

## О МЕХАНИЗМЕ ВОДОРОДНОЙ ХРУПКОСТИ Cr-Ni СТАЛЕЙ И СПЛАВОВ ПРИ ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ И ДАВЛЕНИЯХ

*Ю. И. Арчаков*

НПО "ЛЕНКОР", ОАО "ВНИИНефтехим"  
archakov@peterlink.ru

Приводятся данные по кинетике растворения водорода, изменению прочности и пластических свойств, длительной прочности, микроструктуры Cr-Ni сталей, сплавов и никеля после длительной выдержки в водороде и аргоне в диапазоне температур 300–900 °С и при давлениях 30 и 80 МПа. Снижение межзеренной прочности у никеля и сплавов на никелевой основе под влиянием водорода проявляется при содержании никеля свыше 40 ÷ 50 % и связано с образованием хрупкой гидридной фазы по границам зерен, а также высокого давления газообразного водорода в дефектах и порах, расположенных в основном по границам зерен. Полученные результаты поведения различных сталей и сплавов при водородном воздействии позволили сформулировать представление о механизме изменения механических свойств сплавов. Установлено, что снижение механических свойств, как обратимое, так и необратимое связано с преждевременным разрывом стали по границам зерен. Это свидетельствует о том, что в результате водородного воздействия происходит уменьшение межкристаллитной прочности металла. На основании полученных результатов рассматривается механизм водородной коррозии аустенитных хромоникелевых сталей и сплавов.

На склонность металла к водородной хрупкости оказывают влияние многочисленные факторы, многие из которых недостаточно изучены и до настоящего времени. По нашему мнению, целесообразно условно разделить влияние водорода на механические свойства металла на два основных вида: а) чисто физическое воздействие водорода, связанное с адсорбцией и сорбцией газа металлами, не сопровождающееся образованием новых фаз и изменением микроструктуры и б) физико-химическое воздействие водорода, сопровождающееся химическим взаимодействием газа с отдельными фазами и компонентами сплава, что вызывает изменение микроструктуры металла. Водородная хрупкость первого вида в большинстве случаев часто является обратимой – при нагреве металла поглощенный водород выделяется, а механические свойства металла восстанавливаются до исходных значений. Водородная хрупкость второго вида, как правило, является необратимой и никакой термической обработкой не удастся восстановить механические свойства металла. В литературе [1–6] имеются противоречивые сведения о водородной хрупкости металлов с гранцентрированной решеткой (ГЦК) и очень мало данных о кинетике насыщения и равновесной концентрации водорода в таких сталях и сплавах при высоких давлениях и температурах. Целью настоящей работы является определение равновесных концентраций водорода в металле в диапазоне температур 300–900 °С и изучение влияния этих концентраций водорода на прочность и пластичность хромоникелевых сталей и сплавов.

## Экспериментальная часть

Для проведения исследований были выбраны стали и сплавы с различным содержанием никеля и технический никель Н-1, а также аустенитная сталь с 18 % Мп (табл. 1). Различное содержание никеля позволяло выяснить влияние никеля в сплавах на его склонность к водородной хрупкости.

Таблица 1

Содержание основных элементов в сталях и сплавах (% , масс.)

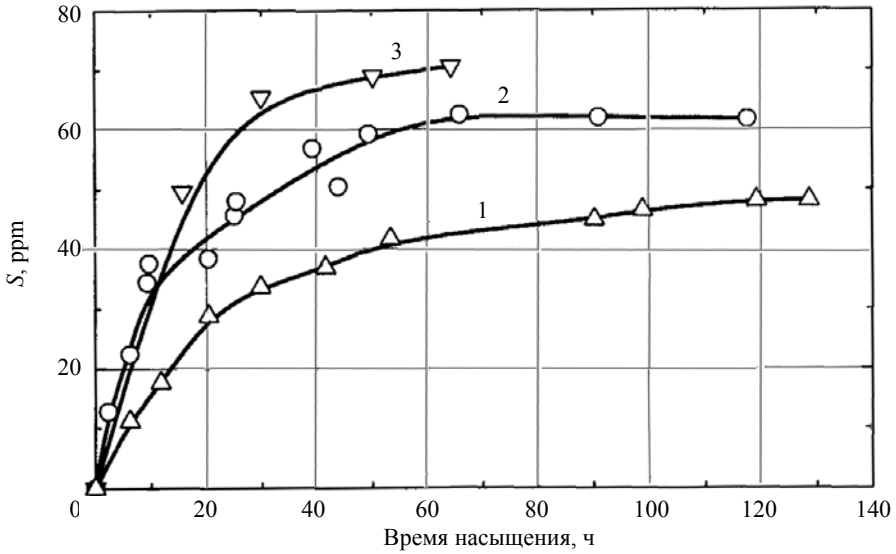
№ стали, сплава	Содержание основных элементов
1	0,10 С; 18 Cr; 10 Ni; 0,52 Ti; основа – Fe
2	0,45 С; 18 Mn; 3 Al; основа – Fe
3	0,08 С; 15 Cr; 26 Ni; 2 W; 4 Mo; 1 Ti; основа – Fe
4	0,06 С; 20 Cr; 2,5 Ti; 1 Al; основа – Ni
5	Технически чистый Ni

