Є.І.Крижанівський, Г.М. Никифорчин

КОРОЗІЙНО-ВОДНЕВА ДЕГРАДАЦІЯ

НАФТОВИХ І ГАЗОВИХ ТРУБОПРОВОДІВ ТА ЇЇ ЗАПОБІГАННЯ

НАУКОВО-ТЕХНІЧНИЙ ПОСІБНИК

ТОМ 1

Є.І. Крижанівський, Г.М. Никифорчин

КОРОЗІЙНО-ВОДНЕВА ДЕГРАДАЦІЯ НАФТОВИХ І ГАЗОВИХ ТРУБОПРОВОДІВ ТА ЇЇ ЗАПОБІГАННЯ

Науково-технічний посібник

У трьох томах

Том 1

ОСНОВИ ОЦІНЮВАННЯ ДЕГРАДАЦІЇ ТРУБОПРОВОДІВ

Редактор
академік НАН України
В.В. Панасюк

Івано-Франківськ - Львів

2011

УДК 539.4:656.56:620.191:620.194

ББК

Крижанівський Є.І., Никифорчин Г.М. Корозійно-воднева деградація нафтових і газових трубопроводів та її запобігання: Науково-технічний посібник / Під ред. В. В. Панасюка. У 3-х т. – Т. 1: Основи оцінювання деградації трубопроводів. – Івано-Франківськ: хххххххх, 2011. – 457 с.

Розглянуто основні відомості про корозію, корозійно-механічне руйнування, тріщиностійкість і водневу крихкість конструкційних сталей. Вивчено протикорозійні властивості захисних покривів і описано методи та засоби обстеження і діагностування технічного стану трубопроводів. Подано методи розрахунку конструкційної міцності труб з корозійними дефектами.

Для науковців, інженерно-технічних спеціалістів, які працюють у галузі проектування, виготовлення та експлуатації промислових та магістральних нафтогазопроводів та резервуарів, для студентів та аспірантів відповідних спеціальностей.

Іл.: 222. Табл.: 42. Бібліогр.: 533 назв.

The main information about corrosion, corrosion-mechanical fracture, crack growth resistance and hydrogen embrittlement of structural steels are considered. Corrosion resistant properties of protective coatings and the methods and facilities of an inspection and diagnostics of pipelines technical state are given. The methods of structural strength calculation of pipe with corrosion defects are described.

For scientists, engineering specialists that work in the field of design, production and operation of oil and gas industrial and main pipelines, for students of according specialities.

Fig.: 222. Tabl.: 42. Bibliogr.: 533.

Рецензенти:
академік НАН України ***В. І. Махненко***
член-кореспондент НАН України ***В. І. Похмурський***
д-р техн. наук, професор ***Б. В. Будзуляк***

Друкується за постановою вчених рад Івано-Франківського національного технічного університету нафти і газу та Фізико-механічного інституту ім. Г. В. Карпенка НАН України

ISBN 978–966–694–076–9
ISBN 5–12–000300–1

© ІФНТУНГ, 2011
© ФМІ ім. Г.В.Карпенка, 2011

РОЗДІЛ 5
ВОДНЕВА ДЕГРАДАЦІЯ МЕТАЛІВ

5.1. Стан водню в металах

Водень у металах може знаходитися одночасно у декількох станах [1]: квазіїонному у вигляді від'ємних іонів, які розміщені у кристалічній ґратці металу; квазіїонно-протонному, коли він розчинений у кристалічній ґратці з утворенням твердого розчину впровадження; атомарному, коли розміщений у точкових і лінійних дефектах кристалічної ґратки, а також у полівакансіях, коли відсутні умови для його молізації (рекомбінації); атомарно-молекулярному – на межах зерен, міжфазних поверхнях і інших несуцільностях мікроструктури; молекулярному з фіксацією в об'ємних дефектах і дефектах мікроструктури (кластери, мікропори, тріщини, флокени тощо); хімічно зв'язаному у сполуки з металами (гідриди); хімічно зв'язаному у сполуки з неметалами, які не утворюють самостійну тверду фазу, але гази (типу H_2S, NH_3, CH_4 тощо); хімічно зв'язаному у сполуки зі солями з формуванням самостійної твердої фази (неметалічні включення, плени тощо). Рухливість водню, а це важлива характеристика з огляду на прояв водневої крихкості, суттєво залежить від його стану і у наведеній класифікації зменшується у порядку його приведення.

Наводнювання металів протікає в декілька стадій: *1* – фізична адсорбція (зумовлена дією сил Ван-дер-Ваальса між молекулами газу і поверхнею металу, при цьому відсутнє усуспільнення і перенесення електронів); *2* – хімічна адсорбція (зумовлена силами хімічної спорідненості між молекулами газу і атомами металу, при цьому молекули газу і атоми металу обмінюються електронами з утворенням ковалентного або іонного зв'язку); *3* – дисоціація молекул адсорбента на атоми; *4* – абсорбція (поглинання водню металом); *5* – транспорт водню по металу дифузійним шляхом або рухомими дислокаціями за активного чи циклічного навантажень; *6* – утворення твердого розчину або хімічних сполук. Кінцевий результат наводнювання залежить від всіх цих стадій, тому неможливість реалізації хоч би однієї блокує поглинання водню загалом. Зважаючи на це,

ЗМІСТ

ПЕРЕДМОВА **5**

ВІД АВТОРІВ **9**

1. ЗАГАЛЬНІ ВІДОМОСТІ ПРО КОРОЗІЮ МЕТАЛІВ **13**

1.1. Причини виникнення та види корозійних уражень 13
1.2. Характеристика та механізми корозійних процесів 20
1.3. Загальна характеристика методів дослідження корозійних процесів 27
1.4. Методи вимірювання швидкості корозії 36
1.5. Прискорення корозії механічними напруженнями 43
1.6. Особливості корозії сталей за дії локальних гальванопар 54
1.7. Особливості ґрунтової корозії 58
1.8. Корозія металів, спричинена блукальними струмами 66
1.9. Методи захисту від корозії та оцінка їх ефективності 70
Література до 1 розділу 79

2. ОСНОВИ КОРОЗІЙНОГО РОЗТРІСКУВАННЯ МЕТАЛІВ **84**

2.1. Поняття корозійного розтріскування металів 84
2.2. Методики випроб металів на корозійне розтріскування 87
2.3. Загальні закономірності корозійного розтріскування сталей 94
2.4. Механізми корозійного розтріскування сталей 107
2.5. Особливості корозійного розтріскування зварних з'єднань конструкційних сталей 110
2.6. Способи підвищення опору корозійному розтріскуванню металів 113
Література до 2 розділу 119

3. ОСНОВИ КОРОЗІЙНОЇ ВТОМИ МЕТАЛІВ **121**

3.1. Поняття втоми і корозійної втоми металів 121
3.2. Методики випроб металів на корозійну втому 128
3.3. Загальні закономірності корозійної втоми сталей 135
3.4. Механізми корозійної втоми сталей 142
3.5. Способи підвищення опору корозійній втомі металів 149
Література до 3 розділу 158

4. ОСНОВИ МЕХАНІКИ КОРОЗІЙНОГО РУЙНУВАННЯ .. **163**

4.1. Підходи лінійної механіки руйнування 163
4.2. Підходи нелінійної механіки руйнування 169
4.3. Особливості використання підходів механіки руйнування для

оцінювання опору росту корозійних тріщин 174
4.4. Закономірності росту тріщин корозійного розтріскування сталей 189
4.5. Закономірності росту в сталях корозійно-втомних тріщин 195
4.6. Механізм впливу корозивних середовищ на корозійно-статичний ріст тріщин у сталях 200
4.7. Механізм впливу корозивних середовищ на корозійно-втомний ріст тріщин у сталях 205
4.8. Діаграми конструкційної міцності сталей за опірністю корозійному розтріскуванню 210
4.9. Діаграми конструкційної міцності сталей за опірністю корозійно-втомному росту тріщин 215
4.10. Способи підвищення корозійної тріщиностійкості сталей 221
Література до 4 розділу 228

5. ВОДНЕВА ДЕГРАДАЦІЯ МЕТАЛІВ 232

5.1. . Стан водню в металах 232
5.2. Механізми водневої крихкості 240
5.3. Загальні закономірності впливу водню на статичну міцність сталей 249
5.4. Загальні закономірності впливу водню на втомну міцність сталей 258
5.5. Вплив водню на статичну тріщиностійкість сталей 261
5.6. Вплив водню на циклічну тріщиностійкість сталей 269
5.7. Фрактографічні особливості водневої деградації сталей 280
Література до 5 розділу 290

6. ВЛАСТИВОСТІ ПРОТИКОРОЗІЙНИХ ПОКРИВІВ ТРУБОПРОВОДІВ 294

6.1. Навантаження труб в експлуатаційних умовах 294
6.2. Основні властивості захисних покривів 302
6.3 Роботоздатність покривів трубопроводів 306
6.4. Сучасні тенденції в розробленні вітчизняних захисних покривів 322
Література до 6 розділу 330

7. МЕТОДИ ТА ЗАСОБИ ОЦІНЮВАННЯ ТЕХНІЧНОГО СТАНУ ТРУБОПРОВОДІВ 333

7.1. Загальна характеристика методів технічної діагностики 333
7.2. Основи обстеження і моніторингу стану трубопроводів 339
7.3 Внутрішньотрубна діагностика трубопроводів 343
7.4. Акустико-емісійне діагностування трубопроводів 356
7.5. Електрометричні контактні методи обстежень підземних трубопроводів 359
7.6. Безконтактні методи обстеження протикорозійного стану підземних трубопроводів 365
7.7. Електрохімічний моніторинг корозійного стану трубопроводів .. 375
7.8. Діагностика деградації властивостей сталей трубопроводів 379
Література до 7 розділу 392

8. ОСНОВНІ ПОЛОЖЕННЯ РОЗРАХУНКУ КОНСТРУКЦІЙНОЇ МІЦНОСТІ ТРУБ З ДЕФЕКТАМИ 398

8.1. Навантаження труб в експлуатаційних умовах 398

8.2. Діагностування напруженого стану трубопроводів в околі зварних з'єднань 401
8.3 Характеристика дефектів у трубопроводах 405
8.4. Оцінювання дефектів трубопроводів за ступенем небезпеки 408
8.5. Розрахунок граничного навантаження в'язкого руйнування 422
8.6. Оцінювання локального руйнування трубопровідних сталей для транспортування сумішей водню і природного газу..... 431
8.7. Методики ризик-аналізу магістральних трубопроводів 439
Література до 8 розділу 447

Наукове видання

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ, МОЛОДІ ТА СПОРТУ УКРАЇНИ
Івано-Франківський національний технічний університет нафти і газу

НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ
Фізико-механічний інститут ім. Г. В. Карпенка

КОРОЗІЙНО-ВОДНЕВА ДЕГРАДАЦІЯ НАФТОВИХ І ГАЗОВИХ ТРУБОПРОВОДІВ ТА ЇЇ ЗАПОБІГАННЯ

Науково-технічний посібник

Том 1

За редакцією академіка НАН України **В.В. Панасюка**

Крижанівський Є.І., Никифорчин Г.М.

ОСНОВИ ОЦІНЮВАННЯ ДЕГРАДАЦІЇ ТРУБОПРОВОДІВ

Редактор *Бриняк Д. С.*
Комп'ютерний набір і верстка *Греділь М. І.*

Видавництво Івано-Франківського національного технічного університету нафти і газу.
76019, Івано-Франківськ, Карпатська, 15
Друк фірми „ТАЛЯ" тел.: (03474) 46-8-98, 46-4-38, e-mail: pp.talya@ukr.net

Корозійно-воднева деградація нафтових і газових трубопроводів та її запобігання: Науково-технічний посібник / Під ред. В. В. Панасюка. У 3-х т. – Т. 1: Основи оцінювання деградації трубопроводів. – Івано-Франківськ: видавництво Івано-Франківського національного технічного університету нафти і газу, 2011. – 457 с.
ISBN 978–966–694–076–9

Розглянуто основні відомості про корозію, корозійно-механічне руйнування, тріщиностійкість і водневу крихкість конструкційних сталей. Вивчено протикорозійні властивості захисних покривів і описано методи та засоби обстеження і діагностування технічного стану трубопроводів. Подано методи розрахунку конструкційної міцності труб з корозійними дефектами.
Для науковців, інженерно-технічних спеціалістів, які працюють у галузі проектування, виготовлення та експлуатації промислових та магістральних нафтогазопроводів та резервуарів, для студентів та аспірантів відповідних спеціальностей.

ББК 39.77 – 08 + 39.76 - 08
УДК 539.4:656.56:620.191:620.194

важливо знати обмежувальну стадію наводнювання металу та умови її реалізації.

Адсорбція відіграє важливу роль у наводнюванні сталей і не тільки щодо первинності взаємодії водню з поверхнею металу. Вона понижує вільну енергію поверхні як наслідок ослаблення металевого зв'язку. За даними праці [2] водень переходить у протонний стан (позитивно заряджений іон H^+), якщо іонізаційний потенціал атомів перевищує ~ 7 еВ. Під час розчинення водню у перехідних металах, до яких належить і залізо, *s*-електрони водню переходять на незаповнену *d*-оболонку металу з нижчим енергетичним рівнем. За меншого значення іонізаційного потенціалу метал віддає свої електрони атому водню, і він стає негативно зарядженим іоном H^-.

Адсорбція водню є температурно залежна (рис. 5.1) [2]. Залежність кількості адсорбованого водню Γ за постійного тиску від температури T складна. Спадна вітка ізобари адсорбції відтворює зниження фізичної адсорбції з підвищенням температури, яке є оборотним.

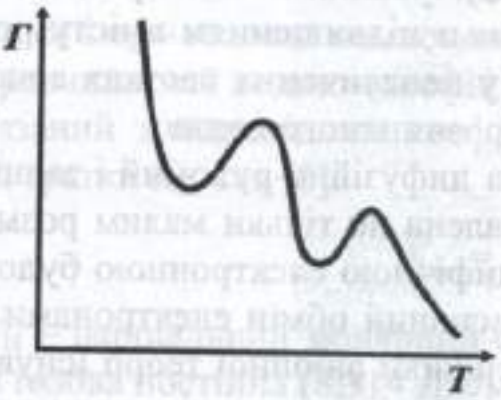


Рис. 5.1. Ізобара адсорбції газів на металах (схема).

Ріст температури інтенсифікує хімічну адсорбцію, тому кількість водню зростає, що зумовлює немонотонну залежність $\Gamma - T$ на рис. 5.1. Теплота хімічної адсорбції значно вища за теплоту фізичної і протікає повільніше (необхідно більше часу для встановлення рівноваги).

Залежності кількості адсорбованого газу від його тиску на поверхню за сталої температури подають графічно у вигляді т.зв. адсорбційних ізотерм, які описують теоретично рівняннями Ленгмюра, Фрейндліха і Тьомкіна, які базуються на різних припущеннях залежності теплоти адсорбції від ступеня заповнення поверхні атомами газу. Вважають, що достовірніші ізотерми Тьомкіна і Фрейндліха [2].

Дифузійне переміщення водню в металах часто визначає можливості його накопичення в небезпечних, через можливість локального руйнування, місцях. Дифузія водню в металах залежить не

РОЗДІЛ 5
ВОДНЕВА ДЕГРАДАЦІЯ МЕТАЛІВ

5.1. Стан водню в металах

Водень у металах може знаходитися одночасно у декількох станах [1]: квазіїонному у вигляді від'ємних іонів, які розміщені у кристалічній ґратці металу; квазіїонно-протонному, коли він розчинений у кристалічній ґратці з утворенням твердого розчину впровадження; атомарному, коли розміщений у точкових і лінійних дефектах кристалічної ґратки, а також у полівакансіях, коли відсутні умови для його молізації (рекомбінації); атомарно-молекулярному – на межах зерен, міжфазних поверхнях і інших несуцільностях мікроструктури; молекулярному з фіксацією в об'ємних дефектах і дефектах мікроструктури (кластери, мікропори, тріщини, флокени тощо); хімічно зв'язаному у сполуки з металами (гідриди); хімічно зв'язаному у сполуки з неметалами, які не утворюють самостійну тверду фазу, але гази (типу H_2S, NH_3, CH_4 тощо); хімічно зв'язаному у сполуки зі солями з формуванням самостійної твердої фази (неметалічні включення, плени тощо). Рухливість водню, а це важлива характеристика з огляду на прояв водневої крихкості, суттєво залежить від його стану і у наведеній класифікації зменшується у порядку його приведення.

Наводнювання металів протікає в декілька стадій: *1* – фізична адсорбція (зумовлена дією сил Ван-дер-Ваальса між молекулами газу і поверхнею металу, при цьому відсутнє усуспільнення і перенесення електронів); *2* – хімічна адсорбція (зумовлена силами хімічної спорідненості між молекулами газу і атомами металу, при цьому молекули газу і атоми металу обмінюються електронами з утворенням ковалентного або іонного зв'язку); *3* – дисоціація молекул адсорбента на атоми; *4* – абсорбція (поглинання водню металом); *5* – транспорт водню по металу дифузійним шляхом або рухомими дислокаціями за активного чи циклічного навантажень; *6* – утворення твердого розчину або хімічних сполук. Кінцевий результат наводнювання залежить від всіх цих стадій, тому неможливість реалізації хоч би однієї блокує поглинання водню загалом. Зважаючи на це,

тільки від будови кристалічної ґратки, але і від її дефектності. Ґратка реальних металів насичена різними дефектами, які не тільки впливають на механічні властивості матеріалу, але слугують пастками водню. За геометричною ознакою їх можна класифікувати на точкові, лінійні, двовимірні і об'ємні [2, 3]. Точковими пастками водню є вакансії, а лінійними – дислокації, трикутові межі. Міжзеренні межі, межі поділу фаз і межі двійників слугують двовимірними пастками, а місця скупчення дислокацій, мікропори і мікронесуцільності, а також локальні області об'ємного розтягування – об'ємними пастками.

Пастки можуть бути оборотними і необоротними. Водень легко покидає зворотні пастки, тоді як у необоротних він так сильно зв'язаний у молекулярній формі, що його вважають дифузійно нерухомим. Такі пастки ще називають колекторами водню. До оборотних пасток належать дислокації, а до необоротних – мікропори і мікронесуцільності. Крім того, пастки водню в металах поділяють на насичувані і ненасичувані. У насичуваних концентрація водню прямує до певного граничного рівня з підвищенням вмісту розчиненого у ґратці металу. І, навпаки, у ненасичених пастках вона росте необмежено з ростом кількості розчиненого водню.

Відповідно водень поділяють на дифузійно-рухомий і залишковий. Висока рухомість водню зумовлена не тільки малим розміром його атома (0,48 Å), але і його специфічною електронною будовою, в результаті якої відбувається інтенсивний обмін електронами водню і вільними електронами. Прихильники аніонної теорії існування водню вважають, що енергетично вигідніша ситуація, коли водень не віддає, а отримує електрон, створюючи електронну структуру типу $1s^2$, що відповідає електронному рівню інертного гелію.

Процеси поглинання і десорбції водню оборотні, поки не утворились чи розпались сполуки чи структури. Якщо нагрівати метал до температури нижче 200°С, то обмежувальними під час десорбції водню є поверхневі процеси, тому швидкість його десорбції з приповерхневих шарів збільшується з ростом температури швидше, ніж дифузія в об'ємі металу. При вищій температурі обмежувальною стадією стає дифузія водню.

Сам процес наводнювання може спричиняти розвиток дефектності металу як через появу нових дефектів, так і ріст існуючих. Зокрема, існуючі двовимірні пастки, наприклад, міжзеренні і міжфазні границі, можуть стати в результаті поглинання водню тривимірними необоротними і, відповідно, ненасиченими.

Зі збільшенням пластичної деформації металу, яке супроводжується ростом його дефектності, підвищується розчинність у ньому водню. З іншого боку, наводнювання металу може інтенсифікувати пластичну деформацію, на що вказує збільшення густини дислокацій [4]. Це може викликати т.зв. водневий наклеп.

Розчинність водню у металах залежить від їх кристалічної будови. Зокрема, у γ-залізі вона суттєво більша, ніж у α-залізі. Відповідно зі швидким зниженням температури, яке унеможливлює вихід водню дифузійним шляхом, в металі фіксується надлишкова (нерівноважна) його концентрація. Термоциклуванням у водні в області α ↔ γ-переходу зафіксовано ефект аномальної динамічної пластичності [5].

Дифузію водню (характеризується коефіцієнтом дифузії D) в металах інтенсифікують розтягувальні напруження внаслідок об'ємного розширення металу, яке пов'язане з гідростатичним напруженням:

$$\sigma = (\sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3)/3, \qquad (5.1)$$

де σ_1, σ_2 і σ_3 – головні компоненти тензору напружень. Тоді коефіцієнт розчинності водню (коефіцієнт Сівертса K_S) в ідеальній ґратці пов'язаний з відповідним коефіцієнтом для розтягнутої напруженнями ґратки $K_{S\sigma}$ так [6]:

$$K_{S\sigma} = K_S \exp\left(\frac{V_H \sigma}{RT}\right), \qquad (5.2)$$

де V_H – парціальний молярний об'єм водню у металі; R – універсальна газова постійна (8,314 Дж/моль К); T – температура, К.

За наявності напружень можуть утворюватися кластери водню навіть у бездефектному металі через тенденцію до локалізації [7]. При цьому утворення кластера зменшує сумарну енергію деформування ґратки порівняно з такою дією окремих атомів водню.

Важливу роль у дифузії водню відіграє градієнт напружень. Тоді водень пришвидшено дифундує в область підвищених напружень і там накопичується до концентрацій, які на порядки перевищують середню в металі.

Дифузія водню структурночутлива, вона може суттєво змінюватися за незначних змін складу і мікроструктури. Зазначимо, що дифузія водню у α-залізі значно інтенсивніша, ніж у γ-залізі. Рівноважна концентрація водню (рис. 5.2), розчиненого в залізі за різних T і p, свідчить про стрибкоподібну зміну його кількості в металі за температури поліморфного перетворення і про істотно вищу розчинність в γ-залізі проти α-заліза.

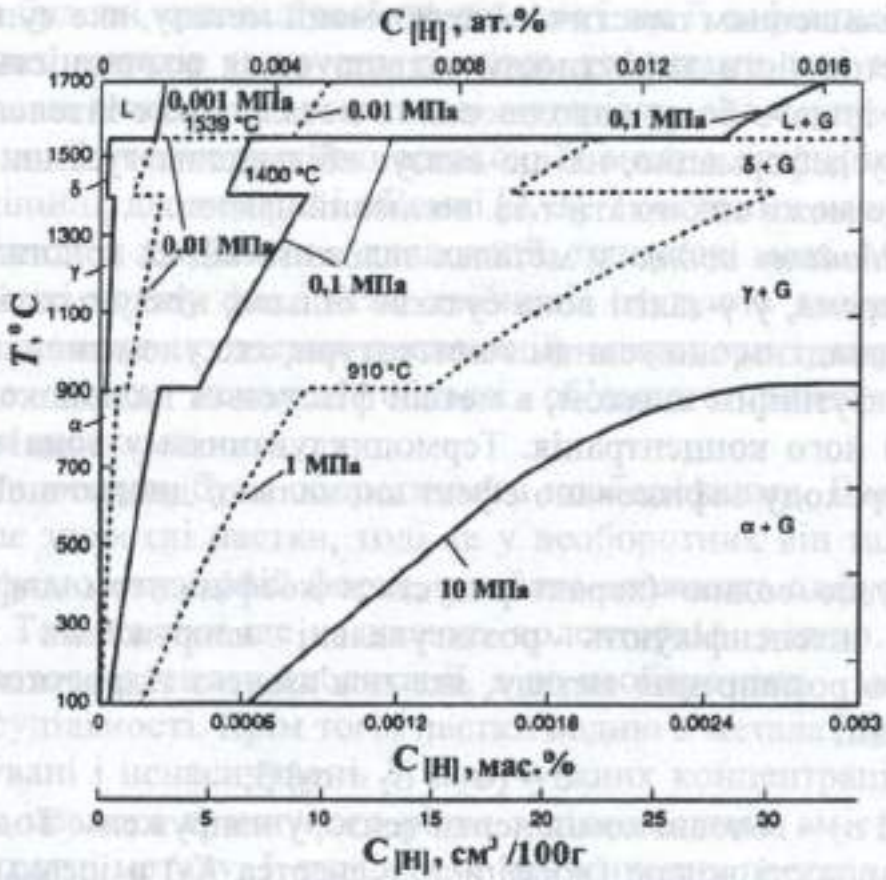


Рис. 5.2. Рівноважні діаграми кількості розчиненого в залізі водню C_H за різних температури T і парціального тиску водню в робочому середовищі (цифри поруч з кривими) [8].

Особливу роль у дифузії водню відіграють його пастки, оскільки пасткування водню є конкурентним процесом стосовно його дифузії. Тому пластична деформація утруднює дифузію водню (зменшується коефіцієнт D). З огляду на роль дефектності металу часто вирізняють дифузію водню по тілу і межею зерна, а також окремо визначають коефіцієнт дифузії водню крізь ідеальну ґратку металу і ефективний D_{eff}, який вітворює рухомість водню в реальному металі. Поверхневі дефекти і пастки знижують ефективний коефіцієнт дифузії.

