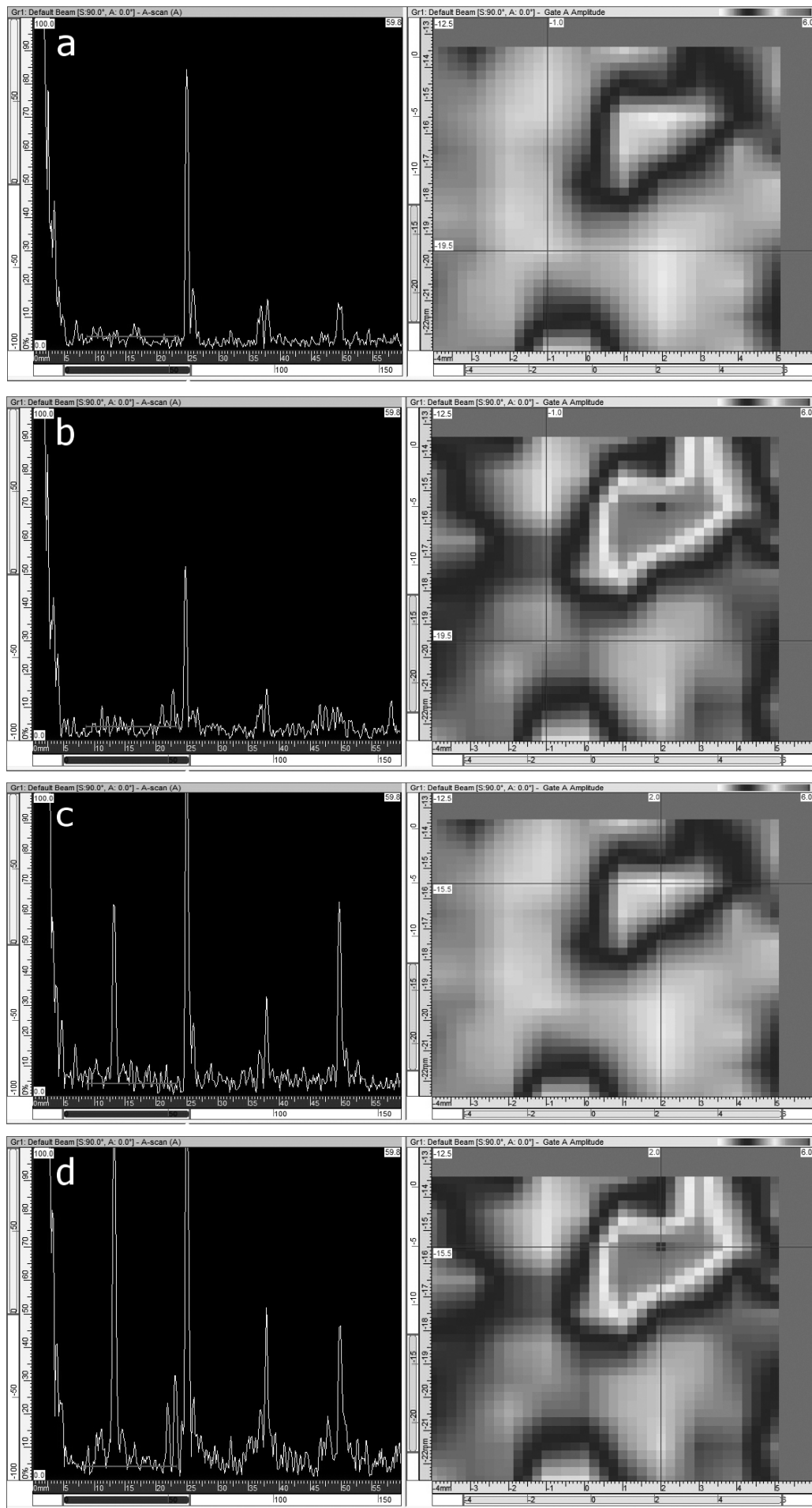
Rys. 3. Skupiska wtrąceń niemetalicznych. Próbka niewodorowana; a – nietrawiona, b – trawiona odczynnikiem Mi1Fe
Fig. 3. Agglomerates of non metallic inclusions. a - As recieved (uncharged) sample; b – As recieved (uncharged) chemically etched by Mi1Fe



Rys. 4. Punktowa mikroanaliza rentgenowska wtrąceń, X-ray EDS
Fig. 4. The point electron dispersive spectroscopy EDS investigation



Rys. 5. Punktowa mikroanaliza rentgenowska wtrąceń, X-ray EDS
Fig. 5. The point electron dispersive spectroscopy EDS investigation