\* Все хромоникелевые стали и сплавы подвергались термической обработке.

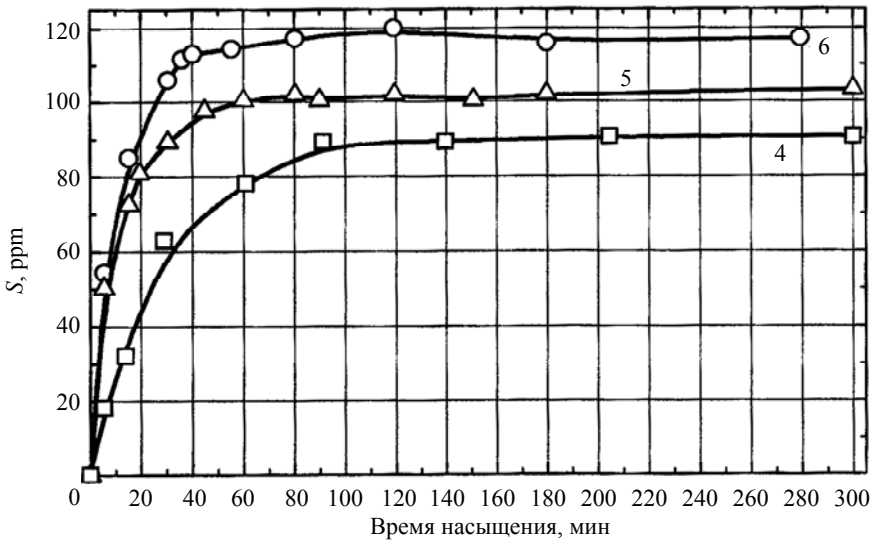
Подробное описание установки высокого давления дано в работе [6]. Образцы помещали в специальные автоклавы и под давлением водорода 30 и 80 МПа в диапазоне температур 300–900 °С выдерживали до равновесного насыщения водородом. Затем находящийся под давлением водорода автоклав с образцами сбрасывали в воду со льдом. В этом случае получали максимальную концентрацию водорода в металле [6, 7]. Содержание водорода в цилиндрических образцах диаметром  $\varnothing 10$  мм и длиной  $H = 25$  мм определяли на приборе LECO RH-2 методом плавления в токе инертного газа. На плоских образцах толщиной 1 мм и образцах диаметром  $\varnothing 3$  мм после их насыщения водородом определяли механические свойства при 20 °С. На трубчатых образцах при нагружении их внутренним давлением определяли длительную прочность металла. Изменение уровня напряжений в стенке образца создавали за счет изменения внутреннего и наружного диаметра образцов при постоянной толщине стенки.

## Результаты исследований

Исследование кинетики насыщения аустенитных сталей и сплавов проводили в диапазоне температур 300–900 °С при различных давлениях водорода. Экспериментальные данные для аустенитной стали 1, приведенные на рис. 1, показывают, что с повышением температуры уменьшается время установления равновесного содержания водорода в металле и повышается его концентрация.



а)



б)

Рис. 1. Кинетика насыщения водородом образцов из стали 1 ( $\varnothing = 10$  мм) при давлении 30 МПа ( $S$  – концентрация водорода): а) 1, 2, 3 – при температуре 300, 400 и 500 °С соответственно; б) 4, 5, 6 – при температуре 700, 800 и 900 °С соответственно

Установлена экспоненциальная зависимость растворимости водорода от температуры и прямая пропорциональная зависимость от давления водорода в степени 1/2. Общий вид уравнения имеет вид:

$$S = K_S \sqrt{P_{H_2}} \exp^{-Q/RT},$$

где  $S$  – равновесная растворимость водорода, ppm;  $K_S = 14,3$  – константа;  $P$  – давление молекулярного водорода, кгс/см<sup>2</sup>;  $Q = 3800 \pm 690$  ккал/моль (15900 Дж/моль) – теплота растворения;  $T$  – температура, К.