Нема єдиного погляду на роль вуглецю у дифузії водню. Згідно з працею [9] зі збільшенням його вмісту в сталі до 0,9% швидкість дифузії підвищується, а вище 0,9% – падає. Проте за даними [4] вуглець зменшує коефіцієнт дифузії водню, оскільки, розміщуючись у міжвузлах кристалічної ґратки заліза, утруднює переміщення атомів водню. В табл. 5.1 наведено результати впливу 0,15…1,00% вуглецю на коефіцієнт дифузії водню за температури 20 і 100°С [1]. Зазначимо чітке зростання коефіцієнта дифузії з підвищенням температури відпуску сталі (наближенням мікроструктури до рівноважно-

го стану). Така закономірність не завжди справджується, фіксують екстремум за відпуску при 300°С і пояснюють це домінуючою роллю меж поділу карбідних виділень і феритної матриці, які слугують колекторами водню (рис. 5.3) [4].

Таблиця 5.1. Коефіцієнт дифузії водню *D* залежно від вмісту вуглецю і температури відпуску сталей

C, %	*D* (см²/с) за температури відпуску, °С								$T_{випроб}$, °С
	100	200	300	400	500	600	700	900	
0,15	0,8	1,5	2,5	5,0	10,0	50,0	90,0	1000	20
0,16	13,0	6,1	2,9	4,9	6,8	8,4	–	–	100
0,22	8,5	4,4	1,9	2,9	5,5	6,1	–	–	100
0,45	0,3	0,3	0,5	0,6	2,5	7,0	25,0	50	20
0,65	0,1	0,13	0,25	0,6	1,3	5,0	10,0	20	20
0,85	0,06	0,07	0,15	0,3	1,0	2,5	8,0	10	20
0,99	4,2	0,3	0,02	0,16	0,7	1,5	2,2	–	100
1,00	0,04	0,06	0,09	0,20	1,0	2,5	9,0	13	20

Кремній у сталі загалом понижує дифузійну рухомість водню, проте за досягнення концентрації більше 1,5% може її знижувати [10]. Хром, молібден і нікель активують його рухливість в сталях, проте за особливо високого вмісту молібдену і нікелю можливе заповільнення дифузії водню.

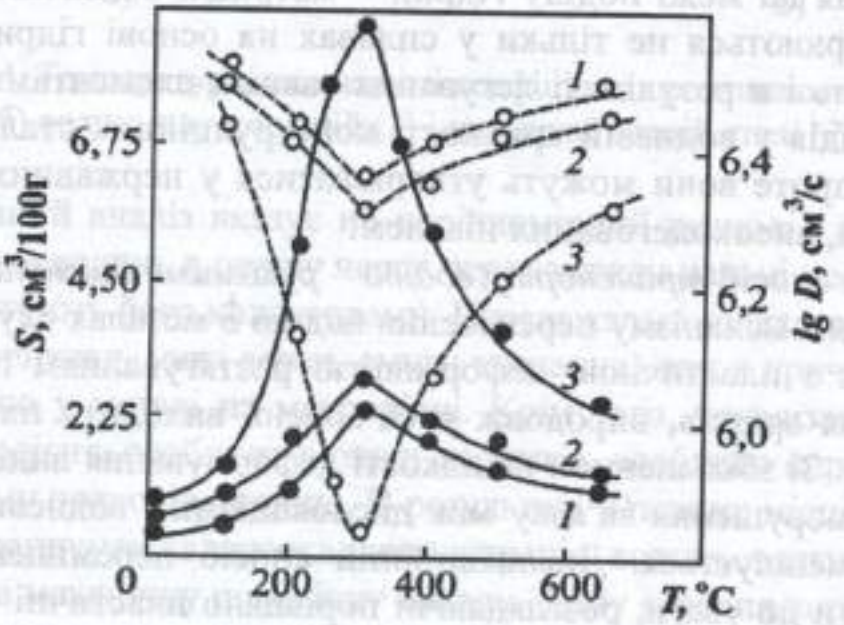


Рис. 5.3. Вплив температури відпуску на коефіцієнт дифузії *D* і оклюзії *S* водню залізовуглецевих сплавів зі вмістом вуглецю, %: *1* – 0,16; *2* – 0,22; *3* – 0,99.

Неметалеві включення також впливають на акумуляцію металом водню. Зокрема, сталям з виділеннями нітриду титану властива низька оклюзивна здатність, а виділення сульфіду марганцю сприяють адсорбції водню на поверхні металу та слугують його колекторами. Зростає абсорбційна ємність за воднем холодновальцьованої кип'ячої сталі через виділення сульфідів. Крім того, подрібнення неметалевих включень може суттєво підвищити розчинність водню в сталях [4].

З підвищенням температури в межах інженерних температур експлуатації технічного обладнання пришвидшує дифузію водню на порядки. Температурна залежність коефіцієнта дифузії водню різна для різних температурних інтервалів, але для кожного з них її можна описати закономірністю Арреніуса:

$$D = D_0 \exp\left(\frac{-E_D}{RT}\right). \qquad (5.3)$$

На рис. 5.4 подано визначені експериментально температурні залежності, коефіцієнтів розчинності та дифузії водню для двох різних за будовою кристалічної гратки сталей [11]. Як розчинність, так і дифузія зростають на порядки зі зміною температури від 0 до 500°С. Такі ж відмінності і між двома різними класами сталей, тільки вищій інтенсивності дифузії відповідає нижча розчинність водню.

Для гідридотвірних металів (Mg, Ti, Zr, V, Nb, Ta, Ni) важлива роль гідридів, як правило, крихких фаз, утворення яких супроводжується значним збільшенням об'єму. Це зумовлює внутрішні напруження на межі поділу гідрид – матриця. Зазначимо, що гідриди утворюються не тільки у сплавах на основі гідридотвірних металів, але і в результаті легування такими елементами. Загалом роль гідридів у водневій крихкості конструкційних сталей не така важлива, проте вони можуть утворюватися у нержавних аустенітних сталях, високолегованих нікелем.

Інший спосіб *транспорту водню – рухомими дислокаціями*. Доказом такого механізму перенесення водню в металах слугують експерименти з пластичною деформацією розтягуванням попередньо наводнених зразків, впродовж якої водень виходить на поверхню металу [2]. Зі збільшенням швидкості деформування виділення водню через порушення зв'язку між дислокаціями і водневими атмосферами зменшується. Дислокаційний спосіб переміщення водню варто брати до уваги, розглядаючи порівняно пластичні сталі, а також за циклічного навантаження, коли у мікрообластях металу, в тому числі і в межах циклічної (реверсивної) пластичної зони у вершині втомної тріщини, тривало функціонує рух дислокацій. Дифу-

зійному способу транспорту водню віддають перевагу для низькопластичних сплавів, яким властивий високий тривісний напружений стан і високий градієнт концентрації напружень навколо вершини дефекту. Дефектна нерівноважна структура високоміцних сталей типу пересичених твердих розчинів є сприятлива для водневого окрихчування саме за дифузійним механізмом транспорту водню.

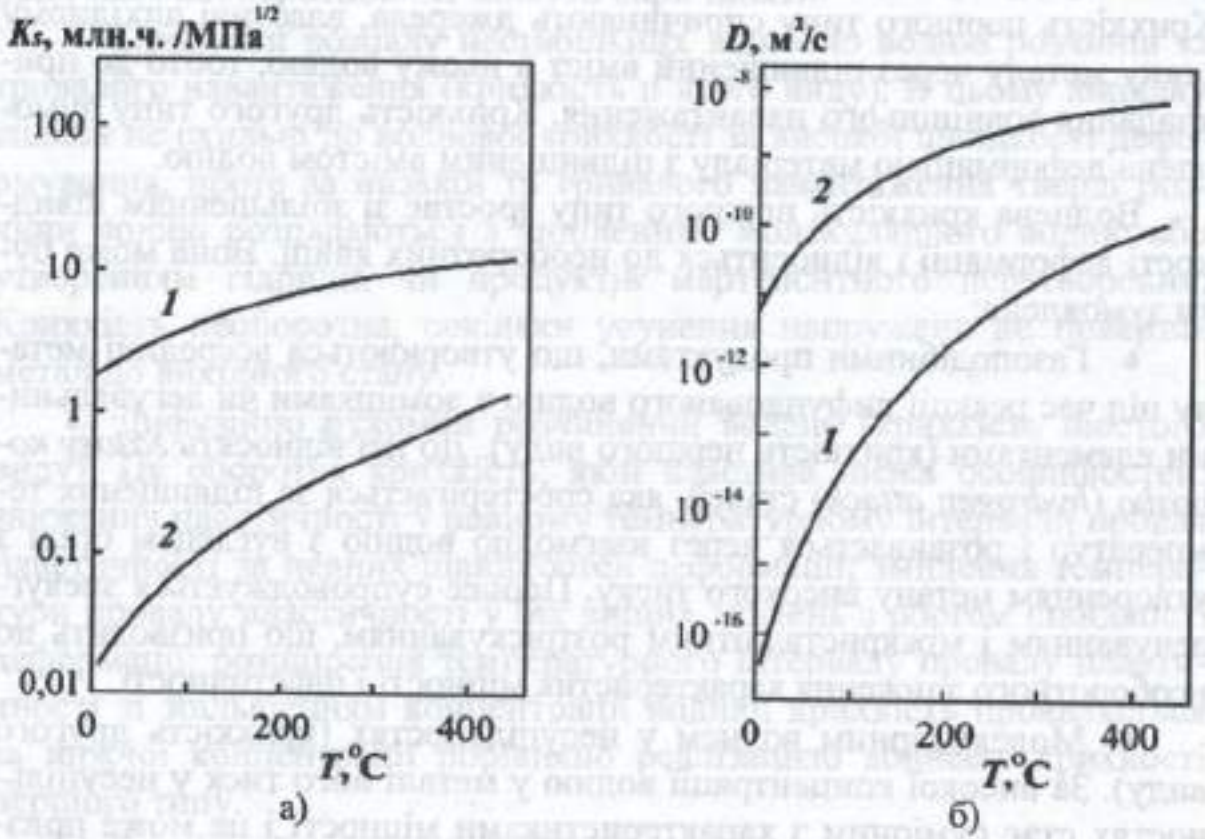


Рис. 5.4. Температурні залежності коефіцієнтів розчинності (а) та дифузії (б) водню в аустенітній (*1*) і низьколегованій сталі (*2*) [11].

Виконаний аналіз вказує на нерівномірний розподіл абсорбованого металом водню, в першу чергу через завжди наявні у металі пастки, які слугують його колекторами. Переважальні шляхи транспорту водню (наприклад, межі зерен, смуги ковзання) теж є причиною градієнта водню у металі на макрорівні. Крім того, локалізація напружень, їх градієнт, особливо в околі дефектів, особливо сприяють нерівномірному розподілу водню. В результаті у певних місцях на макрорівні накопичується висока концентрація водню, здатна суттєво вплинути на механічну поведінку металу. Тому середня концентрація водню в багатьох випадках свідчить лише про загальний ступінь наводнювання, а не можливості прояву водневої крихкості.

5.2. Механізми водневої крихкості

Під терміном "воднева крихкість" розуміють не обов'язково окрихчувальну дію водню, а вплив цих негативних явищ на механічну поведінку конструкційних сплавів, зумовлених підвищеним вмістом у них водню. За загальновизнаною класифікацією Б.А. Колачова [2] розрізняють два типи і шість видів водневої крихкості. Крихкість першого типу спричиняють джерела, властиві вихідному стану металу через підвищений вміст в ньому водню, тобто до прикладання зовнішнього навантаження. Крихкість другого типу зумовлена деформацією матеріалу з підвищеним вмістом водню.

Воднева крихкість першого типу зростає зі збільшенням швидкості деформації і відноситься до необоротних явищ. Вона може бути зумовлена:

- Газоподібними продуктами, що утворюються всередині металу під час реакції дифундованого водню з домішками чи легувальними елементами (крихкість першого виду). До неї відносять *газову корозію* (*hydrogen attack*) сталей, яка спостерігається за підвищених температур і розвивається через взаємодію водню з вуглецем сталі з утворенням метану високого тиску. Процес супроводжується зневуглечуванням і міжкристалітним розтріскуванням, що призводить до необоротного зниження характеристик міцності і пластичності.
- Молекулярним воднем у несуцільностях (крихкість другого виду). За високої концентрації водню у металі його тиск у несуцільностях стає сумірним з характеристиками міцності і це може призводити до локального руйнування і без прикладання навантаження. Тоді воднева крихкість стає необоротною.
- Крихкими продуктами перетворення, що утворилися під час взаємодії металу з воднем (крихкість третього виду). Це, в першу чергу, утворення крихких гідридів, властиве титановим, цирконієвим і іншим металам та їх сплавам. Оскільки розчинність водню в цих металах мала, то крихкість проявляється вже за низької його концентрації, коли починають формуватися гідриди. Прикладом цього виду крихкості є також спричинене воднем мартенситне перетворення в метастабільних аустенітних сталях, що понижує пластичність металу, а іноді – і самовільне його розтріскування. Крихкість необоротна, оскільки десорбцією водню досягнути перетворення мартенситу в аустеніт неможливо.
- Розчиненим воднем (крихкість четвертого виду). Специфічний вид, властивий титановим сплавам, ніобію і ванадію, що прояв-

ляється за великих швидкостей деформації і низьких концентрацій водню, недостатніх для утворення гідридів. Цьому виду крихкості властиві закономірності, як за холодноламкості, зумовленої домішками вуглецю, кисню і азоту.

Воднева крихкість другого типу проявляється у певному діапазоні температур і швидкостей деформації, і може бути як оборотною, так і необоротною. Її можуть спричиняти:

- Продукти розпаду нестабільних відносно водню розчинів за тривалого навантаження (крихкість п'ятого виду). В цьому випадку сплави не схильні до водневої крихкості за високої швидкості деформування, проте за низької та тривалого навантаження тверді розчини водню розпадаються з виділенням молекулярного водню або утворенням гідридів чи продуктів мартенситного перетворення. Крихкість необоротна, оскільки усунення напружень не повертає метал до вихідного стану.
- Дифузійно рухомий розчинений водень (крихкість шостого виду). Це оборотна крихкість, якій властива низка особливостей: зниження пластичності у певному температурному інтервалі; провал пластичності за певних швидкостей деформації; зміщення температури провалу пластичності у бік вищих значень з ростом швидкості деформації; розширення температурного інтервалу провалу пластичності зі збільшенням концентрації водню; крихкість проявляється за нижчої концентрації порівняно реалізацією водневої крихкості першого типу.
- Зовнішній водень (крихкість сьомого виду). Це окремо виділений за наведеною класифікацією вид крихкості за ознакою надходження в метал водню ззовні чи в умовах спільної взаємодії корозивного середовища з металом (наприклад, в умовах КР і корозійної втоми), хоч подальший прояв водню всередині металу вже відповідатиме одному чи декільком попередньо розглянутим видам водневої крихкості, в тому числі і видам першого типу. Тому віднесення сьомого виду саме до водневої крихкості другого типу не має спеціального обґрунтування.

З розширенням використання останнім часом терміну "воднева деградація" замість "воднева крихкість" змінилися підходи і до класифікації явищ негативного впливу водню на механічну поведінку і руйнування металів. Зокрема, водневу деградацію поділяють за зовнішніми проявами на три групи ефектів [12–14]: власне водневе окрихчування, під яким розуміють у першу чергу оборотне водневе окрихчування; воднева деградація як наслідок утворення нових вод-

невмісних фаз (наприклад, метан) або фазових чи структурних перетворень з участю водню (наприклад, розпад перліту в результаті сумісної тривалої дії водню і підвищених температур); воднева деструкція – розвиток множинної (розсіяної) пошкодженості.

Таким чином, негативний вплив водню на фізико-механічні властивості (воднева деградація) конструкційних сплавів може проявлятися через, з одного боку, полегшення руйнування матеріалу від приповерхневих мікро- так і макротріщин (деградація поверхні), а з іншого – зміну "в об'ємі" металу його структури і розвиток у ньому розсіяної пошкодженості (деградація металу). Деградація поверхні виявляється через пришвидшення воднем кінетики росту тріщини і її тривалість, як правило, менша, ніж стадії деградації металу. Останню можна охарактеризувати як інкубаційний період, впродовж якого стан матеріалу погіршується, поки не будуть створені умови для зародження і поширення тріщини.

Наведена класифікація механізмів водневої крихкості за Б.А. Колачовим чи водневої деградації згідно з [12–14] сформована і з урахуванням певних механізмів впливу водню на деформування і руйнування металів. Цьому питанню присвячені основні монографічні праці з роботоздатності конструкційних металів і сплавів у водневмісних середовищах. Стосовно конструкційних сталей їх можна систематизувати в кілька гіпотез.

Гіпотеза молекулярного водню К. Цапфе і К. Сімса [15] передбачає створення високого тиску у внутрішніх пустотах і несуцільностях металу в результаті рекомбінації атомарного водню у молекулярний. За достатнього тиску матеріал в околі дефекту деформується і це утруднює ковзання і спричиняє крихкість. Пізніше таку схему спростили, припускаючи, що напруження від тиску молекулярного водню сумуються зі зовнішніми напруженнями, що понижує рівень руйнівного навантаження.

Важливим аспектом реалізації цієї гіпотези є транспорт водню до несуцільності. В першу чергу розглядають дифузійний механізм руху водню, оскільки за високої швидкості деформування воднева крихкість часто не проявляється. Проте допускають, що водень може дифундувати площинами ковзання, які є шляхами полегшеної дифузії або транспортуватися рухомими дислокаціями.

Вважають, що такий механізм справедливий, у першу чергу, для низькоміцних вуглецевих чи низьколегованих сталей за електролітичного наводнювання. За високої густини катодного струму концентрація іонів водню на поверхні металу еквівалентна його тиску в

тисячі МПа за кімнатної температури [16]. Частина іонів водню надходить у метал і, рухаючись до несуцільностей, якими можуть бути крім явних пор також поверхні поділу фаз, неметалевих включень тощо, рекомбінує в них до стану молекулярного водню. Якщо електролітичний процес тривалий, то водень надходитиме в колектори, поки парціальний тиск дисоційованого водню в них не відповідатиме концентрації іонів водню на зовнішній поверхні (тоді швидкості дифузії водню від зовнішньої поверхні до колекторів і у зворотному напрямі вирівняються і збільшення тиску водню у колекторах припиниться). Експериментально реалізація такого механізму впливу водню підтверджується утворенням за інтенсивного електролітичного наводнювання пухирців на поверхні та розтріскування металу у приповерхневих шарах. На рис. 5.5 наведена схематично кінетика приповерхневого здуття (блістера) в результаті тривалого електролітичного наводнювання [2]. Спочатку продифундований із поверхні вглиб металу водень накопичується у пастках (рис. 5.5, а), а пізніше утворює зародкову тріщину (рис. 5.5, б). Подальше збільшення його тиску у тріщині спричиняє її субкритичний ріст до певної довжини, переважно паралельно поверхні (рис. 5.5, в). Якщо метал листового прокату, то ріст тріщини у напрямі вальцювання буде протяжніший через стрічкове розміщення карбідів і неметалевих включень (наприклад, сульфідів марганцю). На останній стадії

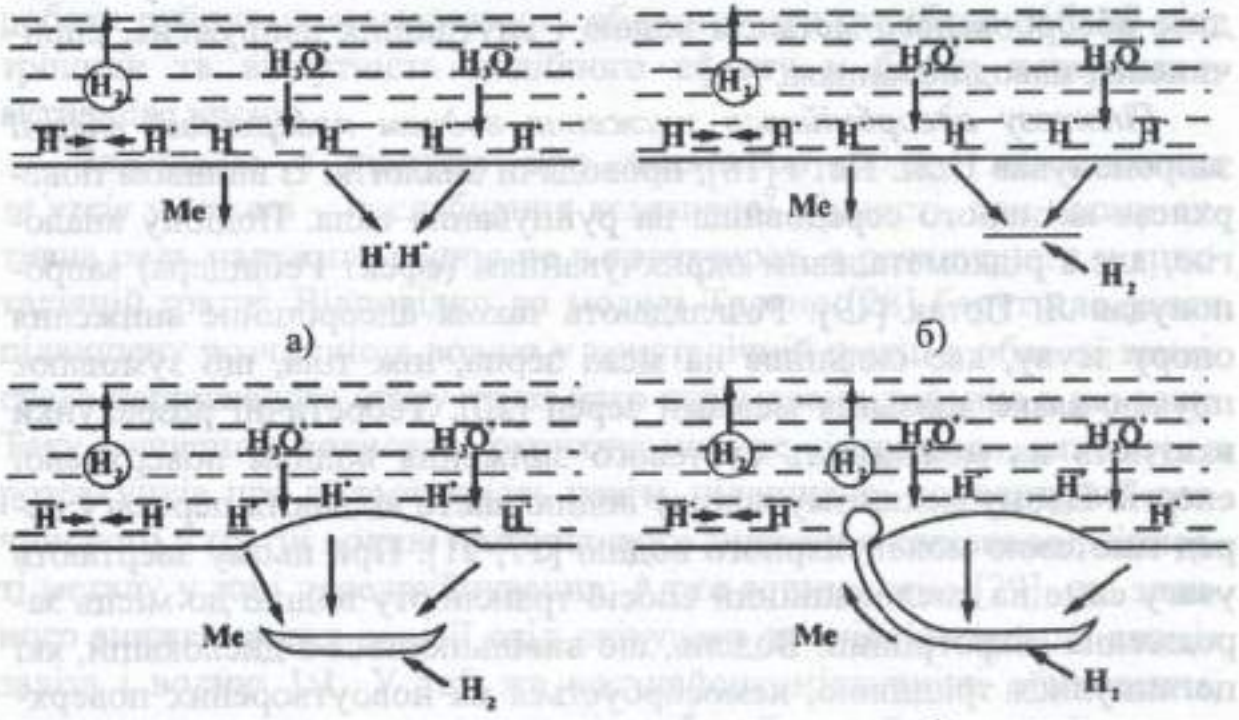


Рис. 5.5. Схема формування блістера [2].

свого розвитку, коли поверхня здувається від тиску рекомбінованого водню і зростає роль зсувової компоненти напружень, тріщина розвивається за механізмом поперечного зсуву, міняючи напрям росту у бік поверхні з виходом на неї (рис. 5.5, г).

Воднева деструкція за цим механізмом властива і за швидкого охолодження насиченого воднем металу. Яскравим прикладом цього є розшарування металу в напрямі вальцювання (блістеринг) після охолодження обробленого на металургійних станах прокату. Небезпека такої деструкції зростає зі зниженням чистоти сталі за домішками.

За низької інтенсивності наводнювання чи невеликої його тривалості воднева крихкість за механізмом молекулярного водню оборотна, тобто після десорбції водню відновлюються пластичні властивості металу. За інтенсивнішого наводнювання створюваний рекомбінацією водню тиск зумовлює розвиток пошкодженості, тому подальша дегазація металу повністю не усуває ефект попереднього наводнювання, а тільки в частині відсутності внутрішніх напружень від молізації водню.

Гіпотеза молекулярного водню як беззаперечного автономного механізму руйнування сталей піддається критиці [14, 17]. Не заперечуючи існування підвищеного тиску водню у мікропорожнинах, вважають, що він не може відігравати вирішальної ролі в прояві воднєвої крихкості. Необоротний процес розвитку пошкодженості без прикладання зовнішнього навантаження можна пояснити і сумісною дією абсорбованого металом водню і внутрішніх напружень, спричинених наводнюванням.

Гіпотезу адсорбційного зниження воднем поверхневої енергії запропонував Н.Ж. Петч [18], проводячи аналогію із впливом поверхнево-активного середовища на руйнування скла. Подібну аналогію, але з рідкометалевим окрихчуванням (ефект Ребіндера) запропонував Я. Потак [19]. Розглядають також адсорбційне зниження опору зсуву, яке сильніше на межі зерна, ніж тіла, що зумовлює пружно-вязке ковзання межами зерен [20]. Теоретичні розрахунки вказують на можливість суттєвого зниження воднем поверхневої енергії. Цьому механізму впливу водню часто віддають перевагу перед гіпотезою молекулярного водню [17, 21]. При цьому звертають увагу саме на дислокаційний спосіб транспорту водню до місць зародження мікротріщин. Водень, що вивільнюється з дислокацій, які поглинулися тріщиною, хемосорбується на новоутворених поверхнях, через що поверхнева енергія зменшується. Прямими експери-

ментами методом масспектроскопії вторинних іонів встановлено, що іони водню негативно заряджені, тому фізична причина воднево-го окрихчування полягає в утворенні шару аніонів водню на поверхні зародкових мікротріщин, що знижує поблизу густину вільних електронів, а отже, полегшує подолання тріщиною потенційного бар'єра, зменшує напруження руйнування і зумовлює втрату стійкості мікротріщин.

Одна з різновидностей гіпотези адсорбційного зниження міцності передбачає [22], що дія хемосорбованого водню призводить не до окрихчування, а до пластифікації локальних об'ємів металу в околі вершини тріщини. Це зумовлено дальнодією хемосорбованих атомів водню, яка проявляється на міцності міжатомних зв'язків у площині ковзання на деякій віддалі від вершини тріщини. Таким чином, внаслідок зниження поверхневого бар'єра полегшується вихід дислокацій на поверхню і генерування їх поверхневих джерел. А підвищення характеристик міцності та показника деформаційного зміцнення під впливом водню пов'язують з "водневим наклепом", зумовленим інтенсивним генеруванням дислокацій.

