

СИНЕРГЕТИЧЕСКАЯ КОНЦЕПЦИЯ ВОДОРОДНОЙ ПОВРЕЖДАЕМОСТИ МЕТАЛЛОВ И СПЛАВОВ (ЭТАПЫ РАЗВИТИЯ И ПЕРСПЕКТИВЫ)

В обзоре показано, что синергетический подход к явлению водородной хрупкости (ВХ) материалов, возникающей при контакте с влажным сероводородсодержащим газом, позволил получить оригинальные научные результаты, разработать теорию водородной хрупкости и решить актуальные практические задачи диагностирования и повышения водородостойкости стали. В физику прочности и материаловедение введено новое понятие о фрактальной энергетической иерархии структурных состояний материала, что имеет прикладное и фундаментальное значение и открывает возможности энергетической параметризации микроструктур.

На кафедре физики ОГУ работы по исследованию ВХ начаты в 70-е годы в связи с проблемами коррозионных повреждений оборудования и трубопроводов на предприятиях «Оренбурггазпрома». Влажный сероводород – эффективный катализатор наводороживания стали, что приводит к водородной хрупкости и преждевременному разрушению конструкций.

Следует отметить, что ВХ сталей не только важная технологическая, но и весьма сложная теоретическая междисциплинарная проблема, решение которой возможно на основе достижений физики прочности и пластичности твердых тел, металловедения и термообработки металлов, физической химии, механики разрушения. Несмотря на то, что многие особенности и условия проявления ВХ хорошо известны, проведена классификация видов ВХ, опасность неожиданного разрушения конструкций по вине водорода оставалась. Причиной тому являлись, по крайней мере, три обстоятельства: многообразие форм проявления ВХ; высокая диффузионная подвижность и способность перераспределяться под влиянием градиентов различных физических полей; неопределенность величины критической концентрации водорода в зоне разрушения. Для объяснения ВХ было предложено несколько моделей и теорий: молекулярного давления, адсорбционная, декогезионная, ловушковая (взаимодействие с несовершенствами структуры металлов), различные объединенные теории. Однако не существовало физически обоснованной теории ВХ, которая обладала бы предсказательной силой, а известные модели и гипотезы объясняли только частные результаты [1].

Длительное время в науке и практике существовало мнение, согласно которому изменение механических свойств конструкционных материалов, взаимодействующих с водородом, так называемая ВХ, связана с торможением

процессов пластического течения материалов – локальным упрочнением. В работе [2] впервые была высказана мысль, что в связи со сравнительно большим молярным объемом водорода резонно допустить, что он будет взаимодействовать с полем напряжений вокруг дислокации, формируя атмосферу Коттрелла. Привязанная к дислокации водородная атмосфера оказывает тормозящее действие на движущуюся дислокацию и затрудняет ее движение. Снижение подвижности дислокаций и изменение характера скольжения может повлиять на характер разрушения сплава в конструкции, затруднив деформацию у вершины трещины. Снижение степени деформации обеспечивает большую остроту трещины и, следовательно, рост ее при более низком приложенном напряжении.

Альтернативное объяснение причин уменьшения сопротивления разрушению под влиянием водорода было впервые высказано в работе [3]. Возможную причину этого спада рассматривали с позиций интенсификации движения дислокаций, т. е. разупрочнения в процессе пластического течения. При этом хрупкое разрушение стали под влиянием водорода связывали с чрезвычайно высокой локализованной микропластичностью. Облегчение пластического течения металла при взаимодействии с водородом объяснялось также уменьшением сил межатомной связи (адсорбционно – декогезионный эффект) [1].

Противоречивость литературных данных о влиянии водорода на упрочнение и разупрочнение сталей связана с несколькими обстоятельствами. Во-первых, проблема структурной и механической неустойчивости металл – водородных систем рассматривалась с позиций равновесной термодинамики, установленных для изолированных систем, т. е. для таких систем, которые не допускают переноса энергии и вещества через свои границы. Во-вторых, струк-

тура и свойства сталей изучались после насыщения водородом и фиксировались остаточные эффекты, нестационарные процессы диффузии не рассматривались. В-третьих, использовались образцы различной формы и размеров, которые как правило, выдерживались в сероводородсодержащих средах с применением режима катодного насыщения образцов водородом высокой фугитивности (порядка 10^{12} атм.) в течение длительного (от 1 до 30 часов) времени. Данный режим испытания образцов заведомо гарантировал генерацию дислокаций и водородный наклеп металла.