Уравнение справедливо для аустенитных сталей и сплавов в диапазоне температур 300–900 °С и давлений водорода от 2 до 80 МПа (табл. 2).

Таблица 2

Значения  $K_S$  и  $Q$  для различных сталей и сплавов (по данным [6]) в уравнении

$$S = K_S \sqrt{P_{H_2}} \exp^{-Q/RT}$$

Марка стали или сплава	$K_S$	$Q$ , Дж/моль	$T$ , °С
12X18H10T	14,30	15900	500–900
X14H14B2M2	10,27	14250	400–900
X14H18B2BP1 (ЭИ 726)	14,35	20200	400–900
X15H26B2M4Б	13,47	17200	400–900
ХН35В3Т (ЭИ 612)	32,32	32200	500–900
X20H72M4B2 (ЭП 486)	16,35	20500	300–700
ХН77ТЮР (ЭИ 437Б)	7,64	32200	400–900
ХН80ТБЮ (ЭИ 607А)	25,04	26000	400–900

Концентрация водорода во всех образцах, независимо от химического состава сталей и сплавов, была примерно одинаковой и составляла от 30 до 140 ppm.

Результаты механических испытаний образцов, насыщенных водородом (рис. 2) в диапазоне температур 500–900 °С и давлении водорода 30 МПа, показали, что водородная хрупкость проявляется заметнее в металлах, в которых основным компонентом является никель (№№ 4 и 5, табл. 1).

Для выяснения, происходят ли необратимые изменения механических свойств и структуры при насыщении исследуемых материалов водородом, серию опытов провели при более высоком давлении водорода. Образцы из исследуемых сталей и сплавов насыщали водородом под давлением водорода 80 МПа при 600 °С в течение 4000 ч и затем охлаждали. Часть образцов испытывали на кратковременный разрыв непосредственно после насыщения, а другую часть отжидали в вакууме при 1150 °С. Результаты испытаний приведены в табл. 3.

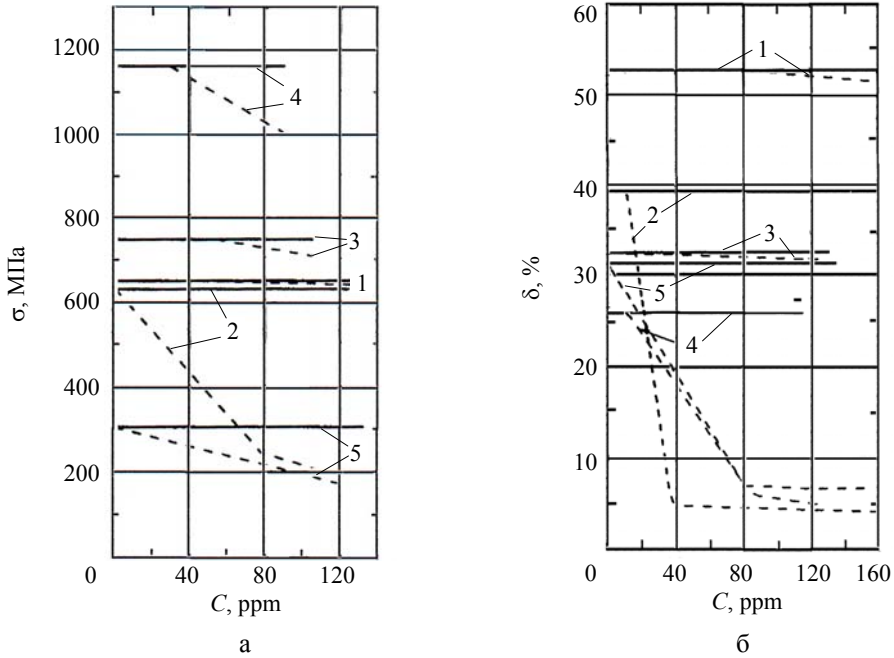


Рис. 2. Влияние концентрации водорода на механические свойства  $\sigma$  – а) и  $\delta$  – б) Cr-Ni сталей и сплавов – 1, 2, 3, 4 и чистого никеля – 5 (--- после насыщения водородом, — после отжига в аргоне)

Таблица 3

Пластичность исследуемых сталей и сплавов в зависимости от наводороживания,  $\delta$ , %