У подальшому адсорбційну теорію підтвердили і дослідження механічної поведінки конструкційних сталей у газоподібному водні [23–26].

Критика адсорбційної теорії полягає ось у чому [27]: недооцінка роботи руйнування, нездатність обґрунтувати стрибкоподібний ріст тріщини та відсутність подібного ефекту у більш поверхнево-активного кисню.

Важливою є гіпотеза про *зниження воднем міжатомних зв'язків* у металі – послабнення когезивної міцності, при цьому активна роль належить водню не в колекторах, а розчиненого у кристалічній ґратці. Відповідно до моделі Трояно [28] беруть до уваги підвищену розчинність водню у кристалічній ґратці в області тривісного напруженого стану через його спрямовану дифузію в цю зону. Таку концепцію водневого окрихчування не підтримали, виходячи з розрахунків про недостатність навіть підвищеної концентрації розчиненого у ґратці водню для суттєвого зниження когезивної міцності металу у зоні передруйнування. Адже встановлено [29], що значного зниження сил когезії слід очікувати за співвідношення атомів заліза і водню 1:1. У той же час найоптимістичніші обчислення, враховуючи припущення, що весь абсорбований у металі водень знаходиться у твердому розчині, показують співвідношення одного атома водню на декілька тисяч атомів заліза.

Розвитком моделі Трояно стала теорія Оріані [30], за якою причиною руйнування залишається зниження когезивного зв'язку між атомами ґратки, проте воно відбувається "атом за атомом" у вершині атомно гострої тріщини. Таким чином, в ідеалі досить одного атома водню, але на вістрі тріщини (тоді справджується співвідношення атомів заліза і водню 1:1), щоби розірвати зв'язок між атомами заліза. Разом з тим реальна тріщина завжди деформаційно затуплена і далека від ідеально гострої, проте послідовники цієї теорії вважають, що поверхня вершини тріщини завжди гостра на атомному рівні.

Якісно вищого рівня "гіпотеза декогезії" досягла завдяки висновку про збільшення кількості 3*d*-електронів під впливом водню [31], що послаблює зв'язки між атомами заліза. Підтвердженням цього є пришвидшення самодифузії та дифузії атомів домішок і впорядкування в перехідних металах під впливом водню [32].

Гіпотеза зниження воднем міжатомних зв'язків узгоджується з часто спостережуваною зміною під дією водню механізму руйнування від в'язкого до крихкого, відривного. Тому вважають, що вона застосовна у першу чергу для низькопластичних сталей, для яких зміна механізму руйнування яскраво проявляється як на мікро- (відкол), так і макрорівні (відрив).

Окремо виділяють гіпотези про *взаємодію водню з дислокаціями* [2]. Фактично їх суть полягає найімовірніше не у поясненні причин самого акту руйнування, а у способі транспорту водню до певних локальних місць впродовж активної пластичної деформації, тобто переміщення атомів водню рухомими дислокаціями. Цим обґрунтовують підвищену концентрацію водню у місцях, в яких скупчуються дислокації.

У дислокаційній моделі водень розглядають як міжвузлову домішку, яка розміщена на розширеному боці дислокації, утворюючи "хмари Котрела" [33]. Закріплені воднем дислокації втрачають свою рухомість, що посилює опір пластичній деформації у місцях скупчення дислокацій з підвищеною концентрацією водню. Це створює передумови для зародження тріщин за нижчих напружень і деформацій за менш енергоємним механізмом руйнування.

Розглянуті гіпотези водневого окрихчування часто взаємопов'язані, тому їх використовувати ізольовано від інших не варто. Запропоновано гіпотези, які поєднують несуперечливі положення одних з доповненнями від інших, і покликані усунути такі суперечності. Зокрема, дислокаційно-декогезійна гіпотеза водневого окрихчування [34] передбачає, що основна частина абсорбованого мета-

лом водню зосереджена на дислокаціях, а в зоні ядра дислокації його атомна концентрація може досягати одиниці, а це вже відповідає умові локального декогезійного ефекту. За певного співвідношення енергії дислокаційного накопичення напружень від зовнішнього навантаження та концентрації водню створюються умови для зародження мікротріщини. Цим усувається основний аргумент проти суто декогезійної гіпотези впливу водню, пов'язаний з низькою середньою концентрацією розчиненого водню в металі. Зазначимо, що тут дислокаційній компоненті гіпотези водневої крихкості відводиться не стільки роль транспортування водню до місця утворення тріщини, як взаємодія з дислокаційним скупченням, яка порушує усталену до дії водню рівновагу.

Дискусійним залишається питання про окрихчувальну чи, навпаки, пластифікувальну роль водню. Окрихчувальна дія водню сприймається легше, в користь неї загалом більшість ознак, які свідчать про зниження пластичності матеріалу, опору крихкому руйнуванню (енергоємності руйнування), відкольний мікромеханізм розвитку тріщини тощо.

Не викликає заперечення полегшення воднем (порівняно з деформуванням і вакуумом) виходу на поверхню дислокацій, що пов'язане з його адсорбційним впливом, і це можна розглядати з засад пластифікувальної дії водню. Проте полегшення воднем на макрорівні пластичної деформації мало би підтверджуватися зниженням на макрорівні границі плинності. Але експериментальні дані тут суперечливі. До того ж зменшення воднем границі плинності ще не означає послаблення опору пластичному деформуванню, якщо брати до уваги створення наводнюванням внутрішніх розтягувальних напружень у металі. Тоді ці напруження складатимуться з напружень від зовнішнього навантаження, що призведе до зниження границі плинності. Тоді можна навіть вважати, що фізично водень підвищує опірність пластичній деформації (зсуву), але поява залишкових напружень нівелює цей ефект аж до протилежного.

Якщо ж дотримуватись зміцнювальної дії водню, то не завжди це призводить до негативного ефекту через дуалізм впливу водню на опірність руйнуванню конструкційних сталей: зниження ним опору відриву (відколу) і підвищення опору зсуву [35]. Аналізуючи проблему водневої крихкості, головну увагу звертають на негативний вплив водню через зниження ним опору відриву. Проте для тих випадків, коли опірність руйнуванню визначає опір зсуву, а це в першу чергу для циклічного навантаження, можна очікувати і позити-

вного ефекту. Такі результати отримано під час випроб на втомну міцність сталей підвищеної пластичності в газоподібному водні, коли втомну міцність визначає опір циклічній мікротекучості [36]. Тут очевидна аналогія із закономірностями низькотемпературної крихкості, коли зниження пластичності і опору крихкому руйнуванню супроводжується підвищенням втомної міцності при дії низьких температур. Разом з тим подібність прояву одного феномена у наводненому матеріалі і за низьких температур випроб, де його однозначно пояснюють зміцненням матеріалу, дає можливість підійти до загального аналізу з єдиних позицій – підвищення опору циклічній мікротекучості. Тобто наводнювання, як і пониження температури, виступає зміцнювальним чинником сталей під час руйнування за механізму зсуву.

Рис. 5.6. Схема, яка ілюструє зміну механізму руйнування з крихкого до в'язкого з підвищенням температури випроб.

Дуалізм впливу водню на механічну поведінку сталей узгоджується і з класичною схемою М.М. Давиденкова в координатах напруження σ – температура випроб T, дещо модифіковану на рис. 5.6 [37]. Матеріалу властиві температурні залежності опору в'язкому (крива *1*) і крихкому (крива *2*) руйнуванню. За навантаження матеріалу за понижених температур швидше досягається опір відриву, що й зумовлює крихке руйнування. З підвищенням температури випроб зменшується опір в'язкому і зростає опір крихкому руйнуванню, що призводить до зміни механізму (за температури крихко-в'язкого переходу T_c) – реалізується в'язкий механізм. Наводнювання підвищує опірність металу в'язкому руйнуванню (крива *1'*), тобто опір зсуву, і зменшує – крихкому руйнуванню (крива *2'*), тобто опір відриву. Відповідно це зсуває температуру крихко-в'язкого перехо-

ду T_c^H у бік підвищених температур, тобто розширюється температурний діапазон прояву крихкого механізму руйнування. Разом з тим, якщо реалізується в'язкий механізм, то за вищих напружень σ, вказуючи на позитивний (зміцнювальний) вплив водню. На рис. 5.6 розмежовано температурні діапазони негативного і позитивного впливів водню за точкою перетину кривих опору зсуву ненаводненого і опору відриву наводненого металу.

5.3. Загальні закономірності впливу водню на статичну міцність сталей

Вплив водню на механічну поведінку конструкційних матеріалів різноманітний і залежить від їх структурно-металургійного стану, ступеня насичення воднем, умов механічного навантаження (температури і швидкості деформування, ступеня тривісності напруженого стану, тривалості навантаження). Для статичного навантаження основні закономірності прояву водневого окрихчування систематизували ще Г.В. Карпенко і Р.І. Крипякевич [16].

Стандартні випроби на механічні властивості гладких зразків, попередньо насичених воднем, однозначно вказують на зниження характеристик міцності (рис. 5.7) [16]. Зі збільшенням концентрації водню C_H в сталі найінтенсивніше знижується границя міцності (○). Границі плинності і пропорційності змінюються не так суттєво, проте синхронно, але неоднозначно: можлива немонотонність їх зміни.

Пластичність за відносним видовженням δ знижується, в основному, внаслідок зменшення зосередженої частини деформації зразка, тоді як водень менше впливає на рівномірну деформацію δ_p.

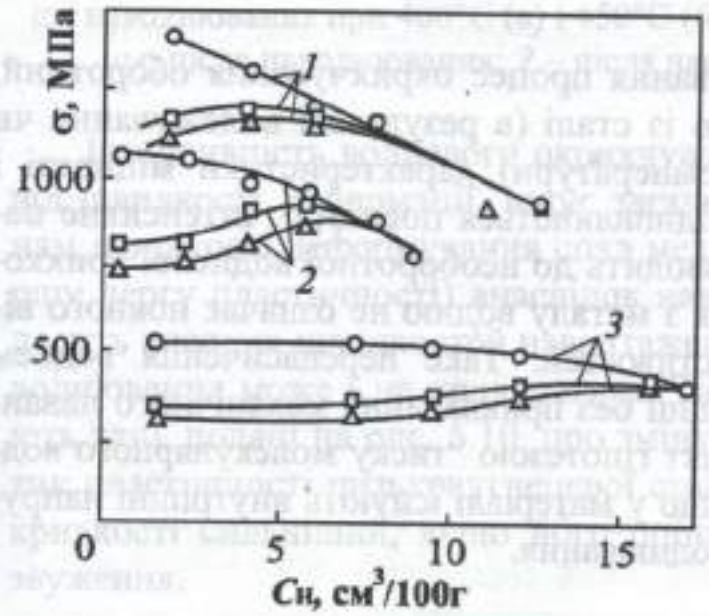


Рис. 5.7. Вплив концентрації водню C_H на границю міцності (○), плинності (□) і пропорційності (Δ) [16]:
1 – загартована сталь 25ХНМА;
2 – відпалена сталь ШХ15;
3 – відпалена сталь 1020.

Вважають [16], що чутливішим до водневої крихкості є відносне звуження, тому за його зміною краще оцінювати зниження пластичності матеріалу в результаті наводнювання зразка, обчислюючи коефіцієнт впливу водню:

$$\beta_н = \frac{\psi_н}{\psi} \cdot 100\%, \qquad (5.4)$$

де $\psi_н$ – відносне звуження наводненого зразка.

На рис. 5.8. наведено приклад зміни коефіцієнта впливу водню $\beta_н$ за зміною ψ від концентрації водню у металі. Вже за порівняно незначних концентрацій водню (1…2 см^3/100 г) сталі різко втрачають свою пластичність. Інтенсивніше наводнювання слабше понижує пластичність сталей, при цьому за концентрацій 5…6 см^3/100 г появляється платоподібна ділянка незалежності пластичності від подальшого збільшення вмісту водню.

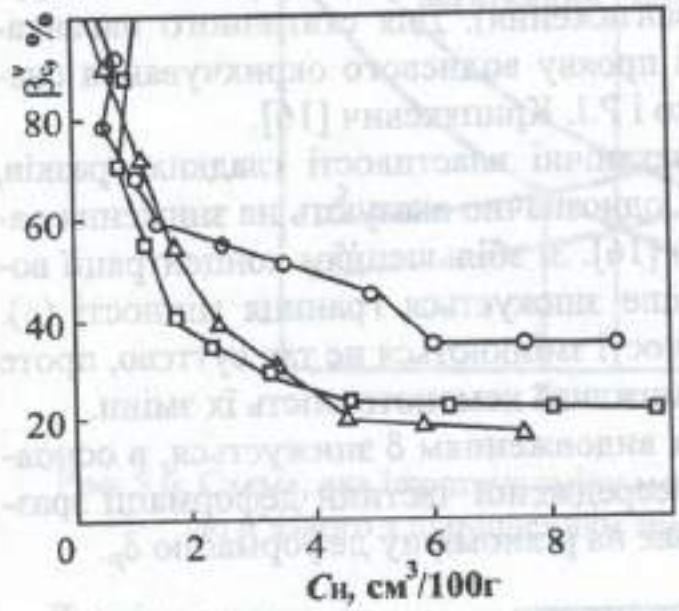


Рис. 5.8. Залежність коефіцієнта впливу водню $\beta_н$ від його концентрації $C_н$ у низьколегованих сталях 34ХМ (○), 34ХН2М (□)і 34ХН3М (Δ).

За незначного наводнювання процес окрихчування оборотний, тобто після десорбції водню із сталі (в результаті вилежування чи витримки за підвищеної температури) характеристики міцності і пластичності, як правило, відновлюються повністю. Інтенсивне насичення сталей воднем призводить до необоротної водневої крихкості, коли подальше усунення з металу водню не означає повного відновлення механічних властивостей. Таке перенасичення воднем сприяє утворенню пор і тріщин без прикладання механічного навантаження. Пояснюють цей факт гіпотезою "тиску молекулярного водню" або "декогезивною", якщо у матеріалі існують внутрішні напруження, в тому числі і від наводнювання.

На рис. 5.9. наведено результати Л.А. Глікмана і Н.Н. Колгатіна з випроб сталі 20 розтягуванням після витримування зразків впродовж різного часу в атмосфері водню при 400 і 450°С і тиску ~ 20 МПа. Зразки випробовували у двох станах: зразу після наводнювання (рис. 5.9, а) і після дегазації (десорбції водню) нормалізацією (рис. 5.9, б). Майже повне відновлення властивостей отримано тільки для незначного часу високотемпературного наводнювання.

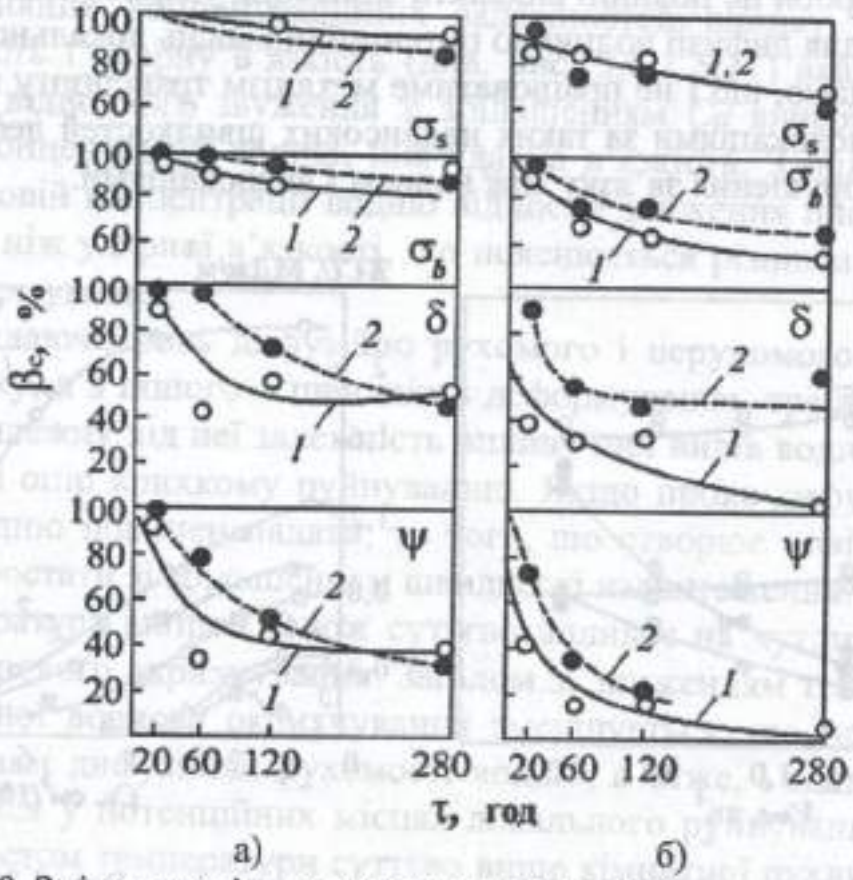


Рис. 5.9. Зміна механічних властивостей сталі 20 залежно від тривалості наводнювання при 400°С (а) і 450°С (б) [16]: *1* – випроби безпосередньо після наводнювання; *2* – після наводнювання і нормалізації.

Інтенсивність водневого окрихчування сталей суттєво залежить від швидкості деформації. Існує загальне правило, що зі зменшенням швидкості деформування спад механічних характеристик (в першу чергу пластичності) внаслідок наводнювання підсилюється. За досить високих швидкостей навантаження гладких зразків ефект наводнювання може і не проявлятися. Такому твердженню відповідають дані, подані на рис. 5.10, про зміну наводнюванням характеристик пластичності низьковуглецевої сталі, при цьому прояв водневої крихкості сильніший, якщо його оцінювати за зміною відносного звуження.

Крайнім проявом впливу швидкості деформування можуть слугувати випроби на ударну в'язкість. Разом з тим для таких випроб використовують зразки з надрізами, тобто тут діють два чинники: швидкість деформування і чутливість до концентраторів напружень. Це накладає певну специфіку на результати порівняльних оцінок наводнених і ненаводнених зразків. Вважають, що за низької концентрації водню в металі, коли визначальна роль дифузійно рухомого водню, ударні випроби не повинні виявляти зниження ударної в'язкості через брак часу для дифузії водню до потенційних місць локального руйнування. Додамо, що і не працюватиме механізм транспорту водню рухомими дислокаціями за таких надвисоких швидкостей деформування через порушення зв'язку між воднем і дислокаціями.

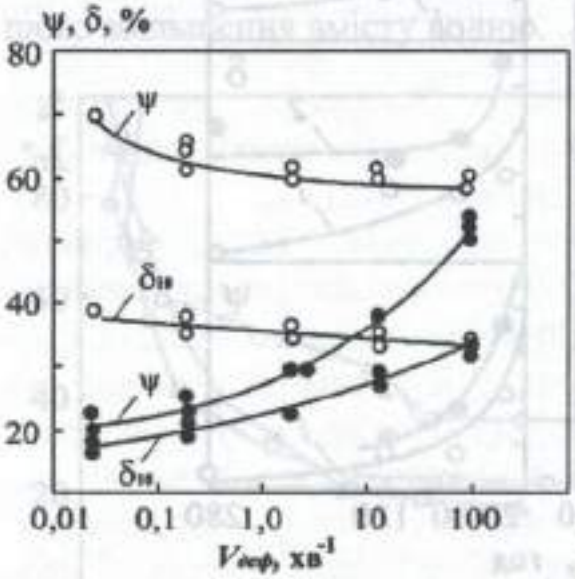


Рис. 5.10.

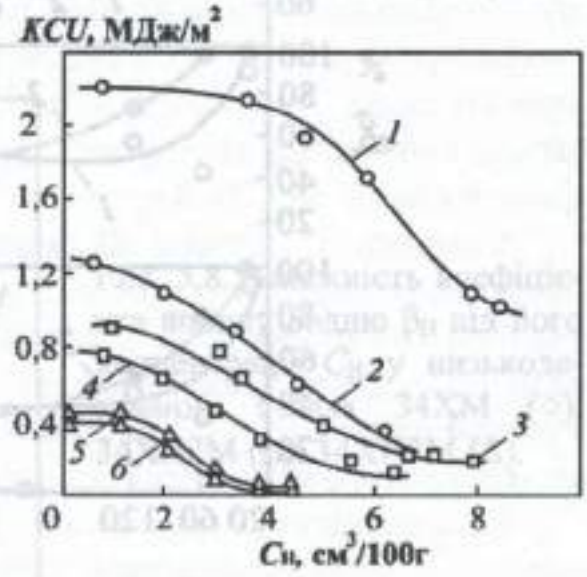


Рис. 5.11.

Рис. 5.10. Вплив швидкості деформування $V_{деф}$ на пластичність ψ і δ ненаводнених (○) і наводнених (●) зразків зі сталі Ст.2 [16].

Рис. 5.11. Вплив концентрації водню C_H на ударну в'язкість *KCU* сталей різного структурного стану [16]: *1, 2* – відпалена і загартована 1020; *3, 4* – 25ХНМА у вихідному стані і нормалізована; *5* , 6 – відпалена і нормалізована ШХ15.

Виходячи із загальних закономірностей, незначне наводнювання не впливає на ударну в'язкість (рис. 5.11), оскільки дифузійно рухомий водень складає основну частку всього вмісту водню. За вищої концентрації починається різкий спад *KCU* з тенденцією виходу на горизонтальну ділянку. Пояснень цього ефекту кілька: водень збирається у існуючих до наводнювання несуцільностях (коле-

кторах), створюючи там тиск за механізмом "молекулярного водню", напруження від якого понижують зовнішню роботу руйнування; водень спричиняє нові внутрішні дефекти, які не тільки створюють умови для його рекомбінації в них до молекулярного стану, але і виконують роль концентраторів напружень, до яких чутливі ударні випроби. В останньому випадку поєднується прояв двох окрихчувальних чинників – наводнювання і підвищення чутливості до високошвидкісного деформування дефектної від наводнювання структури.

Порівняння концентраційних залежностей впливу водню на пластичність і ударну в'язкість (див. рис. 5.8 і 5.11) вказують, що зниження відносного звуження зі збільшенням C_H вичерпується за менших концентрацій водню, ніж ударна в'язкість. З іншого боку, при однаковій концентрації водню відносне зниження пластичності сильніше, ніж ударної в'язкості, що пояснюється різними швидкостями деформування.

Розглядаючи роль дифузійно рухомого і нерухомого водню, з одного боку, а з іншого – швидкість деформування, треба враховувати протилежну від неї залежність впливу цих видів водню на пластичність і опір крихкому руйнуванню. Якщо прояв дифузійно рухомого водню повинен падати, то того, що створює нові дефекти, повинен зростати зі збільшенням швидкості навантаження.

Температура випроб також суттєво впливає на чутливість сталей до водневого окрихчування. Загалом зі зниженням температури від кімнатної водневе окрихчування зменшується, що пояснюють послабленням дифузійної рухомості водню, а отже, і здатності накопичуватися у потенційних місцях локального руйнування. В той же час з ростом температури суттєво вище кімнатної рухливість водню настільки посилюється, що утруднює накопичення критичної концентрації, достатньої для реалізації локального акту руйнування. Це часто зумовлює немонотонність температурної залежності водневого окрихчування.

Браун і Боулдін поєднали у вигляді просторової діаграми вплив швидкості деформування і температури випроб на пластичність сталі 1020 (рис. 5.12). За постійної температури пластичність знижується зі збільшенням швидкості деформації (крива *1*). За постійної швидкості деформування в області низьких температур наводнювання не впливає на пластичність сталі (ділянка *AB*), при цьому існує деяка критична температура (точка *B*), нижче якої оборотна воднева крихкість не проявляється. Значення цієї критичної температури визначається швидкістю деформування і зростає з її підвищенням. З рос-

том температури вище критичної спостерігаються спочатку протилежні тенденції у зміні пластичності: для ненаводнених зразків вона продовжує зростати (ділянка *BC*), тоді як для наводнених – падати (ділянка *BD*). Подальше підвищення температури випроб повторно підвищує пластичність наводненого металу (ділянка *DE*). З ростом швидкості деформування ділянка *BDE* зменшується і заникає.

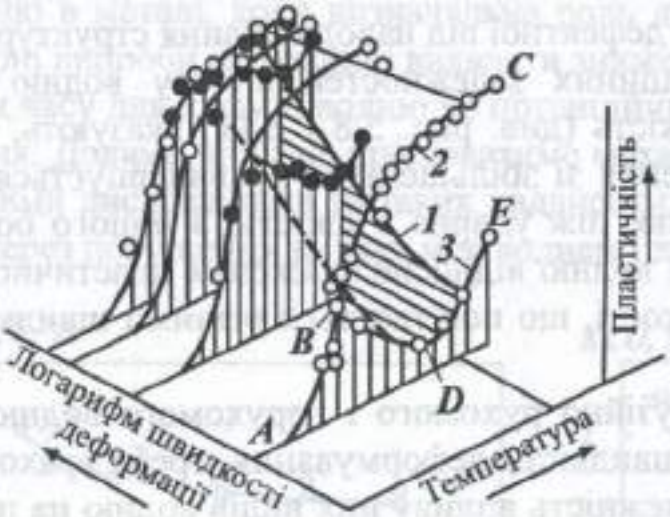


Рис. 5.12. Вплив швидкості деформування і температури випроб на пластичність наводненої сталі [16]: криві типу *ABC* стосуються ненаводненого, а *ABDE* – наводненого металу.