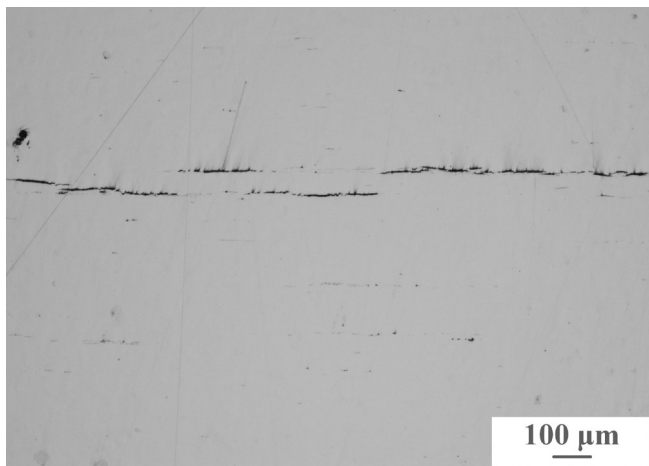
Rys. 6. Zobrazowania typu A oraz amplitudowe zobrazowania typu C po różnych czasach ekspozycji próbki: a, c – stan wyjściowy (niewodorowany), b, d – po 24h wodorowania

Fig. 6. The ultrasonic waveforms at different exposure times of the sample a, c –initial state (uncharged) , b, d - after 24h hydrogen charging

Badania ultradźwiękowe *in situ* w trakcie procesu wodorowania katodowego

Wytypowane próbki poddano procesowi wodorowania z jednoczesnym rejestrowaniem zmian wewnątrz materiału [10]. Na rysunkach 6 a-d przedstawiono zobrazowania typu A i C uzyskane przed i po wodorowaniu tej samej próbki. Przy czym, na rysunkach 6a i 6b zobrazowanie typu A pochodzi z miejsca na próbce gdzie nie występowała nieciągłość (położenie kursora na zobrazowaniu typu C), natomiast na rysunkach 6c i 6d przedstawiono przebieg fali z obszaru występowania nieciągłości. Wymiary obszaru przedstawionego na zobrazowaniu typu C wynoszą 9x9 mm.

W trakcie prowadzonego badania zaobserwowano wyraźny spadek amplitudy echa dna. Amplituda ta malała wraz z wydłużeniem czasu wodorowania. Świadczy to o wzroście tłumienia fali ultradźwiękowej przez materiał silniej nawodorowany i powodowane jest zachodzeniem procesów, które prowadzą do powstawania pęcherzy wodorowych oraz pęknięć i mikropęknięć, co skutkuje rozpraszaniem fali ultradźwiękowej. Można to zaobserwować porównując zobrazowania typu A na rysunkach 6a i 6b. Ponadto zaobserwowano silny wzrost amplitudy wskazań pochodzących od widocznych nieciągłości oraz powstawanie nowych defektów, co widać z porównania rysunków 6c i 6d. Świadczy to o pułapkowaniu wodoru w miejscach nieciągłości skutkującym ich wzrostem. Szczególnie jest to widoczne na zobrazowaniach typu C (w postaci map grubości amplitudy próbek).



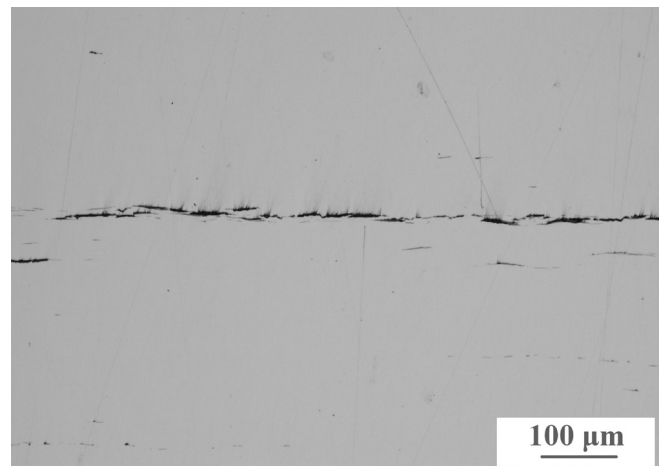
Badania mikrostrukturalne

W celu weryfikacji otrzymanych wyników badań ultradźwiękowych, na przekrojach poprzecznych próbek, w miejscach występowania nieciągłości, przeprowadzono dokładne badania mikrostrukturalne, przy użyciu mikroskopu świetlnego (LM) i skaningowego mikroskopu elektronowego (SEM), a także badania mikroanalityczne składu chemicznego (EDS). Wykonano analizę punktową oraz mapy zawartości poszczególnych pierwiastków w mikroobszarach. Badania prowadzono na próbkach po procesie wodorowania.