Сталь или сплав	Условия испытаний			
	насыщение водородом		выдержка в аргоне	
	до отжига	после отжига в вакууме при 1150 °С	до отжига	после отжига в вакууме при 1150 °С
1	43,2	48,1	47,5	49,1
2	6,6	10,4	40,3	40,3
3	27,3	29,1	28,0	30,8
4	12,3	38,4	26,6	38,5

Аустенитная марганцовистая сталь 2, не содержащая сильных карбидообразующих элементов, в этих условиях обезуглероживается и растрескивается по границам зерен (рис. 3) и термической обработкой уже не удастся восстановить ее механические свойства (табл. 3). Снижение пластичности наблюда-

ется и на образцах из сплава 4 на никелевой основе. После отжига при высокой температуре свойства сплавов полностью восстанавливаются, за исключением стали 2, который, как было указано выше, подвергается водородной коррозии. В хромоникелевых сталях и сплавах даже при весьма длительном насыщении их водородом при давлении 80 МПа и температуре 600 °С не обнаружено необратимых изменений механических свойств. При содержании в сплаве менее 50 % никеля водород в количестве до 120 ppm незначительно влияет на механические свойства. Сплавы на основе никеля и чистый никель (табл. 2 и 3) подвергаются водородной хрупкости при содержании водорода ~ 60 ppm (снижается их прочность и пластичность).

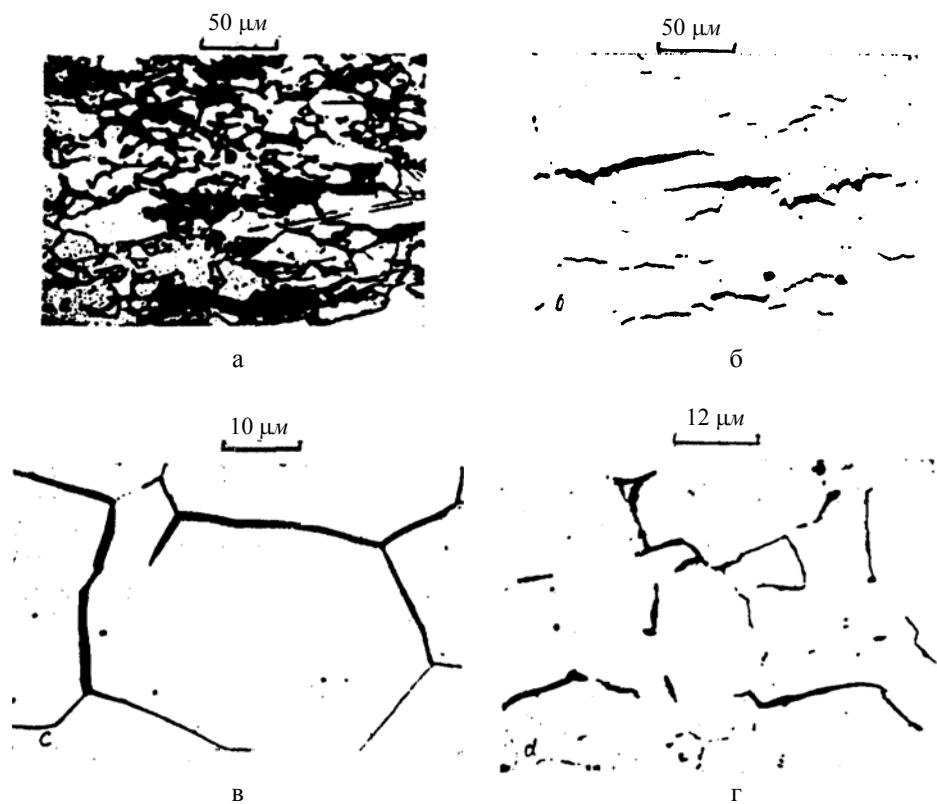


Рис. 3. Структура аустенитной марганцевистой стали (2) после наводороживания под давлением водорода 80 МПа при температуре 600 °С в течение 500 ч: а) – шлиф протравлен  $\times 340$ ; б, в, г) – шлиф протравлен и переполитрован

Влияние отжига на восстановление механических свойств исследовали на никеле. Образцы из никеля после вакуумно-дуговой переплавки насыщали водородом ( $P = 30$  МПа;  $T = 700$  °С) и закаливали вместе с автоклавом в воде. Содержание водорода в образцах составляло 90 ppm. Плоские образцы испытывали на растяжение сразу после насыщения и после отжига при температуре 400 °С. Полученные результаты приведены в табл. 4.