Окремим аспектом зниження механічних властивостей сталей є *воднева корозія сталей* [38], яка властива, у першу чергу, матеріалам енергетичного, хімічного і нафтового машинобудування, які експлуатуються за високих температур і тисків водневовмісного середовища. Вона реалізується за послідовного проходження таких стадій: а) розчинення цементиту (карбідів) фериту з утворенням вуглецю; б) дифузія водню у фериті до поверхонь пор (меж зерен); в) взаємодія вуглецю з воднем на поверхні пор з утворенням метану.

Метан нерозчинний у сталі і нездатний до дифузії, тому його тиск у порах в результаті водневої корозії збільшується до досягнення рівноважного значення. Це і визначає чутливість водневої корозії до тиску водню у зовнішньому середовищі. Як результат відбувається ріст і коалесценція пор з утворенням міжзеренних тріщин.

Для вуглецевих сталей температурний діапазон прояву водневої корозії становить 250…600°С. Легування сталей карбідотвірними елементами (Cr, Mo, V, T тощо) знижує термодинамічну активність водню, через що різко підвищується їх воднева тривкість.

Про схильність сталей до водневої корозії судять за т.зв. кривими Нельсона [39]. Їх будують за результатами випроб великих партій зразків чи реальних виробів, які витримують впродовж певного часу (база випроб) за різних тисків і температур водню. База випроб може змінюватися від декількох годин до 10000 год залежно від мети екс-

перименту і критерію, покладеного в основу побудови кривої. За критерій приймають найрізноманітніші прояви водневої корозії (зневуглецювання, погіршення механічних властивостей, суттєві зміни у структурі, поява мікротріщин тощо). На рис. 5.13 у вигляді кривих Нельсона подано узагальнені в Американському інституті нафти результати з впливу карбідотвірних елементів на інтенсивність водневої корозії. За критерій для побудови кривих взято появу поверхневого або всередині зерен зневуглецювання сталей. З наведеного видно, що зі збільшенням у сталях вмісту хрому і молібдену як легувальних елементів безпечні режими експлуатації зміщуються до вищих температур середовища.

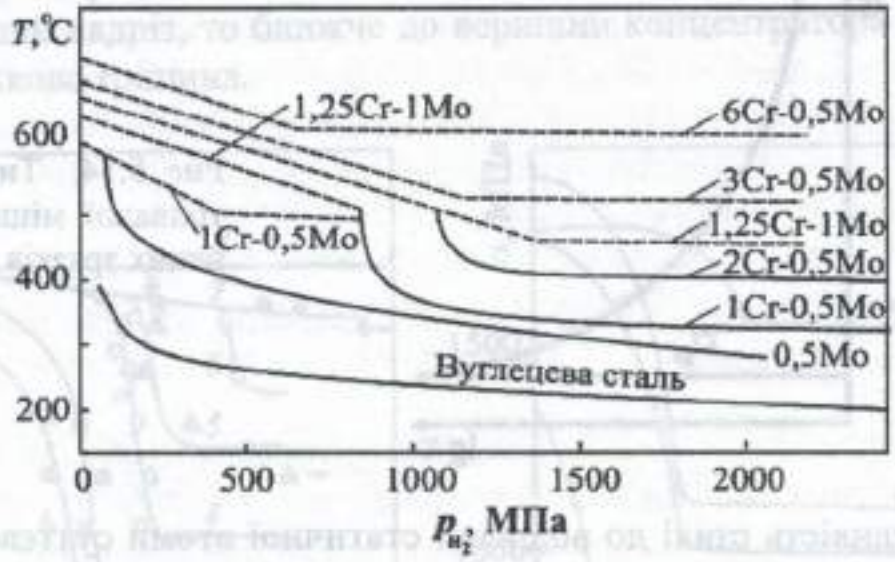


Рис. 5.13. Криві Нельсона для низки конструкційних сталей.

Наводнені конструкційні сталі схильні до заповільненого руйнування за тривалої дії статичного навантаження при низьких, близьких до кімнатної, температурах (воднева статична втома). Це особливо небезпечне руйнування, оскільки воно проявляється часто несподівано, за напружень, значно нижчих границі плинності. Робочі середовища навіть з незначними можливостями для наводнювання можуть спричинити такий вид руйнування.

Чутливість до такого виду руйнування підсилюється зі збільшенням міцності сталей, та вмісту в них вуглецю. Зокрема, для високоміцних сталей заповільнене руйнування властиве і за незначного наводнювання, коли відсутній вплив водню під час короткочасного розтягу. У лабораторних умовах схильність сталей до заповільненого руйнування оцінюється за результатами випроб гладких або надрізаних зразків при тривалому статичному навантаженні, що дає можливість

побудувати криві (рис. 5.14) в координатах "напруження – час до руйнування". Існує порогове напруження (границя тривалої міцності) σ_{th}, нижче якого зразки не руйнуються, і його розглядають як характеристику матеріалу за максимального прояву водневого окрихчування. Зі збільшенням міцності сталей зростає схильність до заповільненого руйнування, а отже, різниця між короткочасною міцністю і напруженням σ_{th}. Ця різниця поглиблюється також зі збільшенням вмісту вуглецю в сталях, тобто за тривалого навантаження вплив наводнювання на статичну міцність тим сильніший, що менш рівноважна структура металу.

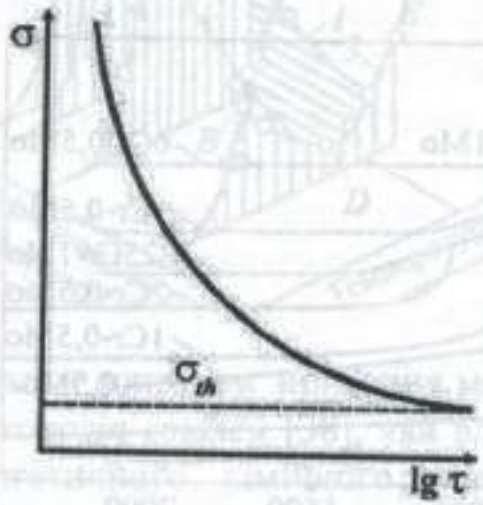


Рис. 5.14. Типова крива тривалої міцності наводнених зразків.

Чутливість сталі до водневої статичної втоми суттєво залежить від дифузійної рухливості водню у металі і можливості накопичення його критичної концентрації у зоні локального руйнування. Тому випроби на тривалу міцність зразків з надрізами краще, ніж гладких зразків, виявляють спричинене воднем заповільнене руйнування. Що гостріший надріз, то сильніший від нього ефект. Зварні з'єднання особливо чутливі до заповільненого руйнування у середовищі водню.

На рис. 5.15 наведені дані Трояно для кривих тривалої міцності високоміцної низьколегованої сталі ($\sigma_{0,2}$ = 1600 МПа) після різного тривалого часу витримки t_p попередньо наводнених зразків при температурі 150°С для часткової дегазації водні. Після витримки зразки кадміювали для запобігання подальшої десорбції водню.

Зі збільшенням тривалості витримки зразків (зниженням концентрації водню у металі) криві тривалої міцності зсуваються у бік кривої *7* для ненаводнених зразків, які через високу міцність сталі і наявність надрізу виявили незначну схильність до заповільненого руйнування. Підвищення границі тривалої міцності σ_{th} зі зниженням

концентрації C_H підтверджує концепцію критичної комбінації водню і напружень для реалізації елементарного акту руйнування: що менша концентрація водню, то вище напруження необхідне для зародження тріщини. Ця концепція спрацьовує і під час оцінювання впливу гостроти надрізу на прояв схильності цієї сталі до заповільненого руйнування (рис. 5.16). За великого радіуса R практично втрачається схильність сталі до водневої статичної втоми. Тут роль радіуса надрізу не тільки у рівні напружень в околі концентратора, але і в активації дифузії водню в цю зону. Гостріший концентратор буде сильнішою рушійною силою для транспорту водню в зону потенційного руйнування. Металографічні дослідження показують, що тріщина зароджується на деякій віддалі від поверхні концентратора: що гостріший надріз, то ближче до вершини концентратора появляється зародкова тріщина.

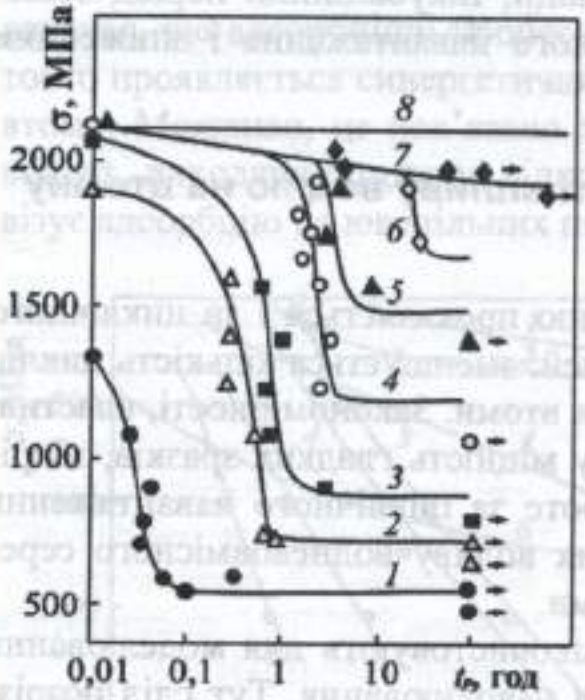


Рис. 5.15

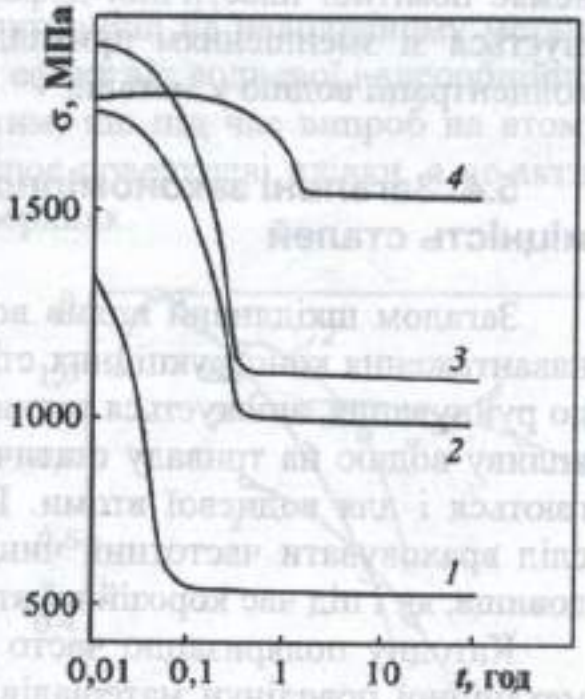


Рис. 5.16

Рис. 5.15. Криві тривалої міцності попередньо наводнених (*1–6*) і ненаводнених (*7*) надрізаних зразків сталі 4340 після різної тривалості витримки для десорбції воднюю [16]: *1* – 0,5 год; *2* – 3; *3* – 7; *4* – 12; *5* – 18; *6* – 24 год. Горизонтальною лінією *8* подано короткочасну міцність надрізаних зразків.

Рис. 5.16. Криві тривалої міцності надрізаних до різного радіусу заокруглення надрізів R і попередньо наводнених зразків сталі 4340 після витримки 0,5 год для десорбції воднюю [16]: *1* – R = 0,025 мм; *2* – 0,25; *3* – 0,50; *4* – 6,25 мм.

Температура випроб теж важливий чинник, від якого залежить чутливість сталей до заповільненого руйнування. Якщо не брати до уваги температури повзучості, то загалом воднева статична втома проявляється у температурному інтервалі –50…+100°С, але найінтенсивніше – при 20…60°С. Це, очевидно, також пов'язано з двома протилежними впливами з ростом температури випроб. У цьому випадку зростає дифузійна рухомість водню, проте ускладнюються умови для його накопичення в зоні передруйнування.

Загалом заповільнене руйнування наводнених зразків складається з трьох етапів (за схемою Трояно [2]): а) інкубаційного періоду; б) зародження тріщини і її порівняно повільного поширення; в) швидкого поширення тріщини. Найважливіший інкубаційний період, який і визначає умови прояву водневого окрихчування. Зміни, які відбуваються у металі в цей період, зазвичай оборотні, допоки немає помітної пластичної деформації. Інкубаційний період збільшується зі зменшенням прикладеного навантаження і зниженням концентрації водню у металі.

5.4. Загальні закономірності впливу водню на втомну міцність сталей

Загалом шкідливий вплив водню проявляється і за циклічного навантаження конструкційних сталей: зменшується кількість циклів до руйнування, знижується границя втоми. Закономірності, властиві впливу водню на тривалу статичну міцність гладких зразків, зберігаються і для водневої втоми. Проте за циклічного навантаження слід враховувати частотний чинник впливу водневовмісного середовища, як і під час корозійної втоми.

Катодну поляризацію часто використовують для моделювання механічної поведінки матеріалів за наводнювання. Тут слід розрізняти попереднє катодне наводнювання з наступними випробами на повітрі і циклічне навантаження в водному середовищі за катодної поляризації. В останньому випадку можна не досягнути тільки водневої втоми, оскільки на зародження тріщини від поверхні металу впливає і корозивний чинник водного електроліту. Тоді можлива така ситуація, коли, незважаючи на водневе окрихчування металу, домінуватиме корозійне зародження тріщини. Тому краще віддавати перевагу методикам експерименту з попереднім наводнюванням катодною поляризацією, а десорбції водню під час тривалих циклічних випроб можна запобігти нанесенням після катодного наводнювання покривів металу, які утруднюють вихід водню зі зразка, на-

приклад, кадміюванням. Недолік катодного наводнювання металу також у порівняно невеликій глибині та нерівномірності насичення воднем, тому варто після кадміювання і перед випробами на втому витримати зразки за підвищеної температури (~ 150°С) для дифузійного вирівнювання водню по об'єму металу. Однозначно краще попередньо наводнювати зразки у газоподібному водні за підвищених температур, проте і тоді потрібно вирішувати проблему десорбції водню впродовж циклічного навантаження. Найкраще відповідають дослідженням водневої втоми експерименти у газоподібному водні.

На рис. 5.17 наведено отримані А.В. Титовим криві втоми попередньо електролітично наводненого і ненаводненого дроту діаметром 1 мм із високовуглецевої сталі за випроб на повітрі і в різних корозивних середовищах. Негативний вплив наводнювання спостерігався за всіх умов експерименту, проте найбільший за випроб в оливі, яку розглядали лише як адсорбційно-активне середовище. Це означає, що адсорбційні процеси активніші на наводненому металі, тобто проявляється синергетичний ефект від водневої і адсорбційної втоми. Можливо, це пов'язано з тим, що під час випроб на втому водень, виходячи з металу, відновлює поверхневі плівки, а це активізує адсорбцію на ювенільних поверхнях.

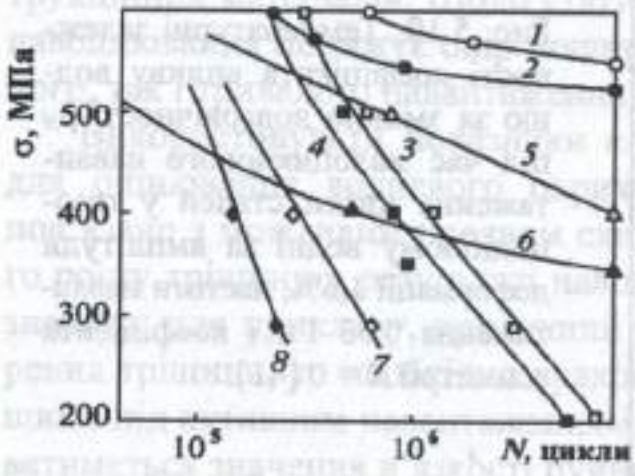


Рис. 5.17

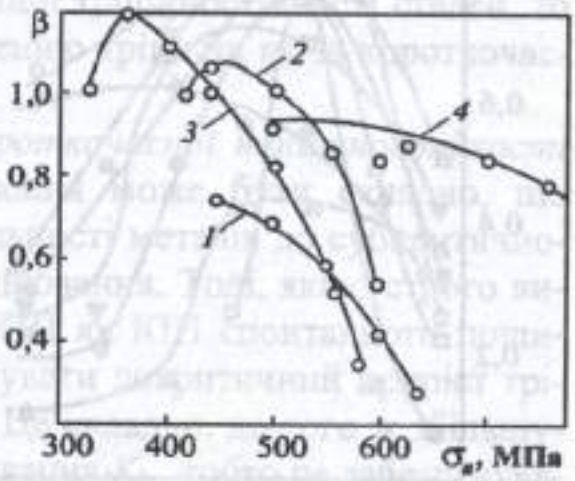


Рис. 5.18

Рис. 5.17. Криві втоми ненаводненого (світлі символи) і наводненого (темні) дроту зі сталі АВ12 за навантаження частотою 127 Гц на повітрі (*1*, *2*), у дистильованій воді (*3*, *4*), трансформаторній оливі (*5*, 6) і 3 %-му розчині NaCl (*7*, *8*) [16]: коефіцієнт $\beta = N_H/N$, де N та N_H – кількість циклів до руйнування на повітрі та у водні.

Рис. 5.18. Залежність від напруження σ_a коефіцієнта впливу водню на багатоциклову витривалість сталей 15Х12Н2МФАБ (*1*), 03Х12Н10МТ (*2*), 10Х15Н47Т3М3 (*3*) та сплаву ХН62БМКТЮ (*4*) [13].

Вплив водню на багатоциклову втому суттєво залежить від рівня навантаження. За порівняно високих напружень негативний ефект водню максимальний, зі зниженням позитивної частини циклу σ_a він нівелюється аж до переходу в позитивний (рис. 5.18). Очевидно, що за вищого навантаження сильніша мікропластична деформація, що є рушійною силою як для інтенсивнішого локального наводнювання, так і воднево-дислокаційної взаємодії, що призводить до зародження руйнування, очевидно, за окрихченим, порівняно з повітрям, механізмом. Зазначимо, що таке пояснення відповідає підходу [35], що водень понижує опір відриву. За нижчого навантаження і, відповідно, слабшого наводнювання окрихчення металу недостатнє для зародження "крихкої" тріщини і конкурентним стає пластичне руйнування, яке визначає опір мікропластичній деформації. В свою чергу водень, підвищуючи опір зсуву, повинен підвищувати і водневу втому сталей. Тобто експериментально встановлена інверсія впливу водню на втомну міцність сталей узгоджується з його різним впливом на опір відриву і опір зсуву.

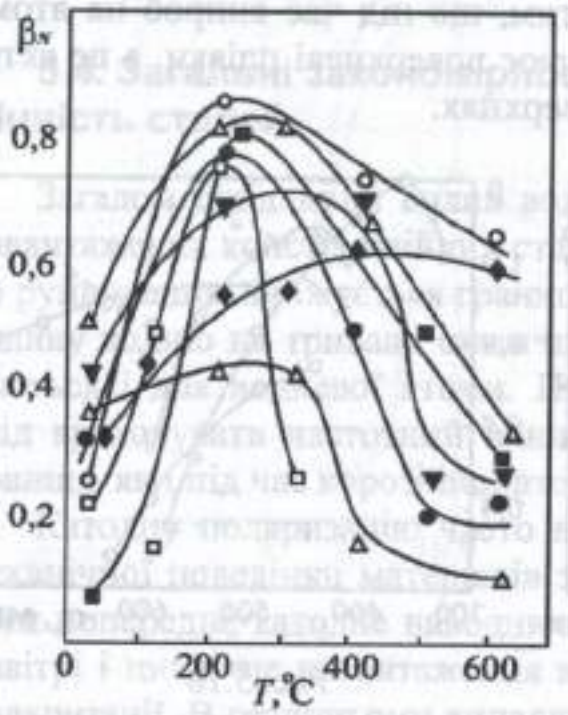


Рис. 5.19. Температурні залежності коефіцієнта впливу водню за зміною довговічності β_N під час малоциклового навантаження низки сталей у газоподібному водні за амплітуди деформації 1,6%, частоти навантаження 0,33 Гц і коефіцієнта асиметрії $R = 0$ [41].

Воднева крихкість із суттєвим негативним ефектом яскраво проявляється у процесах малоциклової втоми сталей [13, 40– 42]. Довговічність зразків понижується під впливом газоподібного водню у кілька разів. Характерна особливість зміни воднем малоциклової міцності сталей різного класу в діапазоні температур 20...600°С (рис.5.19): при кімнатній температурі інтенсивно довговічність порівняно з вакуумом знижується, з підвищенням температури випроб

негативний вплив водню слабне, а в подальшому, за досягнення температур повзучості, знову підсилюється. Мінімальний ефект водню в діапазоні температур 200...300°С.

Вказані особливості температурних залежностей малоциклової втоми можна пояснити, на думку авторів [13], різними механізмами впливу водню. Для низькотемпературного діапазону головна роль належить стадії адсорбції дисоційованих атомів водню на ювенільних поверхнях деформованого металу. Для високотемпературного діапазону важливі вже процеси, властиві високотемпературній пошкодженості. До них відносять хімічну взаємодію водню з активними компонентами сталей і структурні перетворення. При цьому зазначимо, що водень, пришвидшуючи дифузійні процеси у сталях [32], інтенсифікує структурні перетворення (деградацію мікроструктури [43]) і, а отже, інтенсифікує руйнування за водневим механізмом.

5.5. Вплив водню на статичну тріщиностійкість сталей

Параметри механіки руйнування вважають найчутливішими для оцінювання опору крихкому руйнуванню, тому вони виявилися також ефективними і для характеристики водневої деградації конструкційних матеріалів. Щодо статичної тріщиностійкості сталей, то наводнювання понижує опір поширенню тріщини як за короткочасного, так і тривалого навантаження.

Використовувати показники *короткочасної тріщиностійкості* для оцінювання водневого окрихчення може бути складно, що пов'язано з можливим проявом схильності металів до субкритичного росту тріщини в результаті наводнювання. Тоді, якщо строго визначати, для прикладу, критичний КІН як КІН спонтанного поширення тріщини, то необхідно враховувати докритичний приріст тріщини під активним навантаженням. Це складно, до того ж збільшуватиметься значення в'язкості руйнування K_{Ic}, тобто не забезпечуватиметься консервативна оцінка.

Можливі проблеми і у застосуванні підходів лінійної механіки руйнування, якщо використовувати катодну поляризацію для насичення металу воднем. Тоді краще застосовувати тонкі зразки для наскрізного наводнювання та усунення градієнта концентрації по товщині зразка. До того ж водень зсуває проблему крихкості у бік менш міцних і пластичніших сталей. У цьому випадку вживають метод J-інтеграла, хоч не виключено, що під час оцінювання параметра K_{Ic} наводнених сталей вимоги до товщини зразків можуть бути суттєво послаблені.

Наведено [44] результати всебічного дослідження впливу *електролітичного наводнювання на короткочасну тріщиностійкість* низьколегованих середньовідпущених сталей. Товщина зразків 2 мм, тому крім КІН, використовували і метод J-інтеграла, а критичне значення K_{Ic} обчислювали з критичного J_{Ic} (K_{Ic} (J_{Ic})). Для диференційованого оцінювання впливу наводнювання на процеси зародження і поширення тріщини, крім зразків з тріщинами, випробовували зразки з конструктивними концентраторами напружень. Тоді визначали умовний критичний КІН K_{Ic} (ρ) і умовне критичне значення J-інтеграла J_{Ic} (ρ), а з нього – K_{Ic} (ρ) [(J_{Ic}) (ρ)]. Крім того, приведені порівняльні для наводнених і ненаводнених зразків температурні залежності основних характеристик механіки руйнування.

Випроби наводнених зразків виявили високу чутливість показників механіки руйнування до вмісту в них водню C_H (рис. 5.20). Криві холодноламкості K_{Ic} (ρ) – C_H крутіші за криві K_{Ic} – C_H, що свідчить про більшу чутливість характеристики K_{Ic} (ρ), ніж K_{Ic}, до вмісту водню. Концентраційні залежності мають асимптотичний вигляд, при цьому криві K_{Ic} – C_H, виходять на асимптоту за меншого вмісту водню в сталі.

Температурні залежності показників механіки руйнування з урахуванням впливу наводнювання сталей побудовано для однієї концентрації водню C_H (рис. 5.21), за якої суттєво проявляється воднева крихкість. Вони зберігають типовий вигляд кривих холодноламкості, при цьому наводнювання, попри загальне зниження тріщиностійкості, зсуває температуру крихко-в'язкого переходу у бік підвищених температур. Крім того, на кривим холодноламкості наводнених зразків можна знайти нетиповий для звичайних випроб провал характеристик K_{Ic} і K_{Ic} (ρ) у температурному діапазоні навколо 0°С. Очевидно, це пов'язано з особливостями температурних залежностей водневої крихкості загалом і відтворює зміну рухливості дифузійно рухомого водню. Таким чином, випроби на тріщиностійкість можуть виявляти і діапазон домінування оборотної водневої крихкості.