На кафедре физики ОГУ к изучению явления ВХ подошли с кинетических (синергетических) позиций *in situ* в процессе непрерывной (нестационарной и стационарной) диффузии водорода в металле под влиянием контакта с водной сероводородсодержащей средой или эффузии водорода из металла. Впервые был выполнен комплекс кинетических коррозионно – механических, металлофизических экспериментальных и теоретических исследований ВХ конструкционной стали [4-18]. В частности, была установлена и изучена трехстадийная кинетика развития повреждаемости металла в процессе наводороживания [4-8]. Резкое разупрочнение наблюдали на стадии нестационарной диффузии (при нарастании потока водорода). Показано, что первая стадия является обратимой в том смысле, что выдержка образцов при комнатной температуре приводит к эффузии водорода и восстановлению свойств. Последняя стадия (упрочнение) необратима и обусловлена развитием коллекторов молекулярного водорода. Было показано, что стадии водородной хрупкости соответствуют переходу водорода из высокоподвижного в связанное дефектами структуры состояние, т. е. из термодинамически активного состояния на этапе нестационарной диффузии (транзитный водород) в малоактивное (связанное состояние) на этапе стационарной диффузии или насыщения. Это позволило избирательно исследовать влияние концентрации активного и связанного водорода на физико – химические свойства стали [9-13]. При экспериментальном исследовании зависимости сопротивления стали хрупкому разрушению от содержания водорода важно было использовать методики, которые позволяли независимо от исходной прочности и пластичности материала определить сопротивление разрыву, сопоставив его с концентрацией водорода в зоне разрыва, разграничив при

этом активный и связанный водород. Характеристикой разрушения выбрали сопротивление микросколу (по Ужику-Фридману – сопротивление отрыву), как наиболее обоснованную характеристику хрупкого разрушения материалов [19]. Содержание водорода определялось методами вакуум-плавления и газовой хроматографии. Концентрацию водорода в зоне разрушения оценили благодаря установленному размерному эффекту электрохимического проникновения водорода в цилиндрические образцы [20]. В результате впервые были получены зависимости сопротивления микросколу от концентрации активного и связанного водорода в зоне микроскола, которые подтвердили трехстадийную кинетику развития ВХ стали и послужили экспериментальной базой данных для обоснования синергетического (феноменологического) закона водородной повреждаемости стали [9, 11, 12, 14-18].

На основании обобщения экспериментальных данных по кинетике и концентрационной зависимости ВХ стали сформулирован феноменологический закон водородной повреждаемости стали [9, 11, 12, 14-18]: изменение прочности стали при разрыве $\Delta S/S$, отнесенное к функции концентрации водорода $\Delta \Gamma(C)$, определяет структурно-чувствительную характеристику (ω) материала – параметр его водородной повреждаемости (ПВП):

$$\omega = (\Delta S/S) / \Delta \Gamma(C),$$

где S – сопротивление микросколу, равное максимальному растягивающему напряжению σ_{\max} в момент разрыва образца [19]. Для диффузионно – подвижного водорода концентрации C ($\text{см}^3/100\text{г}$) установлена зависимость:

$$\Delta \Gamma(C) = \exp(0,25C)^{0,5}$$

Параметр ω (ПВП) является откликом стали на воздействие водорода. Для конструкционной стали с $\sigma_{0,2} = 150 - 170$ МПа экспериментальные значения ω соответственно изменялись от 0,01 до 0,3 [16].