Таблица 4

Механические свойства насыщенного водородом никеля до и после отжига

Состояние Ni	Исходное состояние	После насыщения	После отжига, 400 °С
$\sigma_B$ , МПа	375	260	360
$\delta$ , %	36,7	22,4	36,2

Из рассмотрения результатов табл. 4 следует, что при испытании образцов, насыщенных водородом, резко снижается  $\sigma_B$  и  $\delta$ , то есть наблюдается водородная хрупкость. После дегазации водорода из образцов из никеля при 400 °С полностью восстанавливаются механические свойства металла.

Следующая серия испытаний образцов из никеля была выполнена после наводороживания при давлениях водорода 0,1 и 70 МПа и температуре 600 °С. Механические свойства никеля определяли при 20 °С сразу после наводороживания и после предварительного отпуска образцов при  $T = 600$  °С (табл. 5).

Таблица 5

Изменение механических свойств никеля после воздействия водорода ( $T = 600$  °С;  $P = 0,1$  и 70 МПа) и последующей дегазации образцов при  $T = 600$  °С

$P$ , МПа	Продолжительность испытания, ч	$\sigma_{0,2}$ , МПа	$\sigma_B$ , МПа	$\delta_S$ , %	$\psi$ , %
0,1	25	180/160	490/483	48,8/48,5	79,3/85,1
	250	178/156	481/476	49,1/46,7	82,6/83,7
70	1	215/168	510/488	14,5/49,3	10,2/83,3
	25	207/177	397/495	8,1/49,7	10,3/83,2
	250	202/195	363/482	5,4/43,5	46/67,4

В числителе приведены значения механических свойств никеля (табл. 5) сразу после выдержки в водороде, а в знаменателе после отпуска при 600 °С. Результаты механических испытаний образцов (табл. 5) сразу после наводороживания показали значительное снижение пластичности никеля. Однако после экстракции водорода из образцов эти свойства восстанавливаются практически до исходных значений.

Исследование микроструктуры никеля показало (рис. 4), что растрескивания структуры металла не наблюдается, но при растяжении наводороженного металла разрушение происходило по границам зерен, в то время как исходные образцы и образцы после дегазации металла разрушались со значительной пластической деформацией и в основном по телу зерен.

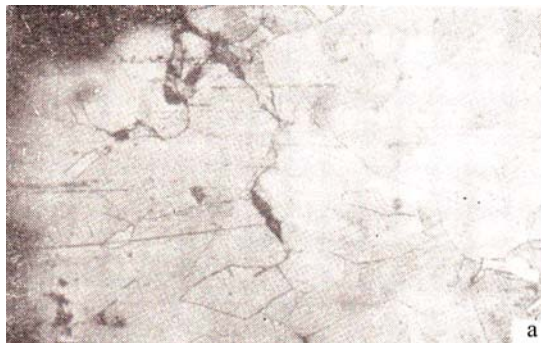


Рис. 4. Структура образцов из никеля в зоне разрыва после воздействия водорода при температуре 600 °С и давлении 70 МПа в течение 250 ч (x200)

Исследования микроструктуры образцов из никеля и исследуемых сталей и сплавов показало, что в результате насыщения образцов водородом характер их разрушения изменяется. Образцы в исходном состоянии и после выдержки в аргоне разрушались преимущественно по телу зерен после значительной пластической деформации. После наводороживания разрушение становится хрупким и происходит по границам зерен. На образцах из никеля, насыщенных водородом, до деформирования наблюдали зоны повышенной травимости округлой формы, расположенные по границам зерен. Однако после дегазации водорода из образцов эти дефекты уже не влияют на характер разрушения металла. В этом случае дефекты ведут себя подобно концентраторам напряжения в пластичном металле. Однако можно предполагать, что при достаточно большой плотности разрыхлений при заметном изменении истинного сечения образца влияние дефектов должно проявляться и после удаления водорода.