Важливо оцінити граничне окрихчування сталей після максимально можливого насичення їх воднем. Асимптотичний характер кривих K_{Ic} – C_H і K_{Ic} (ρ) – C_H (рис. 5.20) вказує на можливість граничного водневого окрихчування. За концетраційними залежностями при різних температурах побудовано граничну криву холодноламкості за характеристикою K_{Ic} (штрихова крива на рис .21, в). Такі залежності можна використовувати для розрахунку витримувальної

здатності деталей з можливими тріщиноподібними дефектами, що експлуатуються в умовах інтенсивного наводнювання металу.

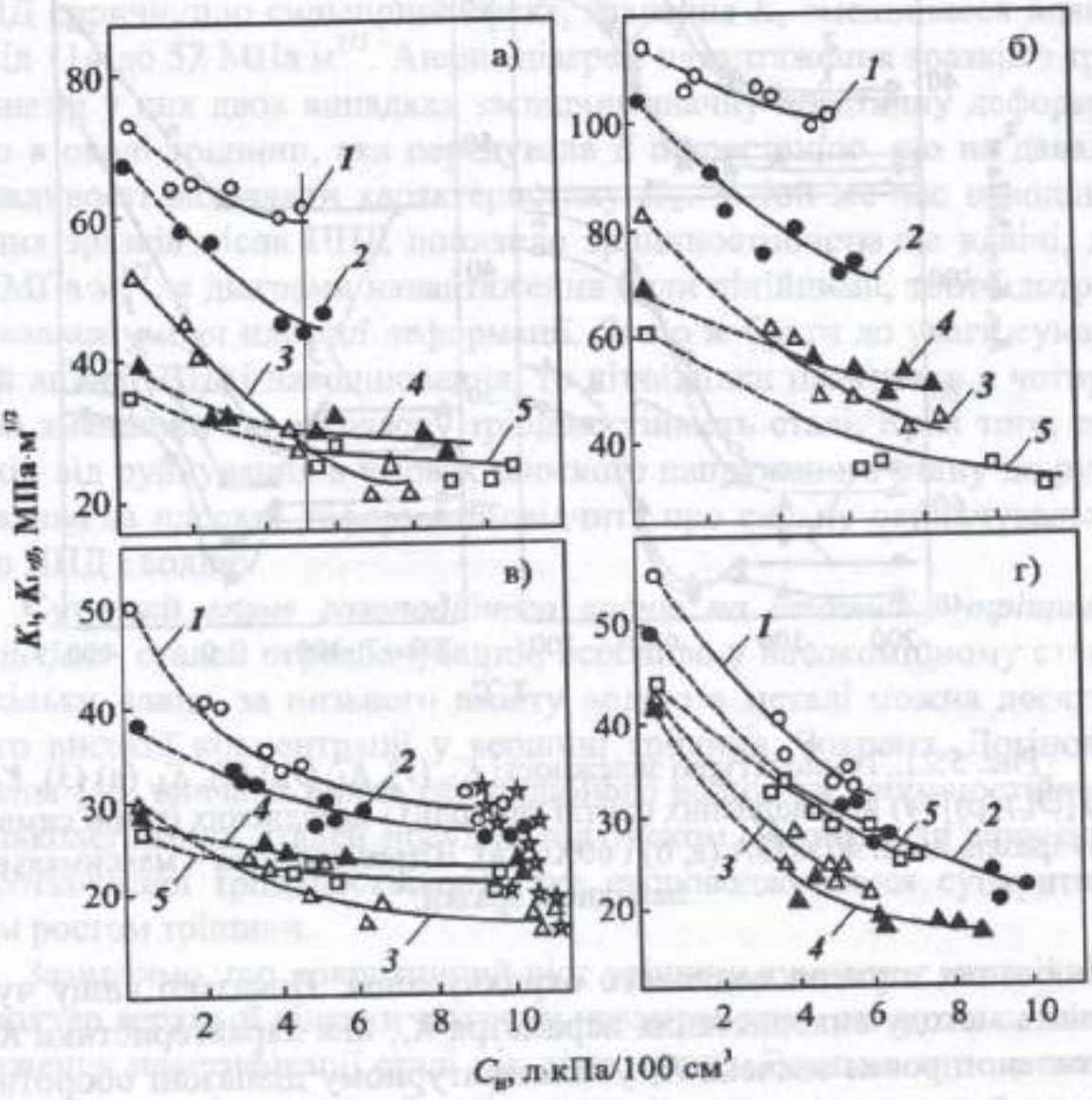


Рис. 5.20. Концентраційні по водню залежності K_{Ic} (а, в), K_{Ic} (ρ) (б, г) сталей 40ХН3А (а, б) і 60ХС (в, г) для температур випроб, °С: *1* – 100; *2* – 20; *3* – –20; *4* – –60; *5* – –196. Зірочками позначені точки, які відповідають максимальному наводнюванню зразків.

Температурній залежності граничного водневого окрихчування теж властивий провал значень K_{Ic} у діапазоні –50...+20°С, який, очевидно, зумовлений особливостями оборотної водневої крихкості. Це свідчить про важливість транспорту водню у пружно-пластичну зону в околі вершини тріщини навіть за його значної концентрації, яка призводить до необоротної водневої крихкості через розвиток пошкодженості у металі.

У праці [44] використано також показник K_c (критичний КІН в умовах плоского напруженого стану околу вершини тріщини) для

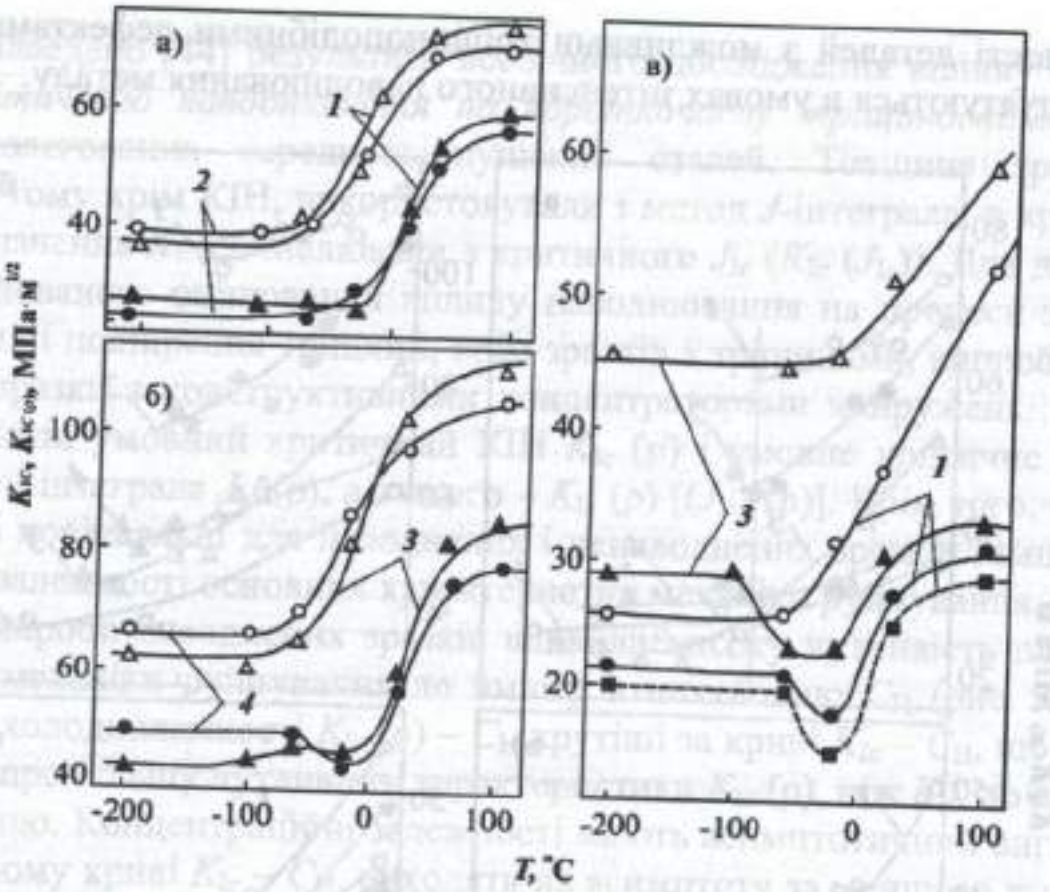


Рис. 5.21. Температурні залежності K_{Ic} (*1*), K_{Ic} (J_{Ic}) (*2*), K_{Ic} (ρ) (*3*), K_{Ic} (ρ) [(J_{Ic}) (ρ)] (*4*) ненаводнених (світлі символи) і наводнених (темні символи) зразків сталі 40ХН3А (а, б) і 60ХС (в). Штрихова лінія – максимально наводнені зразки.

оцінювання ступеня водневого окрихчування. Показано вищу чутливість методу використання параметра K_c, ніж характеристики K_{Ic}. Виявлено провал значень K_c у температурному діапазоні оборотної водневої крихкості, що пов'язано з переходом від плосконапруженого до плоскодеформованого стану. Вища чутливість параметра K_c до водневого окрихчування, в тому числі його провали на температурних залежностях, зумовлені зміною механізму руйнування з в'язкого на відривний. До того ж температурна локалізація провалу значень тріщиностійкості під впливом водню, абсорбованого металом, зсувається за плоского напруженого стану у бік підвищених температур. Це пояснюють впливом характеру розвитку пластичної деформації на умови зміни мікромеханізму руйнування, в результаті чого спостерігаються температурні провали характеристик опору руйнуванню.

Сильний окричувальний вплив виявляє поєднання *наводнювання з попереднім пластичним деформуванням* (ППД) сталей [45]. Зокрема, ППД розтягуванням на 2 % незначно знизило в'язкість руй-

нування K_c сталі 40ХН (у вихідному стані $\sigma_{0,2}$ = 1050 МПа) – з 114 до 98 МПа·м$^{1/2}$. Попереднє електролітичне наводнювання сталі без ППД спричинило сильніший ефект, значення K_c зменшилося вдвічі – від 114 до 52 МПа·м$^{1/2}$. Аналіз діаграм навантаження зразків з тріщинами у цих двох випадках засвідчив значну пластичну деформацію в околі тріщини, яка передувала її підростанню, що не давало можливості визначити характеристику K_{Ic}. У той же час наводнювання зразків після ППД понизило тріщиностійкість ще вдвічі, до 29 МПа·м$^{1/2}$, а діаграми навантаження були лінійними, тобто дотримувалися умови плоскої деформації. Якщо ж брати до уваги сумарний вплив ППД і наводнювання, то ці чинники практично в чотири рази зменшили короткочасну тріщиностійкість сталі. Крім того, перехід від руйнування в умовах плоского напруженого стану до руйнування за плоскої деформації свідчить про сильну окрихчувальну дію ППД і водню.

Суттєвий *вплив газоподібного водню на статичну тріщиностійкість* сталей передбачуваний, особливо у високоміцному стані, оскільки навіть за низького вмісту водню в металі можна досягти його високої концентрації у вершині тріщини. Зокрема, Логінов і Фелпс [46] вивчали вплив газоподібного водню на тріщиностійкість низьколегованих сталей посудин під тиском. Встановили зниження короткочасної тріщиностійкості, яке супроводжувалося субкритичним ростом тріщини.

Зазначимо, що докритичний ріст тріщини зумовлює нелінійний характер верхньої ділянки діаграми навантаження, що може скласти враження пластифікації сталі під дією водню. Реально ж додатково до зниження в'язкості руйнування втрачається утримувальна здатність через приріст тріщини. Тому для інженерного застосування цілком оправдане оцінювання тріщиностійкості без урахування субкритичного росту тріщини. З викладеного очевидна роль швидкості навантаження: зі зменшенням швидкості збільшується субкритичний приріст тріщини і знижується формально визначена в'язкість руйнування під дією водневого середовища.

Суттєвий вплив тиску водню на в'язкість руйнування сталей. З рис. 5. 22 [47] видно, що існує значення p_{H_2}, якому відповідає граничне зниження тріщиностійкості високолегованих сталей. Проте воно може мінятися в широких межах, через що навіть тиск 30 МПа може виявитися недостатнім для досягнення граничного водневого окрихчування. Зсунути граничний тиск у бік менших значень можна попереднім високотемпературним наводнюванням металу.

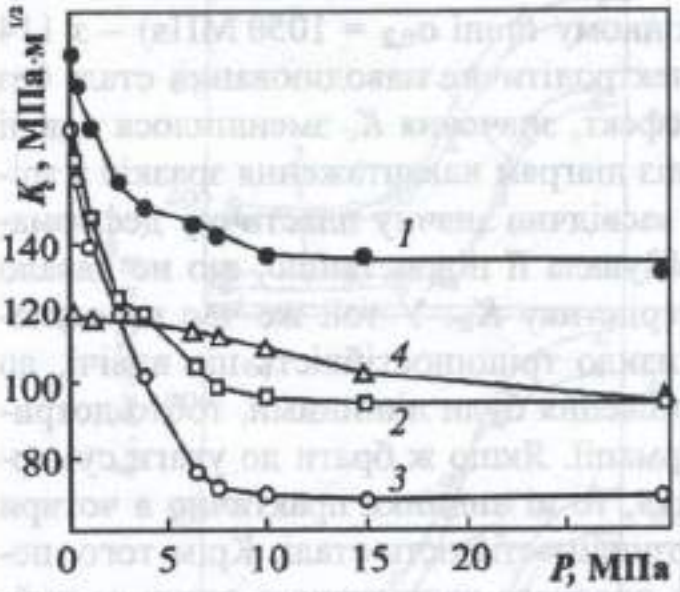


Рис. 5.22. Залежності тріщиностійкості зразків K_c (умови плоского напруженого стану) сталей 03Х12Н10МТ (*1*, *2*; різні стани металу, зумовлені термобробкою), 15Х12Н2МФАВ (*3*) і 10Х15Н27Т3В2МР (*4*) від тиску водню.

Схильність конструкційних сталей до субкритичного росту тріщини за тривалого статичного навантаження під дією водню (*воднева розтріскування*) – важлива проблема через розмаїття технологічних процесів у посудинах під тиском, пов'язаних з дією газоподібних водню і сірководню. Сюди слід додати і наводнювальні рідкі середовища, ґрунти тощо, особливо за умов катодної поляризації.

Характеризують опір водневому розтріскуванню, як і під час корозійно-статичного росту тріщини, діаграмою довговічності (залежність часу до руйнування зразків з тріщинами від прикладеного рівня КІН), пороговим значенням КІН $K_{\text{H}\,th}$ і кінетичною діаграмою руйнування (залежність $da/dt - K$). Субкритичний ріст тріщини зумовлений тим, що для окрихчування воднем локальної ділянки в околі вершини тріщини потрібний час для його транспорту з віддалених областей. Елементарний акт руйнування відбувається за досягнення критичної комбінації концентрації водню та напружень, цей процес періодично повторюється і в такий спосіб тріщина просувається з певною швидкістю до створення умов для неконтрольованого руйнування.

Використання параметра K як механічної рушійної сили росту водневої тріщини має такі ж особливості, як і для корозійної тріщини. Росту тріщини у газоподібному водні властиве її галуження, в результаті чого змінюється напружений стан у вершині магістральної тріщини, що впливає на показники тріщиностійкості сталей. Галуженням водневих тріщин пояснюють вищі значення порогів $K_{\text{H}\,th}$, отримані випробами з пониженням рівня КІН, порівняно з традиційною методикою, яка передбачає підвищення КІН під час субкритичного росту тріщини [48]. Специфікою морфології можна також

пояснити реєстровані стрибки росту тріщини під дією газоподібного водню і тривалого статичного навантаження [49]. Крім того, навантаження, дещо вище за пороговс, зумовлює ріст тріщини, який припиняється, незважаючи на збільшення поточного значення КІН, а періодичне незначне покрокове підвищення навантаження призводить до періодичного зрушення і зупинки тріщини. Такий характер кінетики росту тріщини може мати і інше пояснення [49]: в результаті покрокового підвищення навантаження матеріал у вершині тріщини додатково деформується, що сприяє транспорту водню в зону передруйнування рухомими дислокаціями і досягненню критичної його концентрації за нижчих значень КІН. Таким чином, неоднозначний опис росту водневої тріщини зумовлений і особливостями транспорту водню та взаємопов'язаністю наводнювання і росту тріщини [14, 50].

Основні закономірності росту тріщин у присутності газоподібного водню такі ж, як і субкритичного росту тріщин під тривалим статичним навантаженням. Кінетичним діаграмам руйнування властива платоподібна ділянка незалежності швидкості росту тріщини від рівня КІН. Зі збільшенням міцності сталей швидкість росту тріщини зростає, а пороговий рівень $K_{H\,th}$ знижується. Якщо ж порівнювати газоподібний водень із сірководнем, то останній агресивніший. Звичайні водні середовища загалом менш агресивні за водень і сірководень, проте відмінності у їх агресивності проявляються різкіше в кінетиці росту тріщини, ніж у порогах корозійного розтріскування. Зокрема, згідно з [51] швидкість росту тріщини у високоміцній сталі на чотири порядки вища у газоподібному сірководні, ніж за дії 3 %-го розчину NaCl. У той же час за випроб особливо високоміцних сталей поріг тривалої статичної тріщиностійкості не залежить від типу середовища і становить ~ 10...15 МПа $м^{1/2}$. Для пластичніших матеріалів поріг тріщиностійкості під дією сірководню може змінюватися в широких межах. Такий характер впливу сірководню стосується і газоподібного водню і підтверджений в праці [52] на прикладі низьколегованих сталей у діапазоні міцності 900...1820 МПа (рис. 5.23).

Встановлено, що коли для сталі досягаються мінімальні значення тріщиностійкості у розчині сірководню, катодна поляризація не впливає на рівень $K_{H\,th}$, а також на кінетику росту тріщини. Водночас за випроб сталей у воді проявляється негативний вплив катодної поляризації: максимально – до значень $K_{H\,th}$ і швидкості росту тріщини, властивих випробам у сірководні. Таким чином, випробами у

сірководні вдається визначити нижню границю тріщиностійкості сталей в умовах водневої крихкості, яку можна досягти і у менш агресивному середовищі за накладання інтенсивної поляризації.

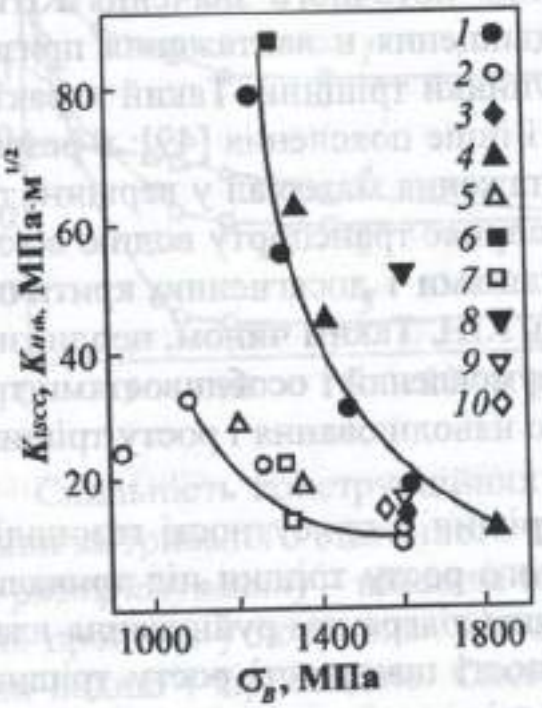


Рис. 5.23. Залежність порогів тріщиностійкості K_{1scc} і $K_{H\,th}$ від міцності сталей 30CrMnSiNi2 (*1–3*), 40CrNiMo (*4*, *5*), 30CrMnSi (*6*, *7*) і ZG-18 (*8–10*): *1*, *4*, *6*, *8* – випроби у воді; *2*, *5*, *7*, *9* – у розчині NaCl; *3*, 10 – у газоподібному водні.

За випроб у газоподібному водні на тріщиностійкість сталей суттєво впливає його тиск p_{H_2}. З його підвищенням знижується поріг $K_{H\,th}$ і зростає швидкість росту тріщини, проте характер кінетичних діаграм не міняється. Тому вплив тиску водню на кінетику росту тріщини характеризують швидкістю на платоподібній ділянці кінетичної діаграми. Загалом швидкість росту тріщини *da*/*dt* залежить від тиску водню за законом Сівертса

$$da/dt = (p_{H_2})^n, \qquad (5.5)$$

де значення коефіцієнта *n* можуть змінюватися в межах 0,5...2, і значною мірою залежить від температури випроб, збільшуючись з її підвищенням.

Особливість субкритичного росту тріщини за дії газоподібного водню – неоднозначний вплив температури випроб $T_{випр}$. За даними [53] її підвищення може як пришвидшувати, так і сповільнювати руйнування (рис. 5.24). Загалом підвищення температури випроб від мінусових пришвидшує ріст тріщини, проте за $T_{випр}$ в діапазоні 0...40°С ріст тріщини припиняється, сталь перестає бути чутливою до дії газоподібного водню. Такий незвичний ефект пов'язують з особливостями наводнювання сталі, в першу чергу – з

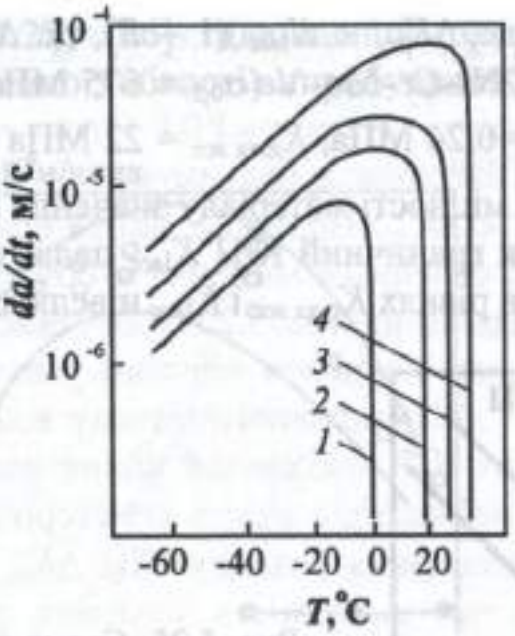


Рис. 5.24. Температурні залежності швидкості росту тріщини на плато кінетичної діаграми розтріскування мартенситно-старкої сталі 18 Ni (250) за тиску водню 12 КПа (*1*), 28 (*2*), 57 (*3*) і 133 КПа (*4*).

адсорбційними процесами. Температура переходу від пришвидшеного до заповільненого руйнування залежить від тиску водню: що він вищий, то перехід зсувається у бік вищих $T_{випр}$. Зазначимо, що поріг $K_{H\,th}$ слабо залежить від значень $T_{випр}$ у діапазоні високої чутливості кінетики росту тріщини, проте різко зростає з переходом до діапазону заповільнення руйнування.

5.6. Вплив водню на циклічну тріщиностійкість сталей

Впливу водню на РВТ приділяють підвищену увагу через можливе сильне зниження опору циклічної тріщиностійкості за певних умов навантаження. Зокрема, водень здатний різко пришвидшити РВТ у середньоамплітудній області навантаження. Деякою мірою це відтворює схильність матеріалів до водневого окрихчування під тривалим статичним навантаженням. Однак, якщо до статичного розтріскування у водні чутливі в основному високоміцні сплави, то за циклічних навантажень його шкідливий вплив поширюється і на низькоміцні матеріали.

Загалом про вплив водню на показники циклічної тріщиностійкості конструкційних матеріалів можна судити із схеми, поданої на рис. 5.25 [54]. На КДВР можна виділити дві ділянки, розмежовані абсцисою ΔK_{scc}, що відповідає початку стрімкого пришвидшення РВТ. Якісна зміна кінетики РВТ в області зазначеного значення КІН пов'язана з проявом схильності матеріалу до КР. Однак місце розташування стрибка, що відповідає максимальному КІН циклу $K_{max\,scc}$, як правило, нижче порогового КІН K_{Iscc}, визначеного за тривалих статичних випробувань. При побудові КДВР у коор-

динатах da/dN –ΔK це означає, що $\Delta K_{scc} < K_{Iscc}$ $(1 - R)$, де $\Delta K_{scc} = K_{\max scc}$ $(1 - R)$. Зокрема, для сталі 2Ni–Cr–Mo–V ($\sigma_{0,2}$ = 575 МПа), випробуваної у водні за тиску p_{H_2} = 0,24 МПа, $K_{\max scc}$ = 22 МПа м$^{1/2}$, а K_{Iscc} = 85 МПа м$^{1/2}$. З підвищенням міцності матеріалу значення згаданих параметрів знижуються, однак граничний КІН K_{Iscc} падає стрімкіше і, таким чином, розходження в рівнях $K_{\max scc}$ і K_{Iscc} нівелюються.

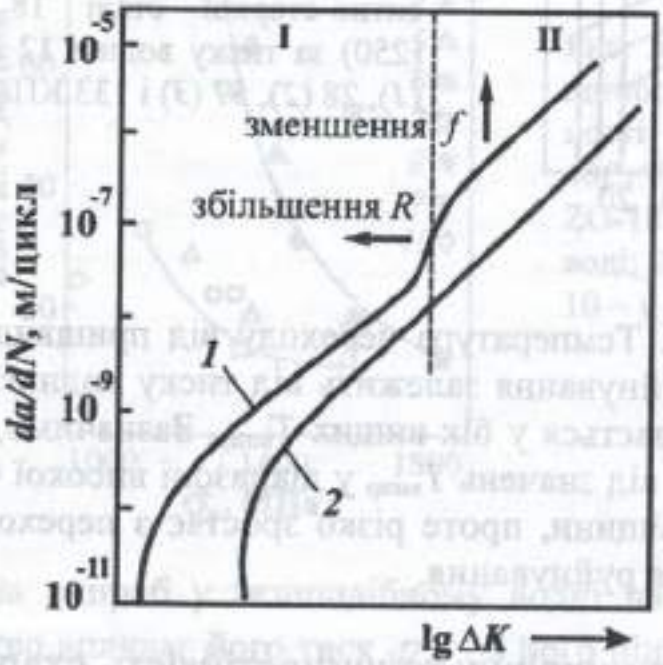


Рис. 5.25. Схема впливу водню на хід КДВР: *1* – водень; *2* – повітря.