Выполнен термодинамический анализ неравновесной системы металл – водород [18] и установлен термодинамический аналог закона водородной повреждаемости

$$\omega = kT / \sigma V_{\text{акт}} = kT / A,$$

где A – работа, затрачиваемая на микродеформацию и разрушение материала в локальной области активации $V_{\text{акт}}$ процесса (работа образования субмикротрещины). Эксперименталь-

ные результаты полностью подтвердили термодинамическое соотношение. Показано, что работа микродеформации и разрушения А в активационном объеме, следовательно, и водородостойкость стали зависят не только от прочности межатомной связи (когезии решетки), но и от дефектов структуры, а также от кинетики процесса деформации, отражаемой активационным объемом. В этой связи понятно развитие разных гипотез водородной хрупкости: декогезионно-адсорбционной, дислокационно-ловушечной и т. д. Водородостойкость стали определяется работой микродеформации и разрушения в локальных объемах металл – водородного взаимодействия. В работе [16] показано, что известные в литературе результаты по хрупкому разрушению наводороженной стали соответствуют закону водородной повреждаемости, а теории ВХ дают частные выражения этого закона.

Полученные феноменологические закономерности ВХ стали позволили исследовать явление ВХ и ПВП на основе современных представлений об атомных механизмах деформации и разрушения твердых тел. В работе [14] установлено, что ПВП зависит от поверхностных и объемных свойств стали и равен произведению плотности вероятных активных центров поверхности на молярную энергию связи поликристаллов. Закон водородной повреждаемости и ПВП исследованы с позиций кинетических теорий прочности – теории отрицательных флуктуаций плотности – дилатонов (флуктуации слабых фононных взаимодействий) и теории кооперативных эффектов при сильных возмущениях [18], а также с позиций структурной дислокационной теории микроскопа [17]. Разработаны модели ВХ: структурная модель микроскопа и флуктуационная кинетическая модель водородоповреждаемости. При ВХ высокопрочной стали реализуется фононная флуктуационная модель разрушения, а пластичные стали разрушаются в соответствии со структурной моделью микроскопа. Таким образом, закон водородной повреждаемости позволяет выявить ведущие атомные механизмы процессов водородной повреждаемости металлов и сплавов и вносит определенный вклад в физику пластической деформации и разрушения твердых тел.

С учетом изложенного, были сформулированы и обоснованы методические рекомендации для дальнейшего изучения открытых систем металл (сталь) – водород. Так, в частности, в качестве образцов для изучения воздействия на ме-

талл транзитного водорода использовались тонкие мембраны толщиной 0,5 мм при одностороннем наводороживании (т. е. одна сторона мембраны являлась входной, а другая выходной). Измерения характеристик тонкой и микроструктуры проводились на выходной диффузионной стороне мембраны в процессе наводороживания. Мембраны наводороживали в сероводородсодержащей воде, подкисленной соляной кислотой до $\text{pH} = 0,6$ без катодной поляризации, что позволило растянуть стадию нестационарной диффузии до трех часов. Концентрация водорода в стали 20 возрастала до $8 \text{ см}^3/100 \text{ г. мет.}$ Исследования проводились на мембранах, изготовленных из армко-железа, кремнистого трансформаторного железа, стали 20, 30 ХМА и других конструкционных материалов после различных режимов термической и комбинированной взрывной и термической обработки.

Впервые был использован метод рентгеновской дифракции *in situ* в процессе наводороживания мембран [21]. Ячейку с мембраной крепили на гониометре рентгеновского дифрактометра ДРОН – УМ-1, сопряженного с микропроцессором. Съемку дифракционных линий (110), (211), (220) проводили в железном и хромовом K_α – излучении с интервалом 1 час в течение 6 – 7 часов наводороживания. В процессе съемок электрохимическая ячейка вращалась. Физическое уширение определяли методом гармонического анализа профиля рентгеновской линии, период элементарной ячейки – методом графической экстраполяции. Съемку вели по схеме Брэгга – Brentano. Было установлено, что в процессе наводороживания мембран происходят стохастические колебания характеристик тонкой структуры: смещения дифракционных максимумов относительной интенсивности и физического уширения линий, что свидетельствует о динамической перестройке дефектной структуры. Установлено, что массоперенос водорода через кристаллическую решетку феррита при комнатной температуре создает ориентированные, преимущественно по линиям дифракции (110), деформации кристалла. Величина локальных микронапряжений на образцах с исходной дефектной структурой на стадии нестационарной диффузии превышала предел текучести. Повторяемость процессов нарастания индуцированных водородом напряжений и их разрядки (релаксации) сопровождалась процессом перестройки дефектной структуры в области когерентного рассеяния (ОКР), или блоки

[22]. По данным рентгенографического анализа рассчитаны величина ОКР, микронапряжения, межплоскостное расстояние, а также изменения параметров данных характеристик с течением времени наводороживания.