Do badań mikrostrukturalnych prowadzonych po procesie wodorowania próbki przecięto w miejscach, w których zaobserwowano wzrost wskazań pochodzących od nieciągłości. Wyniki obserwacji mikroskopowych przedstawiono na rysunku 7.

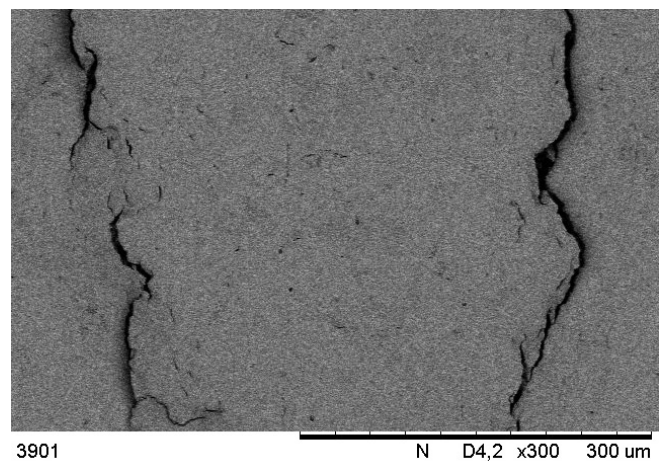
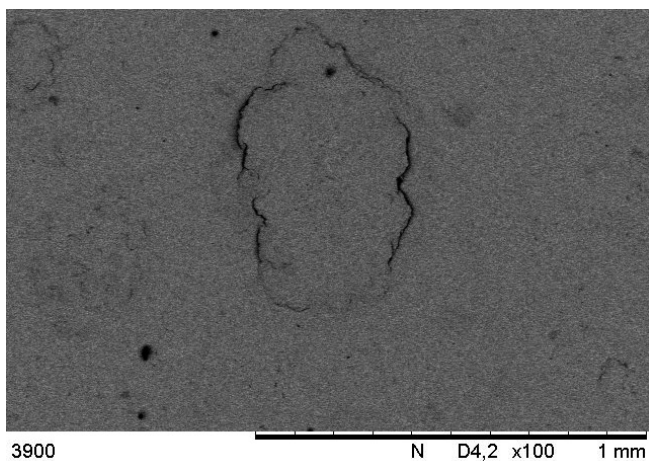
Obserwacje mikroskopowe wykazały powstawanie pęknięć (mikropęknięć) po procesach wodorowania w miejscach występowania wtrąceń niemetalicznych. W wyniku pułapkowania wodoru na wtrąceniach następuje wzrost ciśnienia sputankowanego wodoru, a w konsekwencji inicjacja pęknięcia [1,2].

Obserwacje mikroskopowe wykazały także obecność pęcherzy i pęknięć na powierzchni wodorowanej (rys. 8 i 9). Zaobserwowane zmiany strukturalne wywołane wodorem (pęcherze i pęknięcia) są przyczyną stwierdzonego rozpraszania wiązki fal ultradźwiękowych, a w konsekwencji spadku amplitudy echa dna próbki.



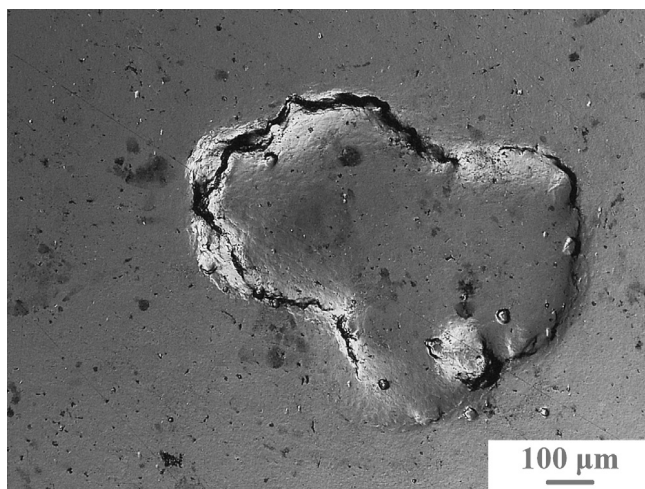
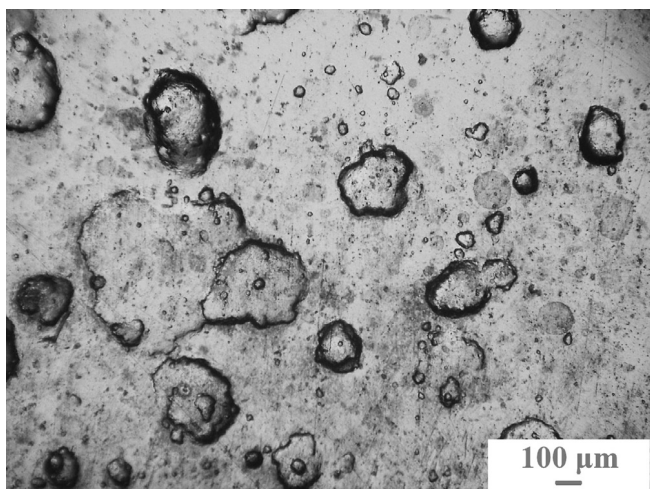
Rys. 7. Zdjęcia LM. Próbkę wodorowaną. Mikropęknięcia na przekroju poprzecznym nawodorowanego materiału, w sąsiedztwie wtrąceń niemetalicznych