Ріст втомних тріщин при $\Delta K > \Delta K_{scc}$. За таких умов навантаження (ділянка II на рис. 5.25) закономірності впливу газоподібного водню на РВТ загалом відповідають класичним уявленням про вплив агресивних середовищ на опір крихкому руйнуванню. Зокрема, зменшення частоти циклів навантаження f зумовлює збільшення швидкості РВТ. Разом з тим за дуже низьких частот вплив водню слабне і РВТ сповільнюється (рис. 5.26).

Найвідчутніший вплив водню в діапазоні 0,1…1 Гц, а форма циклу навантаження не позначається помітно на швидкості РВТ. З підвищенням асиметрії навантаження негативний вплив водню зазвичай підсилюється, а рівень ΔK_{scc} зменшується. У той же час при РВТ у гелії і вакуумі вплив асиметрії несуттєвий. Таким чином, подана на рис. 5.25 схема впливу водню на кінетику руйнування за підвищених КІН (ділянка II) найбільш повно реалізується за пониженої частоти циклів і високої асиметрії навантаження. Підвищення температури $T_{випр}$ вище кімнатної звичайно супроводжується заповільненням РВТ у водні. Водночас для мартенситостаркої сталі

(рис. 5.27) [56] підвищення температури з низькотемпературної (кріогенної) області випробування інтенсифікує РВТ.

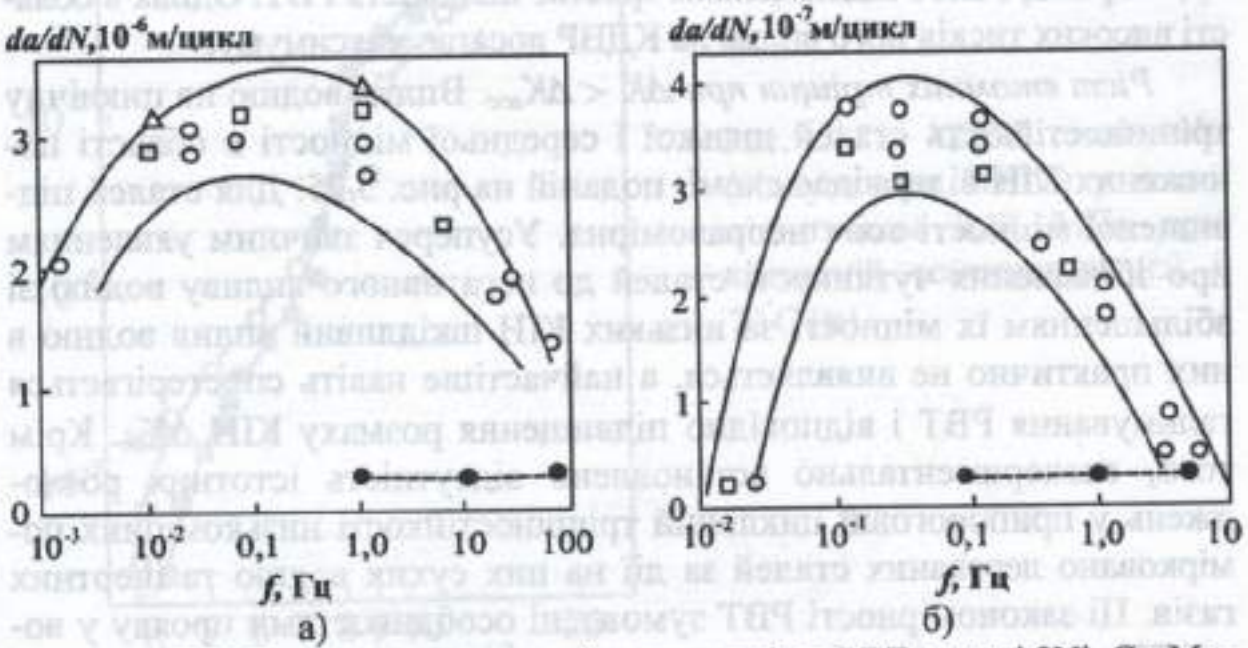


Рис. 5.26. Вплив частоти циклів на швидкість РВТ в сталі 2Ni–Cr–Mo–V ($\sigma_{0,2}$= 575 МПа) у водні під тиском 0,24 МПа при R = 0,1 та трикутній (Δ), синусоїдальній (○) і квадратній (□) формах циклу навантаження: а – ΔK = 40 МПа м$^{1/2}$; б – 20 МПа·м$^{1/2}$ (штрихова лінія відповідає випробам на повітрі) [55].

Таким чином, простежується тенденція до утворення максимуму на залежності $da/dN(T_{випр})$ у діапазоні $T_{випр}$ = –30…0°С. Такі особливості кінетики РВТ зумовлені специфікою взаємодії водню з напруженим металом у вершині тріщини, оскільки у вакуумі чи осушених інертних газах зі зміною температури випроб у порівняно нешироком діапазоні кінетика руйнування істотно не змінюється.

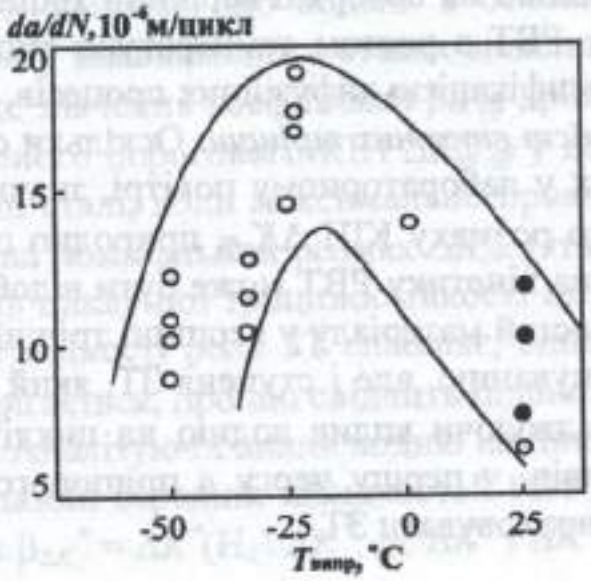


Рис. 5.27. Температурна залежність швидкості РВТ для сталі 18Ni в водні під тиском 20 КПа; R = 0,3: ○ – f = 2 Гц; • – 0,2 Гц.

Показники циклічної тріщиностійкості конструкційних матеріалів у газоподібних водневовмісних середовищах істотно залежать від тиску, зокрема, з його підвищенням зростає швидкість РВТ. Однак в області високих тисків його вплив на КДВР досягає максимуму.

Ріст втомних тріщин при $\Delta K < \Delta K_{scc}$. Вплив водню на циклічну тріщиностійкість сталей низької і середньої міцності в області понижених КІН відповідає схемі, поданій на рис. 5.25. Для сталей підвищеної міцності вона неправомірна. Усупереч звичним уявленням про збільшення чутливості сталей до негативного впливу водню зі збільшенням їх міцності за низьких КІН шкідливий вплив водню в них практично не виявляється, а найчастіше навіть спостерігається гальмування РВТ і відповідно підвищення розмаху КІН ΔK_{th}. Крім того, експериментально встановлено відсутність істотних розходжень у припороговій циклічній тріщиностійкості низькоміцних поміркованo легованих сталей за дії на них сухих водню та інертних газів. Ці закономірності РВТ зумовлені особливостями прояву у водні ЗТ, яке властиве в першу чергу низьким КІН. Тому для з'ясування відповідальних за припороговий РВТ у водні чинників та механізмів, аналізувати КДВР слід з урахуванням ефекту ЗТ.

Вплив температури випроб на КДВР у водні значною мірою опосередковано рівнем прикладених напружень. Наприклад [57], швидкість РВТ у високоміцній сталі 40Х у водні (рис. 5.28) неоднозначно залежить від температури випроб (у діапазоні 20…70°С): за низьких КІН з підвищенням температури швидкість РВТ зменшується, у той час як за високих, навпаки, зростає. Це означає, що в різних температурно-силових умовах РВТ можуть контролювати різні процеси взаємодії водню з металом. Зокрема, поширена думка, що гальмування РВТ з підвищенням температури випробувань зумовлене ускладненням адсорбції водню на поверхні вершини тріщини. З іншого боку, пришвидшення РВТ з ростом температури випроб пов'язують, в основному, з інтенсифікацією дифузійних процесів.

Механізм впливу водню на ріст втомних тріщин. Оскільки опір РВТ матеріалів, випробовуваних у лабораторному повітрі, значною мірою залежить від ефективного розмаху КІН ΔK_{eff}, природно припустити, що вплив середовища на кінетику РВТ може бути відображенням не тільки зміни властивостей матеріалу у вершині тріщини і його здатності чинити опір руйнуванню, але і ступеня ЗТ, який визначає рівень ΔK_{eff}. Тому, досліджуючи вплив водню на циклічну тріщиностійкість металів і сплавів, у першу чергу в припороговій області навантаження, важливо враховувати ЗТ.

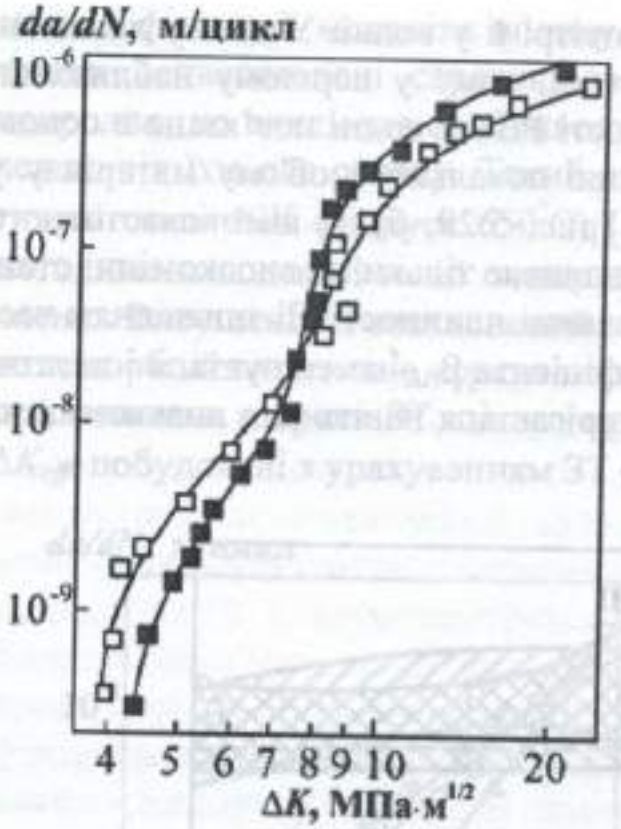


Рис. 5. 28. КДВР сталі 40Х (відпуск при 200°С) у водні під тиском 0,12 МПа при кімнатній температурі (□) і 70°С (■).

Згідно з узагальненими літературними результатами [58, 59]про вплив газоподібного водню на циклічну тріщиностійкість конструкційних сталей залежно від їхньої границі плинності, сильний негативний вплив водню на поріг втоми зафіксовано лише за низьких значень $\sigma_{0,2}$ (рис. 5.29, а). За середніх пороги циклічної тріщиностійкості у водні вищі, ніж на повітрі. Значення ΔK_{th} сталей високої міцності ($\sigma_{0,2} > 1500$ МПа) водень практично не змінює. Про циклічну тріщиностійкість в ефективних координатах можна побічно судити за результатами, отриманими за високої асиметрії циклу, коли ЗТ усувається ($\Delta K_{th\,eff} = \Delta K_{th}$).

Виявилося, що водень в основному підвищує розмах $\Delta K_{th\,eff}$, лише у високоміцних сталях можливе деяке його зменшення. Найвище значення коефіцієнта $\beta_{th\,eff}$, рівного відношенню размахів ефективного порогового КІН $\Delta K_{th\,eff}$ у водні і на повітрі, мають низьколегіні сталі, коли максимально проявляється негативний вплив водню на номінальний розмах ΔK_{th}. Отже, ЗТ визначає формування порогів циклічної тріщиностійкості низьколегіних сталей. З підвищенням міцності роль ЗТ слабшає, однак зміцнювальний вплив водню зберігається, про що свідчить підвищення порогів ΔK_{th}.

Аналізуючи вплив водню на циклічну тріщиностійкість сталей у діапазоні середніх швидкостей РВТ, часто користуються косфіцієнтом $\beta_{\Delta K^*} = \Delta K^*(H_2)/\Delta K^*$, де ΔK^* і $\Delta K^*(H_2)$ – розмах КІН за швидкості

РВТ 10^{-7} м/цикл відповідно на повітрі й у водні. У цьому діапазоні швидкостей РВТ роль ЗТ несуттєва, тому у першому наближенні можна вважати, що зміна швидкості РВТ у водні пов'язана в основному зі зміною опору руйнуванню локального об'єму матеріалу у вершині тріщини. В області III (рис. 5.29, б) за високочастотного навантаження водень негативно впливає тільки на високоміцні сталі й усе сильніше з підвищенням границі плинності. Зі зниженням частоти навантаження значення коефіцієнта $\beta_{\Delta K^*}$ зменшується і негативний вплив водню на РВТ спостерігається навіть для низькоміцних матеріалів (область IV).

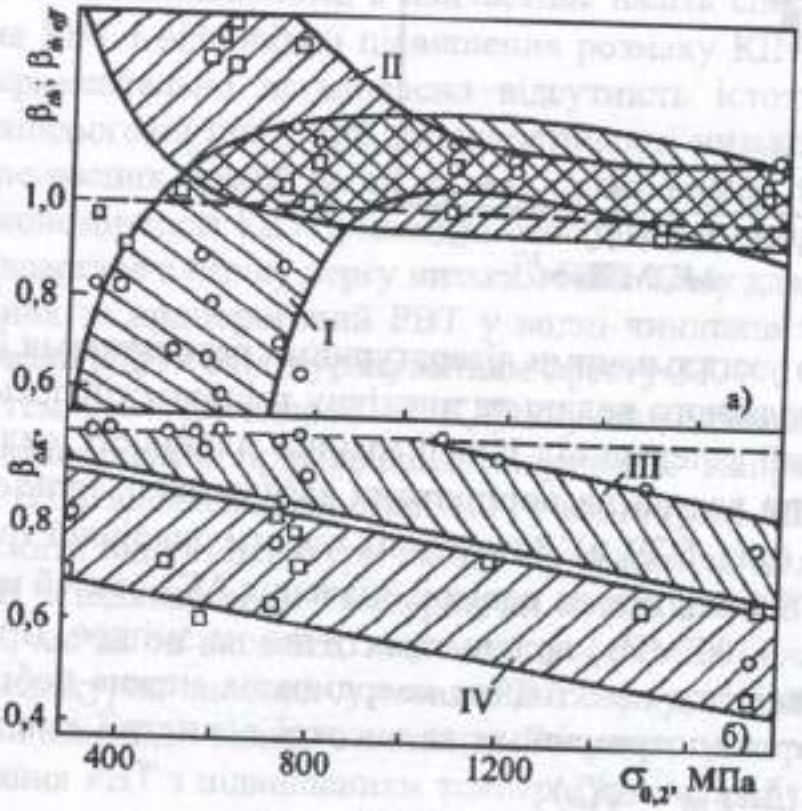


Рис.5. 29. Узагальнені залежності впливу водню на пороги втоми (а) і швидкість РВТ на середньоамплітудній ділянці КДВР (б) конструкційних сталей різної міцності: I – залежність відношення порогів втоми у водні і на повітрі β_{th} від умовної границі текучості; II – залежність відношення ефективних порогів втоми у водні і на повітрі $\beta_{th\,eff}$ від умовної границі текучості; III, IV – залежність відношення размахів КІН ΔK^* у водні і на повітрі $\beta_{\Delta K^*}$ від умовної границі плинності.

У конструкційних матеріалах незалежно від їхнього складу і металургійного стану за дії різних газоподібних середовищ істотно знижується опір РВТ порівняно з вакуумом, особливо в припороговій області навантаження [58]. Отже, за низьких КІН реалізується

єдиний фізичний механізм впливу газів на розвиток тріщин, включаючи водневовмісні середовища – адсорбційний механізм. Це, природно, не виключає особливостей у механізмах впливу газів залежно від їхнього складу. Такий аналіз виконаний для високопластичної сталі 40Х (відпуск 650°С) [57]. За спеціально розробленими методиками водень і гелій очищали від слідів вологості (≅ 2 ppm) і кисню. Висушений і знекиснений гелій використовували як модельне адсорбційно-активне середовище. Оскільки для пластичних сталей істотним є прояв ЗТ, цікаво проаналізувати залежності da/dN – ΔK_{eff}, побудовані з урахуванням ЗТ (рис. 5.30).

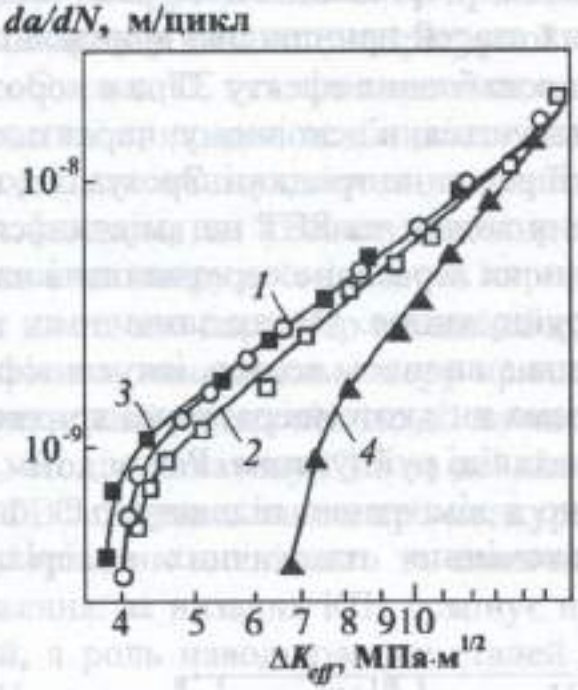


Рис. 5.30. Ефективна КДВР сталі 40Х (відпуск при 650°С) у лабораторному повітрі (*1*), водні за тиску 0,12 МПа (*2*), гелії (*3*) і вакуумі (*4*) при R = 0,1 і f = 20 Гц.

Встановлено істотні відмінності в кінетиці припорогового РВТ під час випроб у різних за складом газоподібних середовищах та у вакуумі. Це вказує на реалізацію адсорбційного механізму впливу газів, який призводить до зниження опору РВТ. Порівнюючи дію газів, можна зауважити деякий зміцнювальний вплив (відносно ΔK_{eff}) водневовмісних середовищ (повітря і водню) на ріст РВТ у сталі 40Х.

Позитивний вплив водню на припороговий РВТ і рівень $\Delta K_{th\ eff}$ властивий лише сталям низької і середньої міцності (коли $\beta_{th\ eff} > 1$, рис. 5.29, а, область II). Це свідчить про дуалізм його впливу на припороговий РВТ залежно від міцності сталей: позитивний для низькоміцних ($\beta_{th\ eff} > 1$) і відсутність або і негативний для високоміцних сталей ($\beta_{th\ eff} \leq 1$). Це можна пояснити тим, що наводнювання

металу призводить, з одного боку, до зниження опору відриву, а з іншого – до підвищення опору зсуву [35]. Коли опір РВТ визначає опір відриву, наводнювання пришвидшує руйнування (високоміцні сталі). Оскільки для низькоміцних сталей припороговий РВТ контролюється опором мікропластичній деформації, наводнювання матеріалу викликає підвищення ефективного порога втоми. Можна відзначити, що подібний дуалізм впливу водню на $\Delta K_{th\ eff}$ сталей виявляється й за дії рідких корозивних середовищ [58, 59]. Це означає, що зміна параметра $\Delta K_{th\ eff}$ у результаті наводнювання не залежить від типу середовища. У той же час закономірності впливу газоподібного водню і корозивних середовищ (порівняно з повітрям) на номінальний поріг утоми пластичних сталей принципово відрізняються. У водні ΔK_{th} знижується через ослаблення ефекту ЗТ, а в корозивних середовищах, навпаки, збільшується, в основному, через посилення ЗТ і ускладнення морфології вершини тріщини. Зрозуміло, що аналізований зміцнювальний вплив водню на РВТ не вміщається у рамки звичних уявлень про водень як агресивне середовище і чинник зниження опору крихкому руйнуванню. Однак зазначимо, що подібна специфіка, що не пов'язана з впливом водню, існує в механіці втомного руйнування. Проблема низькотемпературної крихкості добре відома, у тому числі і в механіці руйнування. Разом з тим, зі зниженням температури порівняно з кімнатною підвищується опір РВТ, у першу чергу для низькоміцних пластичних матеріалів (рис. 5.31) [60].

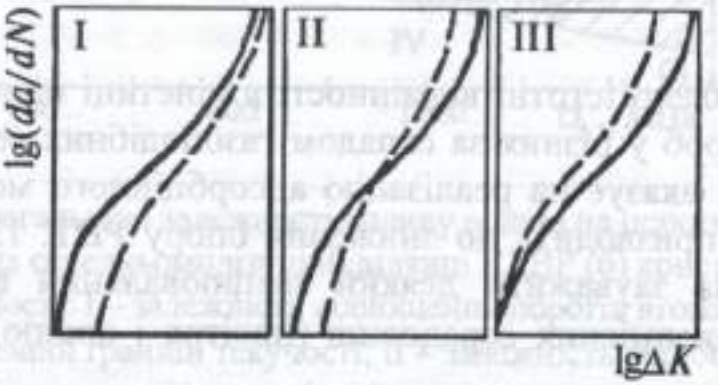


Рис. 5.31. Типи зміщення низькотемпературних діаграм втомного росту тріщин: суцільні лінії – діаграми за нормальної температури; штрихові – за низької.

З трьох основних типів зміщення низькотемпературних діаграм втомного росту тріщин перший з максимальним підвищенням ΔK_{th} характерний для високопластичних, а третій – для низькопластич-

них холодоламких матеріалів (другий тип займає проміжне місце). Зауважимо, що зсув кінетичних діаграм у бік нижчих швидкостей відчутніший для пластичніших сталей, тоді як для низькопластичних очікується пришвидшення росту тріщини, тобто зі зниженням температури циклічна тріщиностійкість матеріалу підвищується лише за умови достатнього запасу його пластичності. Водночас незалежно від типу зміщення діаграм простежується спільна для них особливість: з підвищенням рівня ΔK зменшується позитивний (збільшується негативний) ефект від зниження температури випроб. Звідси, такий феномен впливу температури випроб виявляється, в першу чергу, на порогах втоми і є принципово відмінним від загальновідомого прояву низькотемпературної крихкості.

Очевидно, тут проявляється загальна для низькотемпературної і водневої крихкості особливість: за РВТ з достатнім запасом пластичності класичні уявлення про крихкість не реалізуються. У той же час фактори, що підвищують опір мікропластичності, сприяють підвищенню опору втомі взагалі і припороговому РВТ, зокрема. Це вказує на те, що параметр механіки втомного руйнування $\Delta K_{th\ eff}$ є специфічним показником опору крихкому руйнуванню, здатним підвищувати свій рівень під час дії на матеріал окрихчувальних чинників.

Поділ діапазону КІН на дві ділянки за характером впливу водню на РВТ свідчить також про конкурентність у процесах втомного росту тріщини циклічного та статичного чинників механічного навантаження: за низьких КІН домінує циклічний, а за високих – статичний, а роль наводнювання сталей полягає у розширенні діапазону КІН з переважанням статичного чинника.

Для втомного РВТ проявляється сильний окрихчувальний вплив *наводнювання з ППД* сталей (рис. 5.32) [45]. Загалом ППД розтягуванням позитивно впливає на циклічну тріщиностійкість сталі. Цей ефект зростає зі зниженням навантаження: пороговий розмах ΔK_{th} збільшився у півтора рази порівняно з ΔK_{th} для вихідного стану матеріалу, а за високих ΔK, близьких до циклічної в'язкості руйнування, вплив ППД зникає. Наводнювання вихідного матеріалу (5.32, а) мало впливає на кінетику руйнування, хоч припороговий ріст тріщин дещо сповільнюється за високої частоти і пришвидшується за більших ΔK і нижчої частоти навантаження.

Попередньо деформований матеріал виявився набагато чутливішим до наводнювання (рис. 5.32, б). Привертає увагу сильна частотна залежність кінетики руйнування під підвищеним навантаженням: нижчій частоті відповідає більша швидкість росту тріщини. За-

реєстрований різкий стрибок швидкості в середньоамплітудній ділянці КДВР свідчить про схильність матеріалу до водневого розтріскування під циклічним навантаженням. Розмах ΔK, який відповідає стрімкому пришвидшенню, залежить від частоти навантаження і мінімальний (~13 МПа·$\sqrt{м}$) за найменшої частоти 0,3 Гц (крива *4*). За припорогових ΔK наводнювання не впливає негативно, якщо частота циклічного навантаження висока.