Электронно-микроскопический и электронно-фрактографический анализы показали, что в процессе наводороживания происходит образование деформационного рельефа, субструктур (блоки), вакансионно-водородной пористости. Наблюдается миграция границ зерен, измельчение ямок вязкого излома. Электронно-микроскопический анализ структур проводили методом угольных реплик на микроскопах Тесла, АКА-100. Поверхность диффузионной стороны мембран и изломы снимали на растровом электронном микроскопе РЭМ-100У [22].

Впервые было исследовано [23] влияние диффузионного водорода на сопротивление железа и стали упругопластической деформации в условиях испытания непрерывным вдавливанием индентора (метод кинетической микротвердости). На стадии нестационарной диффузии водорода через мембраны при вдавливании индентора обнаружено явление сверхупругости или сверхэластичности неравновесной системы металл (сталь – водород). Кратность увеличения абсолютного значения упругой деформации вдавливания на кремнистом железе после 1 часа наводороживания составила 8, а на стали 30ХМА – 2,5. Модуль упругости кремнистого железа снизился в 30 раз, у стали 30ХМА – в 4 раза. После 5 часов наводороживания (стационарный поток) эффект исчезает. Аномальные снижения упругих постоянных решетки является признаком фазового превращения. Таким образом, индуцированные водородом локальные микронапряжения в сочетании с внешней нагрузкой приводят на стадии нестационарной диффузии к синергетическому эффекту фазового мартенситного превращения, что впоследствии было подтверждено металлографией.

Установленные физические закономерности водородной повреждаемости позволили обосновать и разработать методы экспресс-оценки стали на стойкость против ВХ и сероводородного коррозионного растрескивания (СКР) [24.]. Экспресс-методы оценки коррозионной стойкости стали по параметру ПВП позволили на два порядка сократить время испытаний и получили применение в отраслевых лабораториях «Волго-Урал НИПИгаза». Предложена методология прогнозирования ресурса сварных

конструкций, эксплуатируемых в сероводородсодержащем газе [25].

Разработан оригинальный метод субструктурного упрочнения стали при сочетании ударно-волнового (взрывного) нагружения и термической обработки (ВЗТО) [26]. Установлено, что взрывное упрочнение стали кривой ударной волной при запрещении двойникования формирует вихревую веерообразную субструктуру; последующий отпуск при 600-650°C позволяет получить дисперсную двухступенчатую ячеисто-полигональную субструктуру, которая объединяет два механизма упрочнения: ячеистую фрагментацию и полигонизацию внутри ячеек [27]. Установлен эффект повышения коррозионно – механической стойкости стали после ВЗТО с отпуском при 620°C: в два раза повышается водородостойкость, снижается склонность к питтинговой и общей коррозии, растет долговечность при СКР. Наиболее значительным вкладом в производство является разработка и внедрение технологии получения крупногабаритных специальных трубных переходов методом взрывного обжата и термической обработки трубных заготовок. По технологии ВЗТО изготовлено и внедрено на предприятиях «Оренбурггазпрома» около тысячи переходов диаметром от 300 до 1500 мм [28].