Следующая серия исследований выполнена на трубчатых образцах, когда металл был одновременно насыщен водородом и находился в напряженном состоянии (испытания на длительная прочность). Ниже приведены результаты испытаний длительной прочности некоторых сплавов при нагружении давлением водорода и аргона. При высоких температурах давление водорода в коллекторах, порах и дефектах металла, ответственное за водородное охрупчивание, не может превышать парциальное давление водорода вне металла. Поэтому при испытании хромоникелевых материалов на длительную прочность под действием одинакового внутреннего давления водорода следует ожидать примерно одинакового снижения долговечности, если давление в порах является ответственным за водородное охрупчивание хромоникелевых сталей и сплавов. На рис. 5 представлены результаты испытаний трубчатых образцов толщиной 1,5 мм из хромоникелевых материалов 1, 3, 4 под внутренним давлением водорода и аргона 30 МПа при температуре 700 и 900 °С. Влияние содержания водорода в хромоникелевых сталях 1 и 3 не проявляется, т. е. при увеличении времени выдержки образцов снижение параметров длительной прочности в водороде и аргоне происходит симбатно. В то же время при испытании образцов из сплава 4 на никелевой основе наблюдается резкое снижение параметров длительной прочности в водороде по сравнению с испытаниями под давлением аргона (рис. 5), причем при увеличении времени выдержки образцов отрицательное влияние водорода увеличивается.



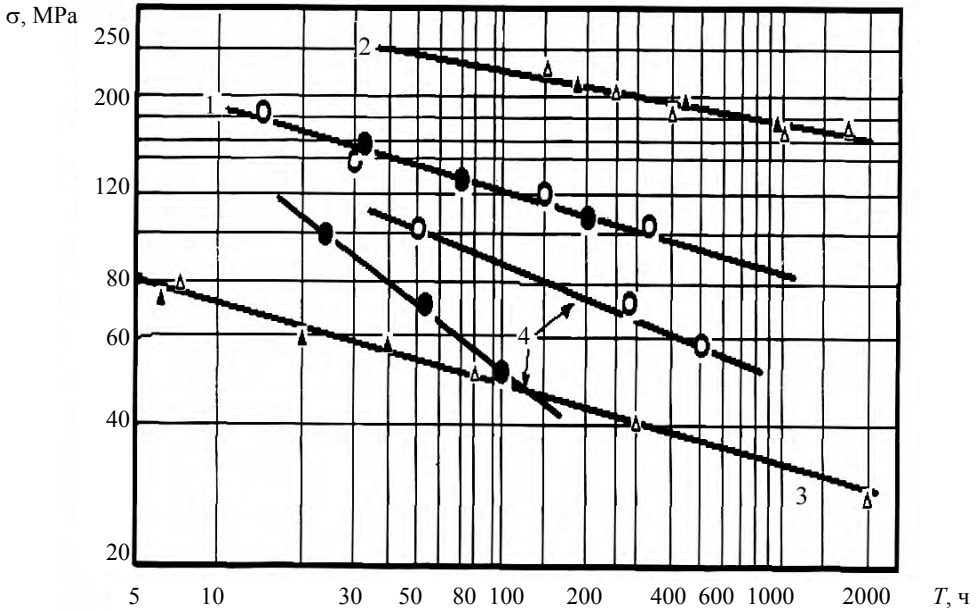


Рис. 5. Длительная прочность хромоникелевых сталей в водороде (●, ▲) и аргоне (Δ, ○): 1 – сталь 1 при 700 °С; 2 – сталь 3 при 700 °С; 3 – сталь 3 при 900 °С; 4 – сплав 4 при 900 °С

При еще более жестких условиях проведено исследование длительной прочности хромоникелевой стали 1 с замером пластичности после разрушения трубчатых образцов. Испытания проводили при 800 °С при давлении водорода 20 и 40 МПа (рис. 6). Разброс значений длительной прочности, полученных на базе 1000–3000 ч для обоих газов, не выходит за пределы 95 % доверительного интервала.