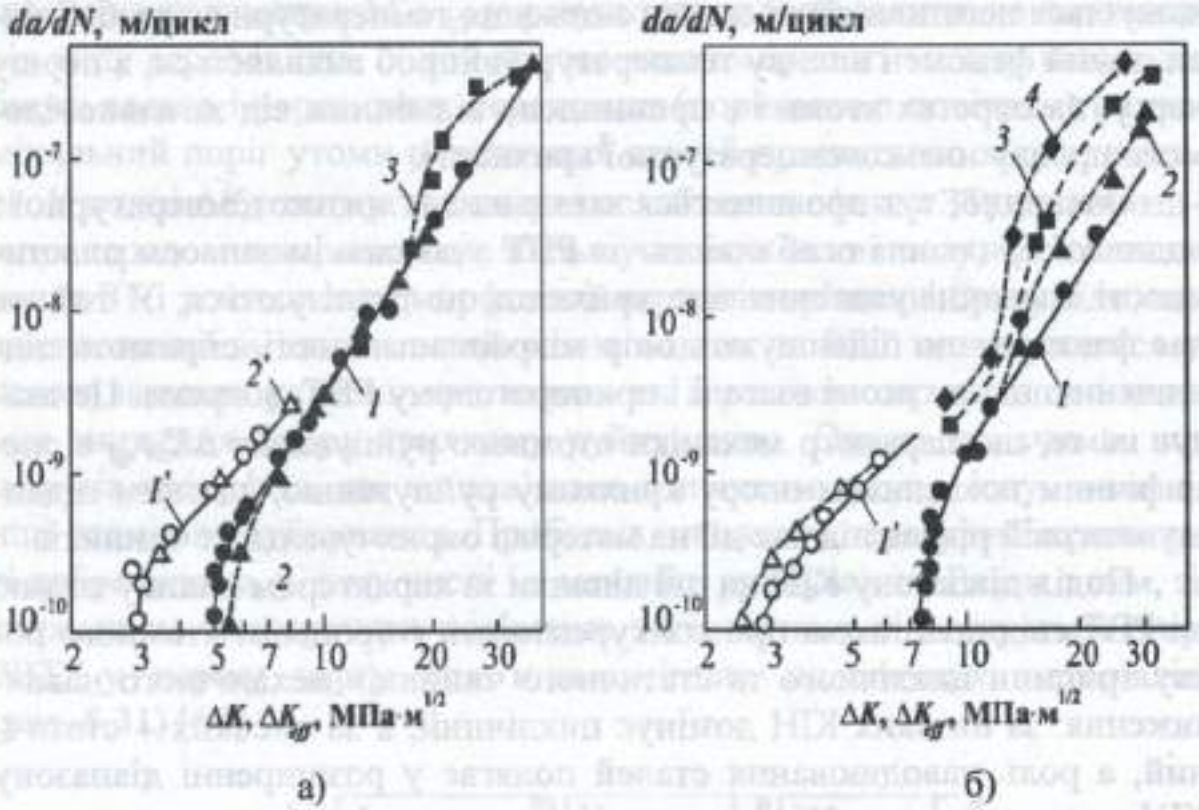


Рис. 5. 32. КДВР $da/dN - \Delta K$ (*1 – 4*) та $da/dN - \Delta K_{eff}$ (*1'*, *2'*) для ненаводненої (*1*, *1'*) та наводненої (*2*, *2'*, *3*, *4*) сталі у вихідному стані (*а*) та після ППД (*б*): *1*, *1'*, *2*, *2'* – частота навантаження 10 Гц; *3* – 1; *4* – 0,3 Гц.

За оцінками закриття втомних тріщин побудовані ефективні КДВР $da/dN - \Delta K_{eff}$. ППД практично не впливає на швидкість РВТ за даного ефективного розмаху ΔK_{eff}. Тому саме закриття тріщини відповідальне за позитивний вплив ППД на циклічну тріщиностійкість сталі. Наводнювання матеріалу у вихідному стані по суті не міняє швидкості припорогового РВТ за високочастотного навантаження (рис. 5.32, а, крива *1'*), якщо результати зобразити залежно від ΔK_{eff}. Тобто водень не впливає на здатність матеріалу попереду вершини тріщини протидіяти деформуванню та руйнуванню. А спостережений раніше деякий позитивний вплив наводнювання на швидкість росту

тріщин, коли $\Delta K > \Delta K_{th}$ (криві *1*, *2*), зумовлений зростанням закриття втомної тріщини.

Наводнювання попередньо деформованого матеріалу несуттєво зсунуло припорогову ділянку діаграми $da/dN - \Delta K_{eff}$ у бік вищих швидкостей росту тріщини (рис. 5.32. б, криві *1'*, *2'*), тобто дещо полегшує руйнування. В результаті зазначена раніше відсутність такого впливу на ріст тріщин біля порога ΔK_{th} спричинена деяким зростанням ефекту ЗТ. Таким чином, пластично деформований матеріал схильний до водневого окрихчення навіть в умовах високочастотного навантаження в припороговій ділянці КДВР, що нівелюється інтенсифікацією ЗТ, тобто послабленням деформування матеріалу біля її вершини. За підвищених ΔK, коли закриття можна нехтувати, водневе окрихчення виражене яскравіше. Крім того, тут чітко виявляється схильність наводненого матеріалу до водневого розтріскування.

Отже, ППД сталі, якщо брати до уваги можливе наводнювання матеріалу в робочому середовищі, здатне істотно підвищити швидкість росту втомної тріщини. Зважаючи на це, найбільшого зменшення конструктивної міцності наводненого матеріалу можна сподіватися в місцях концентрації напружень, раніше пластично деформованих. Тут значний градієнт напружень пришвидшує дифузію водню в зону передруйнування, де досягається така його концентрація, котра набагато перевищує середній вміст.

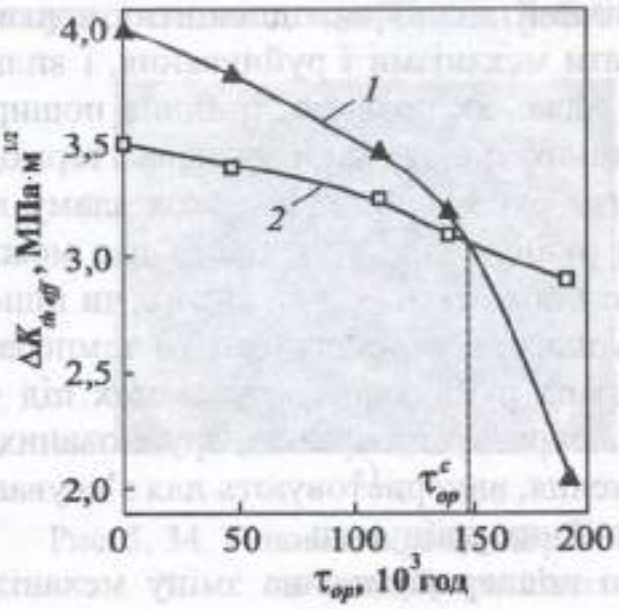


Рис. 5.33. Залежності $\Delta K_{th\,eff} - \tau_{op}$ для наводненої (*1*) і не наводненої (*2*) сталі 12Х1МФ.

Важливим чинником, який нівелює позитивний вплив водню на припорогову циклічну тріщиностійкість пластичних сталей, виступає їх *тривала експлуатація у водневовмісних середовищах* [61, 62]. Вона, не змінюючи суттєво міцність металу, різко понижує характе-

ристики опору крихкому руйнуванню, в тому числі тріщиностійкості. Таким чином, тривало експлуатованим сталям властивий низький опір поширенню тріщини, що типово для високоміцних сталей. Значна роль у деградації відводиться не лише зміні структури металу, але і розсіяній мікропошкодженості.

Експлуатаційна деградація властивостей стосується і порогів циклічної тріщиностійкості. На рис. 5.33 [63] подано зміну ефективного порога $\Delta K_{th\ eff}$ від тривалості експлуатації τ_{op} парогінної сталі 12Х1МФ (крива *1*), а зниження $\Delta K_{th\ eff}$ свідчить про розвиток окрихчувальних процесів у металі. Його наводнювання підвищило поріг тріщиностійкості для вихідного стану, що узгоджується з вище викладеною концепцією про зміцнювальний вплив водню за достатнього запасу пластичності матеріалу.

Такий позитивний вплив водню зберігається лише до певного часу експлуатації, а з дальшим ростом τ_{op} вже спостерігається його негативна дія. Перетин кривих *1* і *2* визначає критичний час τ^{c}_{op}, коли метал стає чутливим до водневої крихкості, і його розглядають як гранично допустимий для експлуатації у водневовмісних середовищах.

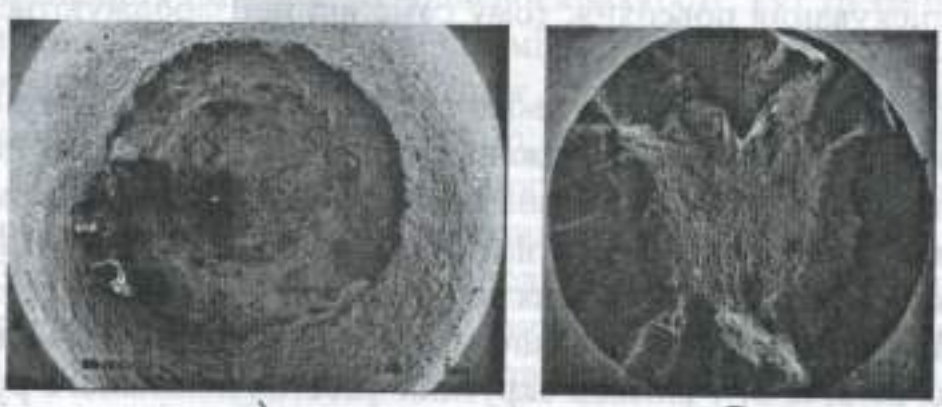
5.7. Фрактографічні особливості водневої деградації сталей

Порівняльний фрактографічний аналіз наводненого і ненаводненого металу дає змогу вивчати механізми і руйнування, і впливу водневовмісного середовища. Адже, як правило, тріщина поширюється в металі шляхом найменшого опору, який визначає термодинамічно найвигідніший механізм руйнування. Поверхня зламу віддзеркалює сукупність деталей руйнування, а їх аналіз дає можливість виділити найхарактерніші і пов'язати їх з дією того чи іншого чинника (механічного, структурного, середовищного чи температурного). Бази даних для механізмів руйнування, отриманих під час фрактографічних досліджень лабораторних зразків, зруйнованих за відомих умов та схем навантаження, використовують для з'ясування причин передчасних експлуатаційних руйнувань.

Загалом спільною ознакою впливу водню на зміну механізму руйнування є зниження ним енергоємності поширення тріщини, тобто спостерігаються такі елементи рельєфу зламу, які свідчать про нижчі енергетичні витрати на просування тріщини. Під впливом водню механізм руйнування може кардинально змінюватися (з

в'язкого на через- або міжзеренне руйнування, розшарування тощо), але може і принципово не змінитися, проте на локальному рівні елементи окрихчування, як правило, все ж присутні.

Уже на макрорівні фрактографічний аналіз дає можливість виявити місця зародження руйнування, зону докритичного росту тріщини і зону доламування, судити про інтенсивність макропластичної деформації, яка передувала зародженню тріщини, рельєфність елементів поверхні руйнування тощо. Наведені на рис. 5.34 злами циліндричних зразків після їх розтягування чітко вказують на низку відмінностей за механізмами руйнування ненаводненого і наводненого інтенсивною катодною поляризацією зразків з пластичних сталей. Руйнування ненаводненого зразка супроводжується утворенням вузької шийки, на що вказує значне відносне звуження, а в центральній частині перерізу зразка, в зоні тривісного напруженого стану, формується нормально орієнтована тріщина, яка виходить на бічну поверхню зразка шляхом руйнування за механізмом зрізу. При цьому утворюється класичний в'язкий злам типу "конус – чашка". Водночас під час руйнування за умов інтенсивного наводнювання на зразку утворюється менша за глибиною шийка (відносне звуження менше), тріщини зароджуються у кількох місцях від бічної поверхні зразка, їх площини поширення нормально орієнтовані до напрямку дії розтягувальних напружень, які зливаються між собою в міру просування локальних фронтів підростання в глибину перерізу зразка з утворенням специфічних гребенів.



а) б)

Рис. 5. 34. Типові макрозлами розтягуванням ненаводнених (а) і наводнених (б) зразків пластичних сталей.

Вздовж робочої довжини зразка від його бічної поверхні можуть формуватися кілька таких квазікільцевих тріщин, розташованих на певній віддалі одна від одної, що вказує на те, що вони зародилися ще до утворення макрошийки на зразку, тобто ще до досягнення макси-

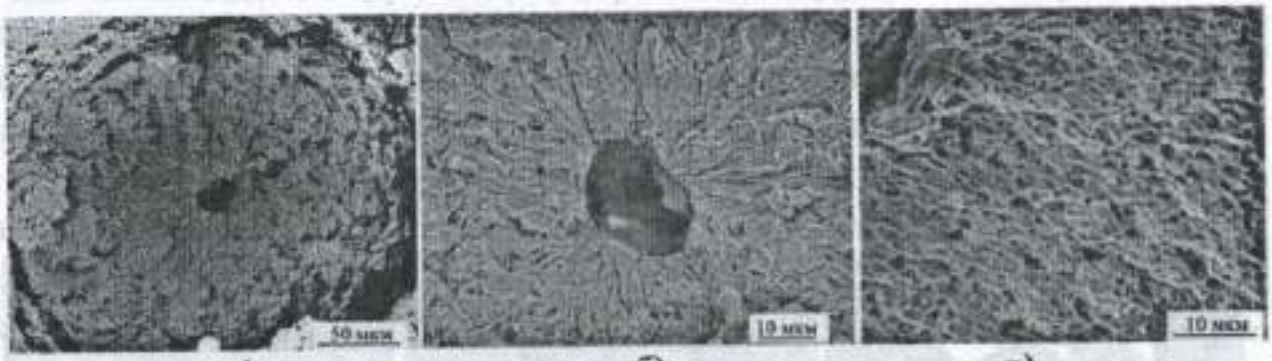
мального навантаження, яке відповідає границі міцності σ_B для пластичних сталей. Таке множинне розтріскування поверхні зумовлює специфіку трактування деяких механічних характеристик, які визначають за випроб гладких зразків розтягом. По-перше, видовження зразка відтворює не лише його пластичну деформацію, але і розкриття берегів тріщин множинного розтріскування, а це означає, що за умов впливу наводнювання відносне видовження δ як характеристика пластичності дає завищену оцінку. За високої густини поверхневих тріщин можна навіть прийти до помилкового висновку про пластифікацію під впливом наводнювання, якщо аналізувати його вплив за формально визначеним δ. По-друге, завдяки поверхневим водневим тріщинам, що виникають задовго до досягнення максимального навантаження, нетто-переріз зразка істотно зменшується і подальше деформування аж до досягнення σ_B (навіть без урахування концентрації напружень від новоутворених тріщин) відбувається за реально вищого напруження. Отже, у цьому випадку границя міцності, визначена з діаграми розтягу, буде занижена.

Аналізуючи фрактографічні особливості водневої крихкості, слід розрізняти вплив "зовнішнього" водню, який потрапляє до металу під час навантаження (за електролітичного наводнювання чи з газової атмосфери), і "внутрішнього", попередньо абсорбованого металом. Це важливо, оскільки на практиці можливі обидва варіанти прояву водневої крихкості. За "зовнішнього" наводнювання через градієнт концентрації водню від поверхні вглиб металу вразливіша до розтріскування поверхня, тому саме від неї зароджуються череззеренні тріщини (рис. 5.34, б).

За рівномірного попереднього насичення воднем всього перерізу зразка кращі умови для зародження тріщини виникають у центральній частині його перерізу, де значно жорсткіші умови деформування. За наявності в металі дефектної структури, наприклад у зварному шві, такий характер зародження тріщини вірогідніший (рис. 5.35).

Руйнування металу шва починається в центральній частині зламів (рис. 5.35, а, б) у вигляді округлих фасеток локального руйнування з характерним череззеренним відколом, які чітко ідентифікуються на фоні класичного ямкового рельєфу. Від ямки в центрі, в якій, очевидно, накопичувався рекомбінований водень, радіально розходяться гребені відриву, що свідчить про відцентровий напрям поширення руйнування. Виникнення таких елементів зламу саме в центральній частині перерізу зразка пов'язано з тим, що під час навантаження гладких зразків тут реалізується об'ємно-напружений стан, який

сприяє накопиченню водню на межах поділу фаз. Виявлені крихкі фасетки, послабивши переріз зразка, полегшили локалізацію деформації, а отже, і руйнування металу шва. Завершується руйнування зразків біля бічної поверхні класичним в'язким руйнуванням за ямковим механізмом зсувного характеру (рис. 5.35, в). Це означає, що фрактографічно в зоні доламування особливих ознак водневої крихкості внаслідок впливу "внутрішнього" водню не виявлено.



а) б) в)

Рис. 5.35. Приклади руйнування розтягуванням в центральній частині зламів (а, б) та біля бічної поверхні (в) зразків металу шва сталі 15Х1М1Ф за впливу "внутрішнього" водню.

У високоміцних сталях під дією водню традиційно механізм руйнування змінюється з череззеренного, властивого втомі, на міжзеренний (вздовж меж колишніх аустенітних зерен), притаманний корозійно-статичному підростанню тріщини (рис. 5.36, а), що свідчить про високу чутливість цих меж до водневої крихкості. Тут треба брати до уваги не лише металознавчі аспекти міжзеренної крихкості, але і полегшену дифузію водню вздовж меж зерен та можливість його накопичування на дефектах. Зазначимо, що частка міжзеренного руйнування більша за тривалого статичного навантаження, ніж за короткочасного, що пояснюють різною тривалістю зерномежової дифузії водню. Загалом відривне, в тому числі міжзеренне, руйнування свідчить про вплив максимальних напружень розтягу (як механічного чинника), тому за циклічного навантаження таке руйнування виражене менше, оскільки тут визначальну роль відіграє розмах напружень. Якщо ж фрактографічний аналіз виявляє суттєву частку міжзеренного руйнування, це однозначно підкреслює важливу роль статичного складника у процесах водневої втоми.

Разом з тим ускладненням геометрії меж колишніх аустенітних зерен через утворення т. зв. зубчастих зерен (спеціальним термічним обробленням) можна досягти череззеренного руйнування за корозійно-статичних випроб високоміцної сталі (рис. 5.36, б). Тоді зубчастий

рельєф меж зерен ускладнює міжзеренний ріст тріщини і завдяки цьому стає можливим її череззеренне поширення.

Зі зниженням міцності і підвищенням пластичності сталей головну роль у транспорті водню відіграють рухомі дислокації, тому спровоковане воднем руйнування частіше череззеренне, а яскравим прикладом особливо низькоенергоємного череззеренного руйнування є відкол (рис. 5.36, в). Такий механізм руйнування свідчить про зниження воднем напруження відриву (відколу). З подальшим зниженням міцності сталей зменшується вірогідність реалізації механізму відриву, на зміну якому приходить водневе розшарування від тиску рекомбінованого водню (рис. 5.36, г). Ці три механізми руйнування часто поєднуються.

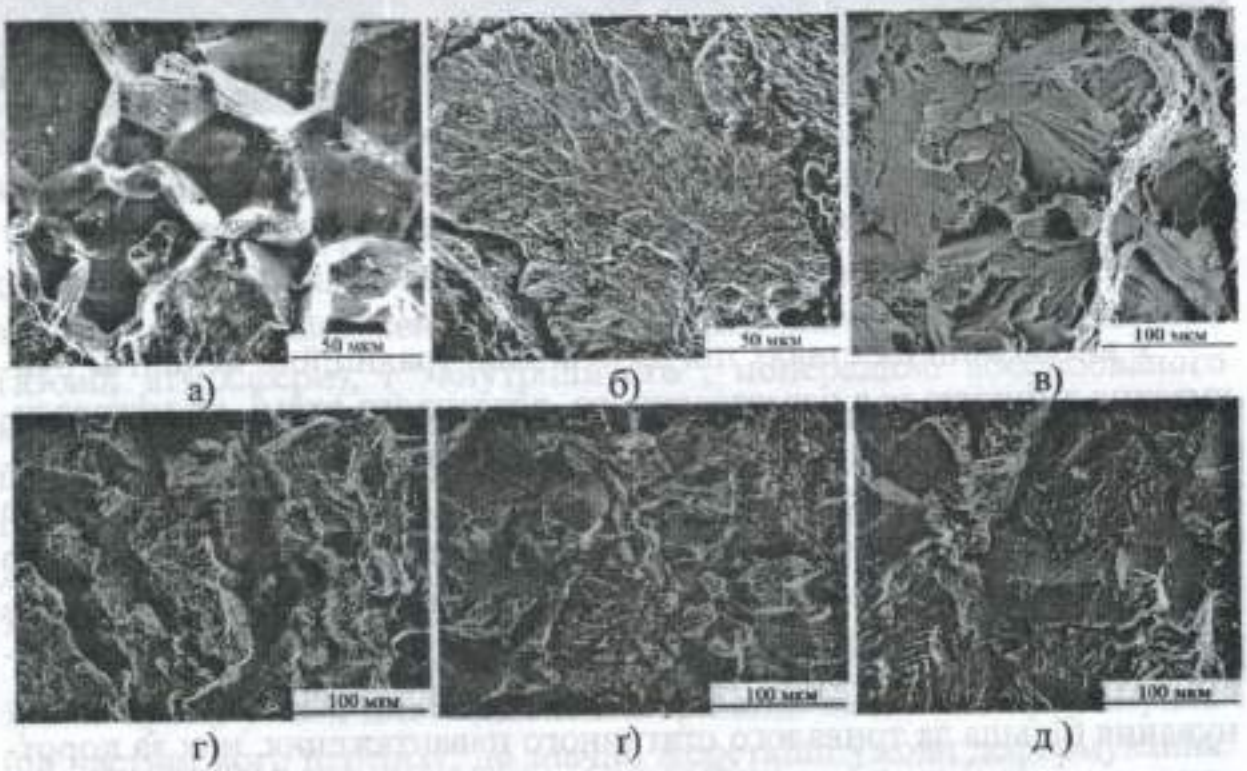


Рис. 5.36. Приклади міжзеренного (а) і череззеренного (б, в) руйнування, водневого розшарування (г) та мішаних механізмів руйнування (ґ, д) наводнених низьколегованих сталей [64].

Вважають, що міжзеренний чи череззеренний відколом характер росту тріщини відтворює локальний акт крихкого руйнування на віддаль, на якій досягаються критичні комбінації локальних напружень і концентрації водню. Тому часто такий механізм руйнування реалізується за підвищених КІН, коли протяжність пластичної зони в околі вершини тріщини сумірна з характерним розміром мікроструктури.

Крихке череззеренне воднево-механічне руйнування ще не означає обов'язково поширення тріщини площинами ковзання. Зок-

рема, для сталей бейнітної структури особливість переззеренного руйнування полягає у рості тріщини вздовж меж бейнітних зерен. На рис. 5.36, г наведено приклад мішаного руйнування межами колишніх аустенітних і бейнітних зерен [64]. Механізм руйнування вздовж меж бейнітних зерен поєднує, очевидно, можливості як міжкристалічного водневого окрихчування, так і площинами ковзання. Адже сприятливі для транспорту водню не тільки місця інтенсивної пластичної деформації матеріалу, але і межі бейнітних зерен як дефекти структури. Ідентифікація такого переззеренного, вздовж меж бейнітних складників, механізму руйнування складніша порівняно з класичним руйнуванням вздовж колишніх аустенітних зерен.

Тривала експлуатація конструкційних сталей у водневовмісних середовищах зумовлює певні фрактографічні особливості [64]. Чутливі до зміни стану металу показники механіки руйнування, особливо припорогового РВТ. Припороговий РВТ у низьколегованих сталях відбувається внаслідок процесів за механізмом поздовжнього зсуву, зумовленого КІН K_{II}. Виявлені у зламі вихідного металу кристалографічні борозенки та стрічковість (рис. 5.37, а) підтверджують справедливість такого висновку. Найважливішою особливістю втомного зламу деградованого металу є втомні борозенки (рис. 5.37, б, в), які стають визначальним елементом рельєфу вже за РВТ з пороговою швидкістю (~10^{-10} м/цикл), що нетипово для металу у вихідному стані. Відрізнити кристалографічні борозенки від втомних можна за їх орієнтацією. Орієнтація перших визначається кристалографією зерна, тому вона різна від зерна до зерна. Водночас втомні борозенки розміщуються перпендикулярно до напряму поширення тріщини, тому за їх геометрією можна визначати і напрям руху тріщини під час експертизи експлуатаційних руйнувань.