Fig. 7. The LM photographs. Sample H-charged. Microcracks on the cross-section of hydrogen charged material adjacent the non-metallic inclusions



Rys. 8. Zdjęcia SEM. Pęknięcia przy pęcherzach indukowanych wodorem na powierzchni próbki

Fig. 8. SEM images. Cracks adjacent to the blisters on the sample surface



Rys. 9. Zdjęcia LM. Pęknięcia przy pęcherzach indukowanych wodorem na powierzchni próbki
 Fig. 9. The LM photographs. Cracks adjacent to the blisters on the sample surface

Podsumowanie i wnioski

Przedstawiona w niniejszej pracy metoda badań ultradźwiękowych in situ udowadnia, że możliwe jest monitorowanie procesów zachodzących w materiale w trakcie jego wodorowania.

Monitorując procesy degradacji wodorowej przy użyciu nowoczesnych badań ultradźwiękowych można wychwycić wczesne stadia tej degradacji, takie jak inicjacja i rozwój pęknięć w pobliżu wtrąceń niemetalicznych czy powstawanie pęcherzy indukowanych wodorem na powierzchni materiału. Obserwując przebieg tego rodzaju procesów można będzie w przyszłości określać okres bezpiecznej eksploatacji konstrukcji pracujących w środowisku będącym źródłem wodoru.

Praca wykonana w ramach projektu GEKON HESTOR finansowanego przez Narodowe Centrum Badań i Rozwoju (NCBiR) oraz Narodowy Fundusz Ochrony Środowiska i Gospodarki Wodnej (NFOŚiGW) w ramach konkursu GEKON.

Literatura

- [1] M. Śmiałowski: *Wodór w stali*, 1961.
- [2] P.F. Timmins P.F.: *Solutions to Hydrogen Attack in Steels*, ASM International, 1997.
- [3] T. Zakroczyński: *Wodorowe niszczenie stali*, 1997.
- [4] I. Pietkun-Greber, R. Janka: *Oddziaływanie wodoru na metale i stopy*, 2010.
- [5] W. Raczyński: *Rozpuszczalność i dyfuzja wodoru w żelazie i stali, Wodorowe i korozyjne niszczenie metali*, Praca zbiorowa pod red. Flisa J., PWN, Warszawa, 1979.
- [6] I. Pietkun-Greber, R. Janka: *Wpływ składu chemicznego i mikrostruktury na odporność stali na niszczenie wodorowe*, 2014.
- [7] Olympus: *Advances in Phased Array Ultrasonic Technology Applications*, Advanced Practical NDT Series, Olympus NDT, 2007.
- [8] Deputat J.: *Badania ultradźwiękowe*, Instytut Metalurgii Żelaza im. S. Staszica, Gliwice 1979.
- [9] Śliwiński A.: *Ultradźwięki i ich zastosowania*, Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, Warszawa, 2001.
- [10] M. Szwed, K. Lublińska, M. Wielgat, A. Zagórski, W. Spychalski, K. J. Kurzydłowski, *Evaluation of hydrogen degradation by in-situ ultrasonic testing*, 2011.
- [11] F. Reverdy, G. Ithurrlande, N. Dominguez: *Advanced Ultrasonic 2D Phased-Array Probes*, 18th WCNDT, Durban, South Africa, 2012.
- [12] Ł. Sarniak, R. Karczewski, M. Szwed: *Zastosowanie symulacji numerycznych w badaniach ultradźwiękowych detali kompozytowych*, *Przegląd Spawalnictwa*, Vol. 85, No 12.
- [13] K. Paradowski, A. Zagórski, J. Pło-wiec, M. Baradyn: *Badanie możliwości monitorowania stanu technicznego rurociągów podziemnych z wykorzystaniem emisji akustycznej*, *Przegląd Spawalnictwa*, Vol. 85, No 12.
- [14] M. Lewandowski, Z. Klimonda: *Obrazowanie ultradźwiękowe wad za pomocą metod syntetycznej apertury*, *Przegląd Spawalnictwa*, Vol. 83, No 13.