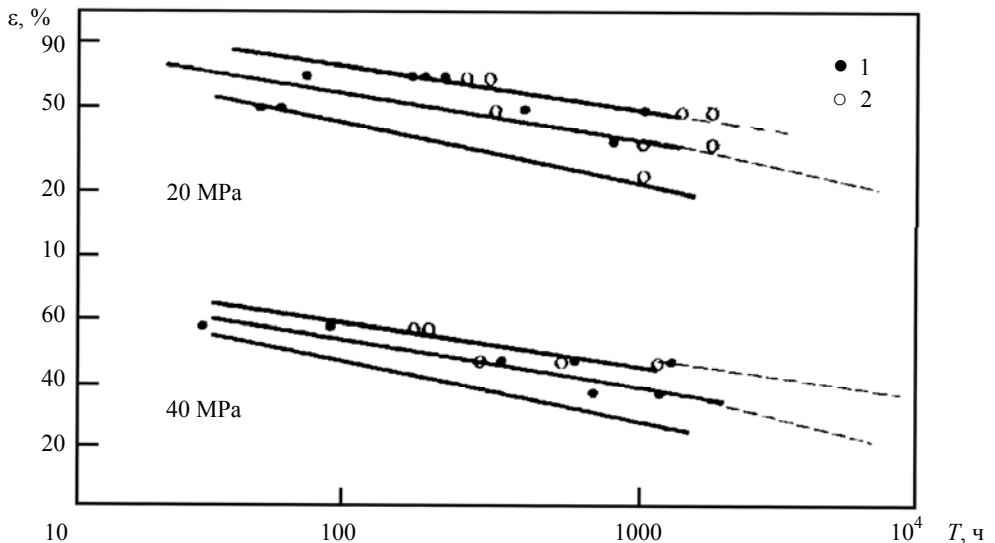


Рис. 6. Длительная прочность стали 1 при 800 °С: 1 – в водороде; 2 – в аргоне

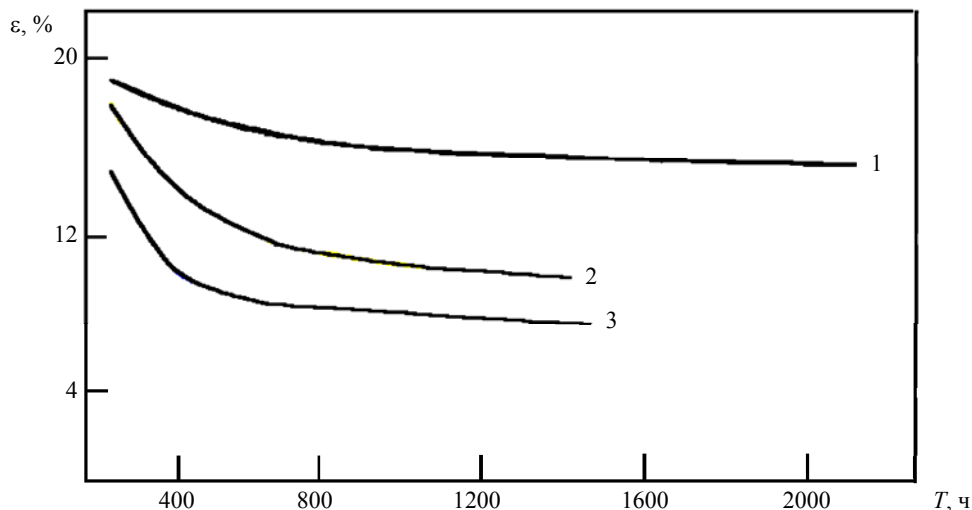


Рис. 7. Зависимость предельной пластичности стали 1  $\varepsilon = (D_{исх} - D_{разр})/D_{исх}$ , %: 1 – в аргоне, давление 20 и 40 МПа); 2 – в водороде, давление 20 МПа; 3 – в водороде, давление 40 МПа

Таким образом, не снижая пределов длительной прочности хромоникелевой стали 1, водород вызывает значительное снижение предельной деформации образца (рис. 7). По-видимому, это связано с увеличением концентрации водорода в металле, препятствующем протеканию процесса деформационного скольжения блоков и зерен в структуре металла. Каков бы не был механизм снижения пластичности хромоникелевых сталей, полученные данные убедительно доказывают влияние растворенного водорода на сопротивление пластическому течению металла. В результате хемосорбция и образование "облачков Коттрелла" вдоль плоскостей скольжения и дислокаций сдерживает пластическую деформацию, и снижаются пластические характеристики металла.

Кратковременные и длительные испытания хромоникелевых сталей и сплавов показали, что водородная хрупкость усиливается, когда никель является основой сплава. Под действием водорода снижается межкристаллитная прочность хромоникелевых материалов, что является общим для водородной хрупкости всех материалов. Однако механизм водородной хрупкости никеля и сплавов на его основе имеет свои особенности.

В связи с тем, что хромоникелевые материалы насыщали водородом в одинаковых условиях, можно полагать, что различное их поведение связано с особым характером взаимодействия никеля с водородом. В работах [8–10] установлено образование гидридной фазы при насыщении никеля и хромоникелевых материалов водородом. По мнению авторов [10] в сплавах с содержанием никеля свыше 50 % весь водород связан в гидриды и твердого раствора не образуется. По имеющимся данным, гидрид никеля представляет собой химическое соединение с ГЦК решеткой, изоморфной с никелем и хромоникелевым аустенитом. Гидрид никеля является метастабильной фазой и интенсивно разлагается даже при нормальной температуре. В результате насыщения металла водородом и образования гидрида из-за различных параметров решетки гидрида и матрицы

возникают микронадрывы. В никеле и никелевых сплавах эти микронадрывы окружены хрупкой гидридной фазой, что приводит к снижению пластических свойств материала и снижению параметров его длительной прочности. По нашему мнению, образование хрупкой гидридной фазы по границам зерен и высокое давление водорода при быстром охлаждении образцов из-за наличия высокого содержания водорода, не успевшего продиффундировать из никеля или никелевого сплава, является причиной снижения их межкристаллитной прочности.