В последние годы активно развивается фрактально – синергетический подход к анализу деформации и разрушения и тестированию устойчивости структур в конструкционных материалах [29]. С этих позиций выполнен анализ водородной повреждаемости сталей. Установлено, что структуры стали образуют фрактальный ряд энергетических состояний [30]. Каждое энергетическое состояние – результат диссипативных процессов перестройки и адаптации структуры к внешним воздействиям, однако ситуацию контролируют свойства кристаллической решетки. Водород при диффузионном движении зондирует в металле микрообласти (активационные объемы), которые ответственны за диссипативную перестройку структуры. Установлена возможность энергетической параметризации структур. Согласно установленному феноменологическому закону [18], склонность стали к ВХ определяется параметром водородной повреждаемости, имеющим смысл энергии активации разрушения микросколом. По параметру водородной повреждаемости определяются активационные характеристики микродеформации и разрушения:

эффективные значения энергий разрыва структур стали и активационные зоны металл – водородного взаимодействия. Используется постоянная разрушения Δ материала, контролирующая устойчивость кристаллической решетки, а также функция самоподобия разрушения вида $\Delta^{1/m}$, которые были предложены в работе [29] при мультифрактальной параметризации мезоструктур. Энергетическая параметризация микроструктур стали методом водородного зондирования является новым результатом, не имеет аналогов с российскими и зарубежными разработками. Исследования в этом направлении свойств переходных и других металлов и сплавов являются перспективными. В физику прочности и материаловедение введено новое понятие о фрактальной энергетической иерар-

хии микроструктурных состояний материала, что имеет прикладное и фундаментальное значение и открывает возможности энергетической параметризации микроструктур (микроуровень) [30]. Известные же методы мультифрактальной параметризации структур определяют спектры фрактальных (мультифрактальных) размерностей как показатели предельного состояния структур на мезоуровне.

Таким образом, можно прийти к выводу, что в результате выполненной работы получены оригинальные научные результаты, представляющие синергетическую концепцию локальной водородной повреждаемости металла как нового направления в исследовании металл – водородных систем и явления ВХ конструкционных материалов.

Список использованной литературы:

- 1 Колачев В.А. Водородная хрупкость металлов / М.: Металлургия. – 1985. – 217с.
- 2 Bastien F. and Azou P. Effect of hydrogen on the deformation and fracture of iron and steel in simple tension / Proc. World Metal. Cong. – American Society of Metals, 1951. – p. 535 – 552.
- 3 Beachem C.D. A new model for hydrogen – assisted cracking (hydrogen “Embrittlement”) // Metal Trans., 1972. – v. 3. – p. 437 – 451.
- 4 Савченков Э.А., Светличкин А.Ф., Петров В.А. Кинетика изменения сопротивления отрыву и механизм охрупчивания сталей при наводороживании // Защита металлов, 1978. – т.24. – № 3. – с. 270 – 274.
- 5 Савченков Э.А., Светличкин А.Ф. Разрушение стали на различных стадиях водородного охрупчивания // МиТОМ, 1980. – № 12. – с. 19-21.
- 6 Савченков Э.А., Саакян Л.С., Светличкин А.Ф. Электрохимические факторы в связи с развитием водородной хрупкости стали // Защита металлов, 1981. – № 1. – с. 102 – 104.
- 7 Савченков Э.А., Айткулов Р.Р. Водородно – деформационное упрочнение и разупрочнение стали при разных температурах и схемах нагружения / Сб. Коррозия и защита металлов. – Калининград: КГУ, 1983. – вып. 6. – с. 24 – 41.
- 8 Савченков Э.А., Айткулов Р.Р. Особенности упрочнения и разупрочнения стали водородом // Металлофизика. – Киев: Наукова думка, 1984. – т. 6. – № 2. – с. 106 – 108.
- 9 Савченков Э.А. Критерии динамической и статической водородной хрупкости стали при электрохимических процессах // Изв. Вузов. Физика, 1985. – № 2 / Депон. в ВИНТИ. – № 6778 – 84. Деп. – 24 с.
- 10 Савченков Э.А., Айткулов Р.Р. Авторское свидетельство № 1272161. Способ оценки склонности сталей к водородной хрупкости. Приоритет от 25.02.1985.
- 11 Савченков Э.А. Сопротивление конструкционной стали разрушению при наводороживании и сероводородном растрескивании // МиТОМ, 1985. – № 8. – с. 7 – 11.
- 12 Савченков Э.А. Водородостойкость и критические концентрации гидрирования конструкционной стали // Изв. АН СССР. Металлы, 1986. – № 5. – с. 153 – 158.
- 13 Савченков Э.А., Айткулов Р.Р. Роль растворенного водорода в развитии хрупкости стали // Физ. – хим. механика материалов. – Киев: Наукова думка, 1987. – № 1. – с. 46 – 49.
- 14 Савченков Э.А. О водородостойкости конструкционной стали // Изв. АН СССР. Металлы. – М., 1987. – № 1. – с. 93 – 99.
- 15 Савченков Э.А., Шашкова Л.В. Разрушение при наводороживании и свойства поверхностного слоя конструкционной стали // Изв. АН СССР. Металлы. – М., 1988. – № 1. – с. 170 – 172.
- 16 Савченков Э.А. О водородной повреждаемости конструкционной стали // Изв. АН СССР. Металлы. – М., 1989. – № 6. – с. 141 – 145.
- 17 Савченков Э.А. Модель микроскопа при водородном охрупчивании стали // Изв. АН СССР. Металлы. – М., 1990. – № 4. – с. 148 – 152.
- 18 Савченков Э.А. Отклик конструкционной стали на водородное воздействие // Изв. РАН. Металлы. – М., 1992. – № 4. – с. 202 – 208.
- 19 Мешков Ю.Я., Пахаренко Г.А. Структура металла и хрупкость стальных изделий. Киев: Наукова думка, 1985. – 268 с.
- 20 Савченков Э.А., Шашкова Л.В. Размерный эффект электрохимического проникновения водорода в стальные цилиндрические образцы // Изв. РАН РФ. Металлы. – М., 1997. – № 3. – с. 169 – 174.
- 21 Савченков Э.А., Шашкова Л.В., Шашкова В.К. Влияние диффузионного движения водорода на характеристики тонкой структуры и микродеформацию феррита // Изв. РАН РФ. Металлы. – М., 1997. – № 4. – с. 75 – 79.
- 22 Савченков Э.А., Шашкова Л.В., Шашкова В.К. Диссипативные превращения тонкой и микроструктуры стали в условиях диффузионного переноса водорода // ВЕСТНИК ОГУ, Оренбург, 2005. – № 10. – с. 178 – 182.
- 23 Савченков Э.А., Шашкова Л.В. Сверхупругость железа и стали в условиях нестационарной диффузии водорода // Изв. РАН РФ. Металлы. – М., 1995. – № 2. – с. 118 – 122.
- 24 Савченков Э.А., Щербилис И.А., Айткулов Р.Р., Юрескул И.В., Шашкова Л.В. Ускоренный метод оценки пороговых напряжений сероводородного коррозионного растрескивания конструкционной стали // Заводская лаборатория. – М., 1988. – № 6. – с. 71 – 74.
- 25 Савченков Э.А. Стойкость стали против водородного охрупчивания и прогнозирование ресурса сварных конструкций, эксплуатируемых в сероводородсодержащем газе // Автоматическая сварка, 1986. – № 11. – с. 24 – 28.
- 26 Савченков Э.А., Щербилис И.А., Айткулов Р.Р., Светличкин В.Ф. Авторское свидетельство № 1295757. Способ обработки конструкционных сталей. Приоритет от 19.12.1983.
- 27 Савченков Э.А., Шашкова В.К., Щербилис И.А. Структурные превращения при взрывной и термической обработке стали // ФиХОМ, 1986. – № 1. – с. 34 – 39.
- 28 Савченков Э.А., Айткулов Р.Р. Коррозионные свойства стали с ячеистой – полигональной субструктурой // ВЕСТНИК ОГУ, 2005. – № 9. – с. 179 – 183.
- 29 Иванова В.С. и др. Синергетика и фракталы в материаловедении / В.С. Иванова, А.С. Баланкин, И.Ж. Бунин, А.А. Оксогов. – М.: Наука, 1994. – 383 с.
- 30 Савченков Э.А. Фрактальный спектр энергий разрушения структур диффузионно-активированной водородом стали // ВЕСТНИК ОГУ, 2004. – № 2. – с. 158 – 162.