Зі зростанням тривалості експлуатації, тобто деградації сталі, ця особливість виявляється яскравіше. Борозенки чітко окреслені через дрібні мікротріщини, які декорують їх. Спостерігається немовби мозаїчна фрагментація зерен фериту цими тріщинами. Зазначимо, що втомні борозенки найчастіше і найяскравіше виявляються саме в тих зернах фериту, орієнтація стрічкового рельєфу в яких наближається до магістрального напрямку поширення тріщини. Зі зростанням тривалості експлуатації втомні борозенки стають виразнішими через більше розкриття вторинних мікротріщин. Зрозуміло, що істотне збільшення розкриття тріщини на поверхні зламу пов'язане, в першу чергу, зі зростанням її довжини в глибину металу. Тобто за тривалішої експлуатації вторинні тріщини є глибші. Ріст магістра-

льної тріщини стає можливим, коли перемичка між нею і сепаратною тріщиною руйнується. У зламі це фіксується у вигляді типового рельєфу зі вторинних мікротріщин вздовж і впоперек втомних борозенок. Така фрагментація в зоні передруйнування знижує опір руйнуванню металу. Що більша кількість ділянок, фрагментованих вторинним розтріскуванням вздовж фронту тріщини, то нижчий рівень циклічної тріщиностійкості.

а) б) в)

Рис. 5.37. Мікробудова зламів припорогового РВТ у сталі 12Х1МФ у вихідному стані (а) і після експлуатації на парогоні ТЕС впродовж $14 \cdot 10^4$ год (б) та $19 \cdot 10^4$ год (в).

Притаманне деградованому у водневовмісному середовищі матеріалу вторинне розтріскування нагадує механічну поведінку сталей в умовах їх інтенсивного наводнювання. Незалежно від причин вторинного розтріскування, пов'язаних з дією водню на ріст тріщини чи зміну стану металу впродовж його експлуатації, воно вказує на можливість росту тріщини у багатьох напрямках, тобто на його полегшене руйнування. Крім того, така морфологія тріщин спричиняє релаксацію напружень в околі вершини магістральної тріщини. Це означає, що реально опірність руйнуванню була б ще нижча за відсутності галуження тріщин.

Ще одна особливість втомного рельєфу деградованого металу полягає в тому, що РВТ відбувається шляхом тунелювання. Це означає, що тріщина росте не одночасно вздовж всього фронту, а вибірково лише в межах окремих сприятливо орієнтованих ділянок. Типовим елементом зламу є видовжені у магістральному напрямку поширення тріщини фестони, просторово розташовані на різних рівнях (рис. 5.37, в, 5.38).

Окремі тунельні ділянки зливаються руйнуванням перетинок з характерними елементами порожниноутворення. Що несприятливіше для зовнішнього навантаження орієнтовані зерна вздовж фронту тріщини, то пізніше розпочинається її ріст в них і тим більше

ознак в'язкого механізму руйнування супроводжує цей ріст. Зі зростанням розмаху КІН ширина фронту тунелювання і його довжина збільшуються.

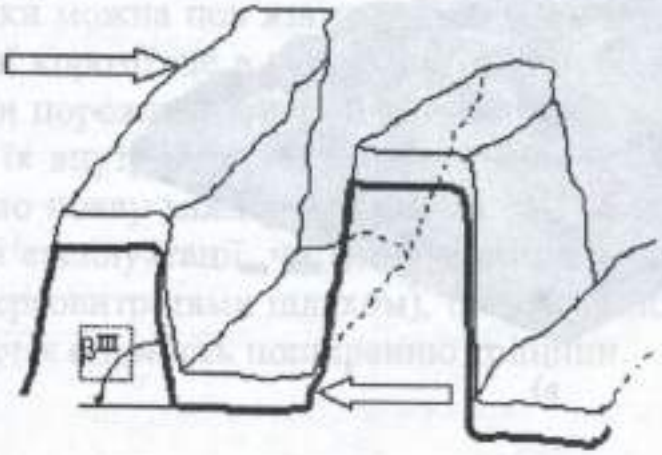


Рис. 5.38. Схема тунелювання росту тріщини на різних рівнях. Стрілками показано зусилля від поздовжнього зсуву в околі вершини тріщини під дією КІН K_{III}.

Важливою характеристикою РВТ є не лише ширина фронту локального тунелювання, але і кількість таких ділянок вздовж фронту тріщини. Можливо, що відома невідповідність між мікро- (за кроком втомних борозенок) та усереднененою макрошвидкістю РВТ пов'язана саме з її тунелюванням. Адже в тих випадках, коли існує відповідність між ними, тріщина поширюється неперервним фронтом на довжину кроку борозенок за кожен цикл навантаження (властиво високим КІН).

Інтенсивне мікрогалуження тріщин у експлуатаційно деградованих сталях підвищує, за правило, шорсткість зламу (рис. 5.39). Для припорогового РВТ це важливо, оскільки шорсткість поверхні є важливим чинником закриття втомної тріщини через передчасний контак берегів у півциклі розвантаження, тобто зниження реального розмаху КІН. Порівняльний кількісний аналіз шорсткості поверхонь РВТ у вихідному і експлуатованому станах сталі показує [65], що амплітудні показники шорсткості поперек магістрального напрямку росту тріщини вдвічі вищі, ніж показники у поздовжньому. Отже, у поперечному напрямку злам є приблизно вдвічі рельєфніший (відносно середньої лінії профілю зламу), ніж у поздовжньому, що свідчить про вищу імовірність передчасного контактування спряжених поверхонь зламу і про те, що саме зі зсувом під дією КІН K_{III} в зоні передруйнування слід в основному пов'язувати феномен передчасного контактування берегів тріщини у деградованому металі (див. рис. 5.36). Таким чином, з підвищенням шорсткості поверхонь руйнування підсилюється закриття втомних тріщин і понижується механічна рушійна сила РВТ.

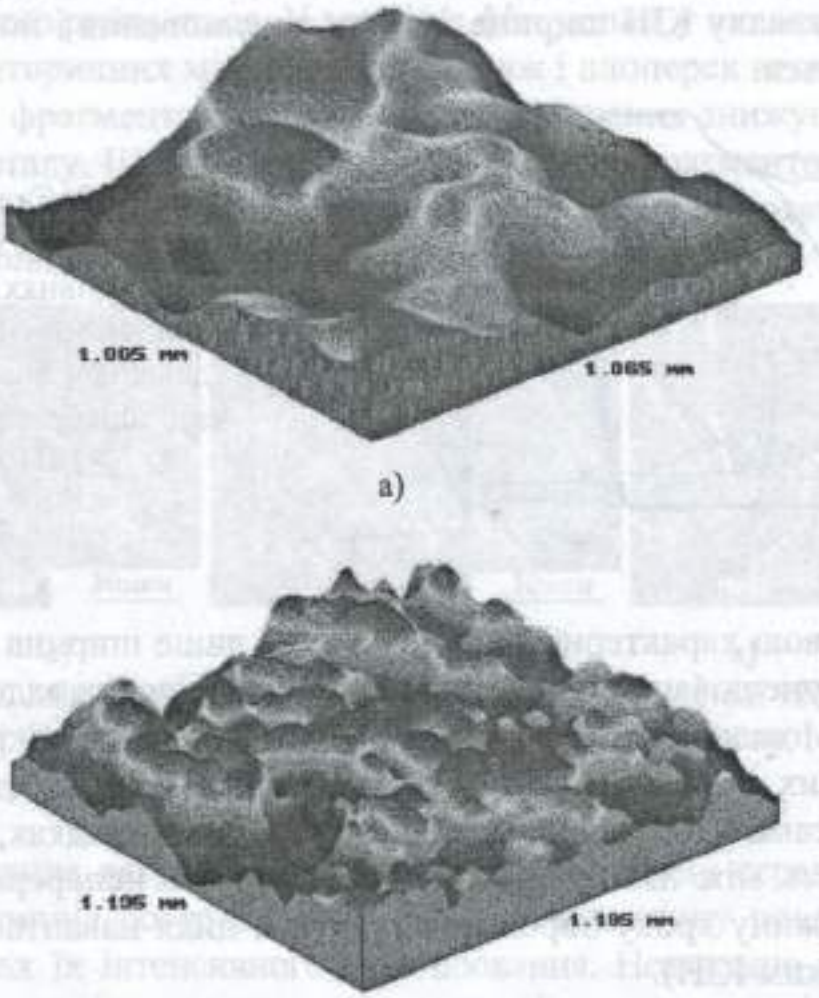


Рис. 5.39. Об'ємні профілограми припорогової ділянки РВТ для сталі 12Х1МФ у вихідному стані (а) та після тривалої експлуатації (б) [64].

У зламі експлуатованого металу вже за порогового навантаження з'являються типові ознаки водневого окрихчування – поодинокі ділянки міжзеренного руйнування (рис. 5.37, б). Вони деструктуровані, зі слідами зминання та окиснення, що засвідчує їх участь у формуванні ЗТ. З іншого боку, статична пластична зона в околі вершини втомної тріщини за розміром сумірна зі середнім розміром зерна фериту. Тому міжзеренні ділянки у зламі можна трактувати як наслідок локального зернограничного водневого окрихчування.

Подібні ділянки міжзеренного руйнування з нечітко окресленими, мовби згладженими гранями спостерігали на внутрішніх поверхнях механічно розкритих порожнин після високотемпературної експлуатації металу у водні [66]. Їх виникнення пов'язують з локальною водневою корозією на межах зерен. Якщо вважати перегріту

пару активним джерелом наводнювання, а тривалість експлуатації достатньою для локальної водневої корозії на межах феритних зерен, де в основному зосереджені карбіди, то виявлені міжзеренні ділянки можна пов'язати з локальним пошкодженням внаслідок водневої корозії ще в часі експлуатації. Тоді втомна тріщина, перетинаючи порожниноподібні дефекти, дає можливість спостерігати рельєф їх внутрішньої поверхні. Проте, незалежно від того, що спричинило появу міжзеренних ділянок руйнування (чи воднева корозія в часі експлуатації, чи поширення втомної тріщини за найслабшим за енерговитратами шляхом), їх присутність у зламі значною мірою визначає опірність поширенню тріщини.

Ye.I. Kryzhanivsky, H.M. Nykyforchyn

CORROSION-HYDROGEN DEGRADATION OF OIL AND GAS PIPELINES AND ITS PREVENTION

Engineering Handbook

in three volumes

Volume 1

BASES FOR AN EVALUATION OF PIPELINES DEGRADATION

Editor
Academician of NAS of Ukraine
V.V. PANASYUK

Ivano-Frankivsk – Lviv

2011

Наукове видання

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ, МОЛОДІ ТА СПОРТУ УКРАЇНИ
Івано-Франківський національний технічний університет нафти і газу

НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ
Фізико-механічний інститут ім. Г. В. Карпенка

КОРОЗІЙНО-ВОДНЕВА ДЕГРАДАЦІЯ НАФТОВИХ І ГАЗОВИХ ТРУБОПРОВОДІВ ТА ЇЇ ЗАПОБІГАННЯ

Науково-технічний посібник

Том 1

За редакцією академіка НАН України **В.В. Панасюка**

Крижанівський Є.І., Никифорчин Г.М.

ОСНОВИ ОЦІНЮВАННЯ ДЕГРАДАЦІЇ ТРУБОПРОВОДІВ

Редактор *Бриняк Д. С.*
Комп'ютерний набір і верстка *Греділь М. І.*

Видавництво Івано-Франківського національного технічного університету нафти і газу.
76019, Івано-Франківськ, Карпатська, 15
Друк фірми „ТАЛЯ" тел.: (03474) 46-8-98, 46-4-38, e-mail: pp.talya@ukr.net

Корозійно-воднева деградація нафтових і газових трубопроводів та її запобігання: Науково-технічний посібник / Під ред. В. В. Панасюка. У 3-х т. – Т. 1: Основи оцінювання деградації трубопроводів. – Івано-Франківськ: видавництво Івано-Франківського національного технічного університету нафти і газу, 2011. – 457 с.
ISBN 978-966-694-076-9

Розглянуто основні відомості про корозію, корозійно-механічне руйнування, тріщиностійкість і водневу крихкість конструкційних сталей. Вивчено протикорозійні властивості захисних покривів і описано методи та засоби обстеження і діагностування технічного стану трубопроводів. Подано методи розрахунку конструкційної міцності труб з корозійними дефектами.
Для науковців, інженерно-технічних спеціалістів, які працюють у галузі проектування, виготовлення та експлуатації промислових та магістральних нафтогазопроводів та резервуарів, для студентів та аспірантів відповідних спеціальностей.

ББК 39.77 – 08 + 39.76 - 08
УДК 539.4:656.56:620.191:620.194

Література до 5 розділу

1. Вайнман А.Б., Мелехов Р.К., Смиян О.Д. Водородное охрупчивание элементов котлов высокого давления. – К.: Наук. думка, 1990. – 272 с.

2. Колачев Б.А. Водородная хрупкость металлов. – М.: Металлургия, 1985. – 217 с.

3. Астафьев В.И., Ширяева Л.К. Накопление поврежденности и коррозионное растрескивание металлов под напряжением. – Самара: Самар. ун-т, 1998. – 123 с.

4. Гельд П.В., Рябов Р.А., Кодес Е.С. Водород и несовершенства структуры металла. – М.: Металлургия, 1974. – 272 с.

5. Шаповалов В.И. Влияние водорода на структуру и свойства железоуглеродистых сплавов. – М.: Металлургия, 1982. – 230 с.

6. Панасюк В.В., Андрейкив А.Е., Партон В.З. Основы механики хрупкого разрушения. – К.: Наук. думка, 1989. – 487 с.

7. Ваврух М.В., Соловьян В.Б. Локализация примесей водовода в металле // Физ.-хим. механика материалов. – 1985. – № 4. – С. 26–28.

8. Interrante C. G., Raymond L. // Hydrogen damage – Philadelphia: ASTM, 1995. – P. 272 – 286.

9. Балезин С.А., Соловей Д.Я. О диффузии водорода в сталях с различным содержанием углерода при их кислотном травлении // Докл. АН СССР. – 1950. – **75**, № 6. – С. 811–813.

10. Константы взаимодействия металлов с газами: Справ. / Под ред. Б.А. Колачева. – М.: Металлургия, 1987. – 1969 с.

11. Hydrogen induced disbonding of weld overlay in pressure vessels and its prevention / T. Sakai, K. Asami, M. Katsumata et. al. // Current Solutions to Hydrogen Problems in Stells: Proc. 1st Conf. Metals Park: ASM, 1982. – P. 340–348.

12. Панасюк В.В. Механика квазихрупкого разрушения материалов. – К.: Наук. думка, 1991. – 416 с.

13. Ткачев В.И., Холодный В.И., Левина И.Н. Работоспособность сталей и сплавов в среде водорода. – Львов: Вертикаль, 1999. – 255 с.

14. Андрейків О.Є., Гембара О.В. Механіка руйнування і довговічність матеріалів у водневмісних середовищах. – К.: Наук. думка, 2008. – 345 с.

15. Zappfe C.A., Sims C. Hydrogen embrittlement, interior stresses and defects in steel // Trans AIME. – 1941. – **145**. – P. 25–259.

16. Карпенко Г.В., Крипякевич Р.И. Влияние водорода на структуру и свойства сталей. – М.: Металлургиздат, 1962. – 198 с.

17. Походня І.К., Швачко В.І., Уткін С.В. Вплив водню на рівновагу дислокаційної субмікротріщини в α-залізі. // Фіз.-хім. механіка матеріалів. – 2002. – № 1. – С. 7–14.

18. Petch N.J. The lowering of fracture stress due to surface adsorption // Phil. Mag. – 1956. – 1, № 4. – P. 331–337.

19. Потак Я.М. Хрупкое разрушение стали и стальных деталей. М.: Оборонгиз, 1955. – 231 с.

20. Орлов В.А., Гликман Л.А. К вопросу о механизме водородной хрупкости // Физ.-хим. механика материалов. – 1965. – № 3. – С. 299–303.

21. Швачко В.І. Оборотна воднева крихкість сталей як водневе явище // Там же. – 1999. – № 4. – С. 5–15.

22. К вопросу о механизме водородной хрупкости / Г.В. Карпенко, А.К. Литвин, В.И. Ткачев, А.И. Сошко // Там же. – 1973. – № 4. – С. 6–12.

23. Hancock G.G., Johnson H.H. Hydrogen, oxygen and subcritical crack growth // Trans AIME. – 1966. – **236**, № 4. – P. 513–519.

24. Карпенко. Г.В., Василенко И.И. Эффект Ребиндера в среде водорода // Докл. АН СССР. – 1969. – **185**, № 5. – С. 1034–1036.

25. Романив А.Н., Ткачев В.И., Крипякевич Р.И. Малоцикловая усталость стали 2Х13 в среде газообразного водорода // Физ.-хим. механика материалов. – 1972. – № 1. – С. 102–105.

26. Романів О.М., Никифорчин Г.М. Адсорбційний ефект у механіці корозійного руйнування // Там же. – 2005. – № 3. – С. 17–24.

27. Hirth J.P. Effect of hydrogen on the properties of iron and steel // Metal. Trans. – 1980. – **11A**, № 6. – P. 861–890.

28. Morlet I.G., Johnson H.H., Trojano A.R. A new concept of hydrogen embrittlement of steel // J. Iron and Steel Inst. – 1956. – **5**, № 1. – P. 37–44.

29. Stern F. Calculation of the cohesive energy of metallic Fe (Iron) // Phys. Rev. – 1959. – **116**, № 6. – P. 1399–1417.

30. Oriani R.A. A mechanical theoryof hydrogen embrittlement of steel // Ber. Bunsenges Phys. Chem. – 1972. – **76**, № 8. – P. 848–856.

31. Слабковский И.С. Влияние водорода на рентгеновские эмиссионные спектры железа: Автореф. дис. ... канд. физ.-мат. наук. – Львов, 1971. – 12 с.

32. Похмурский В.И., Федоров В.В. Некоторые особенности влияния водорода на магнитные и структурные превращения в переходных металлах и сплавах на их основе // Физ.-хим. механика материалов. – 1981. – № 1. – С. 3–11.

33. Коттрелл А.Х. Дислокации и пластическое течение в металлах. – М.: Металлургиздат, 1958. – 582 с.

34. Механика водородного охрупчивания металлов и расчет элементов конструкций на прочность / А.Е. Андрейкив, В.В. Панасюк, Л.И. Поляков, В.С. Харин. – Львов, 1987. – 54 с. – Препр. ФМИ АН УССР № 133.

35. Швед М. М. Изменение эксплуатационных свойств железа и стали под влиянием водорода. – К.: Наук. думка, 1985. – 120 с.

36. Никифорчин Г.М. Прояв водневої та низькотемпературної крихкості в припороговій циклічній тріщиностійкості // Фіз.-хім. механіка матеріалів. – 2002. – № 4. – С. 5–16.

37. Давиденков Н.Н. Избр. труды: в 2-х т. – Т.1. Динамическая прочность и хрупкость металлов. – К.: Наук думка, 1981. – 704 с.

38. Арчаков Ю.И. Водородоустойчивость стали. – М.: Металлургия, 1979. – 152 с.

39. Nelson G.A. Hydrogenation plant steels // Hydrogen Damage. – 1977. – №4. – P. 65–69.

40. Малоцикловая прочность стали Х16Н6 в среде газообразного водорода / А.Н. Романив, В.И. Ткачев, В.Д. Старинский и др. // Физ.-хим. механика материалов. – 1977. – № 5. – С. 78–80.

41. Малоцикловая усталость мартенситно-стареющей стали в среде газообразного водорода /А.Н. Романив, В.И.Ткачев, В.Д. Старинский, К.Б. Кацов // Там же. – № 6. – С.16–18.

42. Андрейків О.Є., Никифорчин Г.М., Ткачов В.І. Міцність і руйнування металічних матеріалів і елементів конструкцій у водневовмісних середовищах // Фізико-механічний інститут: поступ і здобутки / Під ред. В.В. Панасюка. – Львів: Фіз.-мех. ін-т ім. Г.В. Карпенка, 2001. – С. 248 – 286.

43. Student O.Z. An accelerated method of hydrogen degradation of structural steels by thermocycling // Фіз.-хім. механіка матеріалів. – 1998. – № 4. – С. 45–52.

44. Романив О.Н., Никифорчин Г.Н., Крыськив А.С. О применимости критериев механики разрушения для оценки водородной хрупкости высокопрочных сталей // Там же. – 1980. – № 6. – С. 54–60.

45. Крижанівський Є.І., Цирульник О.Т., Петрина Ю.Д. Вплив наводнювання та попереднього пластичного деформування сталі на її тріщиностійкість // Там же. – 1999. – № 5. – С. 67–70.

46. Loginow A.W., Phelps E.H. Steels for seamless hydrogen pressure vessels // Trans. ASME. – 1975. – **B97**, № 1. – P. 274–282.

47. Ткачов В.І., Іваськевич Л.М., Мочульський В.М. Температурні залежності механічних властивостей аустенітних і мартенситних сталей у водні // Фіз.-хім. механіка матеріалів. – 2007. – № 5. – С. 53–64.

48. Walter R.J., Chandler W.T. The role of crack blunting in sustained load crack growth // Scripta Met. – 1979. – **13**, № 10 – P. 975–976.

49. Akhurst K.N., Baker T.J. The threshold stress intensity for hydrogen-induced crack growth // Met. Trans. – 1981. – **12A**, № 6. – P. 1059–1070.

50. McIntyre P., Elliott D. The role of stretch zone formation in environmentally activated crack growth in steels // Microstruct. and Design Alloys. Proc. 3rd Int. Conf. Strength Metals and Alloys. – Cambridge, 1973. – **1**. – P. 456–451.

51. Mechanism of stress corrosion ncracking of steels in H_2S / W.-Y. Chu, S.-G. Li, C.-M Hsiao, J.-Z. Tien // Corrosion. – 1980. – **36**, № 9. – P. 475–482.

52. Toribio J., Kharin V. Fracture mechanics approach to hydrogen assisted cracking analysis of the K-dominance condition // Фіз.-хім. механіка матеріалів. – 1999. – № 4. – С. 16–28.

53. Gangloff R.P., Wei R.P. Gaseous hydrogen embrittlement of high strength steels // Met. Trans. – 1977. – **8A**, № 7. – P. 1043–1053.

54. Gerberich W.W., Yu W. Hydrogen interraction in fatigue crack thresholds // Fract. Probl. and Solut. Energy Industry. Proc. 5th Can. Fract. Conf. – Winnipeg: Atomic Energy of Canada, 1982. – P. 39–50.

55. Мак-Интайр П. Взаимодействие водорода со сталью в процессе циклического нагружения // Коррозионная усталость металлов: Тр. 1 сов.-англ. сем., Львов, 1980. – К.: Наук.думка, 1982. – С.121–147.

56. Marcus H.L., Williams J.C., Paton N.E. The influence of gaseous environments on corrosion fatigue // Corrosion Fatigue: Chemistry, Mechanics and Microstructure, Connecticut, 1972. – Houston: NACE-2, 1972. – P. 346–358.

57. Романив О.Н., Никифорчин Г.Н., Козак Л.Ю. Циклическая трещиностойкость конструкционных сталей в газообразном водороде //Физ.-хим. механика материалов. – 1986. – № 5. – С.3–15.

58. Механика разрушения и прочность материалов: Справ. пос. в 4-х т. / Под общей ред. В.В. Панасюка. – К: Наук. думка, 1988 – 1990. Т. 4: Усталость и циклическая трещиностойкость конструкционных материалов / О.Н. Романив, С.Я. Ярема, Г.Н. Никифорчин и др. – 1990. – 680 с.

59. Машиностроение. Энциклопедия. Т. II-1: Физико-механические свойства. Испытания металлических материалов / Под общ. ред. Е.И. Мамаевой. – М.: Машиностроение, 2010. – 852 с.

60. Осташ О.П., Жмур-Клименко В.Т. Рост усталостных трещин в металлах при низких температурах // Физ.-хим. механика материалов. – 1987. – № 2. – С. 17–29.

61. Nykyforchyn H., Kurzydlowski K.J. Environmentally assisted "in-bulk" material degradation of long term service structures // Proc. of the NACE Northern Area Eastern Conference 2008 "Minimizing Infrastructure Corrosion 2008", edited by S.A. Shipilov – Toronto: NACE, 2008.– P.122–135.

62. Kurzydlowski K.J., Nykyforchyn H.M. Environmentally assisted degradation of structures and properties of long term exploited materials // Пр. 4-ої міжнар. конф. "Механіка руйнування матеріалів і міцність конструкцій", Львів: Фіз.-мех. ін-т ім. Г.В. Карпенка НАН України, – 2009. – С. 871–876.

63. Студент О.З. Оцінка високотемпературної водневої деградації сталей енергетичного та нафтохімічного обладнання: Автореф. дис. ... докт. техн. наук. – Львів, 2003. – 34 с.

64. Effect of hydrogenation on fracture mode of a reactor pressure vessel steel / N. Taylor, H.M. Nykyforchyn, O.T. Tsyrulnyk, O.Z. Student // Фіз.-хім. механіка матеріалів. – 2009. – № 5. – С. 5–16.

65. Student O.Z., Cichosz P., Szymkowski J. Correlation between fracture surface roughness and fatigue threshold of degraded steel// Там же. – 1999. – № 6. – С. 37–42.

66. Nelson H.G. Hydrogen embrittlement // Treatise on Materials Science and Technology: Embrittlement of Engineering Alloys, edited by C.L. Briant, S.K. Banerji. – N.Y.: Academic Press, 1983. – **25**. – P. 256–333.