При нагреве образцов из никеля и сплавов на его основе происходит разложение хрупкой гидридной фазы, десорбция водорода из металла и залечивание образовавшихся микронадрывов. При этом образовавшиеся микродефекты вновь окружены не хрупкими гидридами, а пластичной матрицей основного металла. Этим и объясняется восстановление пластичности и механических свойств никеля и никелевых сплавов.

В хромоникелевых сталях, насыщенных водородом, не обнаружено гидридных фаз. Это можно объяснить как недостаточным для образования гидрида содержанием никеля в сталях, так и тем, что его образования в небольших количествах не оказывает влияния на высокопластичные стали. Поэтому при испытаниях в данных условиях обнаружено лишь снижение пластичности сплавов и при последующем нагревании пластические свойства восстанавливаются.

Под действием растворенного водорода в хромоникелевых сталях происходит ослабление связей металл-металл и образование комплексов металл-водород, являющихся центрами кристаллизации и образования неравновесных гидридов.

Повышенное содержание водорода, особенно в никелевых сплавах и никеле, может приводить к понижению межзеренной когезионной прочности в результате электронного взаимодействия атомов водорода с атомами металла на свободной поверхности, а также с дефектами кристаллической решетки. При этом образуется химическая связь гидридного типа, существенно снижается прочность сцепления зерен металла. Изменение характера межзеренной связи вблизи ядер у линии дислокации также может привести к снижению пластичности сплава.

## Выводы

1. Показано, что сплавы никеля и чистый никель при концентрации водорода 40÷120 ppm склонны к водородной хрупкости и снижению параметров длительной прочности в диапазоне температур 500–700 °С. При высокотемпературном отжиге пластичность чистого никеля и сплавов на его основе восстанавливается и достигает исходных значений, т. е. наблюдается обратимая водородная хрупкость.

2. Установлено, что снижение параметров длительной прочности хромоникелевых сталей с содержанием никеля 10 и 24 % в водороде и аргоне одинаково при температуре 600–900 °С и концентрации водорода до 120 ppm.

3. Установлено, что длительная прочность сплава (0,06 % С; 20 % Cr; 2,5 % Ti; 1 % Al; основа – Ni) при испытаниях давлением водорода резко снижается по сравнению с испытаниями под давлением аргона.

4. Аустенитная марганцовистая сталь, из-за отсутствия в ней сильных карбидообразующих элементов, подвергается водородной коррозии и термической обработкой в этих условиях не удается восстановить ее исходные механические свойства.

### Список литературы

1. Alefeld G. and Volk J., eds. Hydrogen in Metal, v. 1 Basic Properties, v. 2 Application-Oriented Properties (Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg-New-York, 1978).
2. Angelo J. E., Moody N. R., Baskes M. I. Modeling the segregation to lattice defects in nickel. Proceeding of the 5 International Conference on the Hydrogen Effects in Materials, TMS. 1994. P. 591.
3. Bernstein I. M. The role of hydrogen: is the story any clearer? Proceeding of the 5 International Conference on the Hydrogen Effects in Materials, TMS. 1994. P. 3.
4. Electronic Structure and Properties of Hydrogen in Metals, Proc. NATO Int. Symp. Richmond (New York–London, 1983).
5. Колачев Б. А. "Водородная хрупкость металлов" – М., Metallurgy, 1985. С. 217.
6. Арчаков Ю. И. "Водородная коррозия стали" – М., Metallurgy, 1985. С. 192.
7. Арчаков Ю. И., Зарецкая Л. В. Взаимодействие водорода со сталью X18H10T при повышенных температурах и давлениях. *Металловедение и термическая обработка металлов*. № 3. 1970. С. 64–66.
8. Symons D. M., Thompson A. W. The hydrogen embrittlement of alloy X-750. Proceeding of the 5 International Conference on the Hydrogen Effects in Materials, TMS. 1994. P. 465.
9. Vanghan D. and Phalen D. *Metals Engng. Quart.*, 5 (3) (1965), 4.
10. Boniszewski T. and Smith G. *Physics and Chemistry of Solids*, 21 (1) (1961), 65.