

## ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНАЯ ГАЗОСТАТИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА КАК ОДИН ИЗ ФАКТОРОВ, ОПРЕДЕЛЯЮЩИХ СТОЙКОСТЬ ДЕТАЛЕЙ И УЗЛОВ В СРЕДЕ ВОДОРОДА

*Т. В. Бондаренко, С. Н. Коденцев, В. И. Холодный*

ОАО "Конструкторское бюро Химавтоматики"  
cadb@comch.ru

Создание новых образцов водородной техники акцентирует внимание на проблеме водородной деградации физико-механических свойств конструкционных материалов (КМ), проявляющейся в снижении прочностных и пластических характеристик, снижении малоциклового усталости, трещиностойкости, усталостной и длительной прочности и приводящей, в конечном итоге, к преждевременному разрушению конструкции.

Водородная деградация КМ – это многообразные проявления различных факторов вредного влияния водорода на прочность и целостность конструкции, которая проявляется в виде [1]:

- обратимого водородного охрупчивания;
- химической и физико-химической деградации металлов;
- "водородной деструкции".

В первой группе явлений отрицательное воздействие водорода полностью снимается при его удалении из металла и рабочей атмосферы, тогда как вторая и третья группы явлений вносят в структуру металлов необратимые изменения, которые остаются при удалении водорода.

Следует отметить, что механизмы и условия возникновения необратимых изменений достаточно и глубоко изучены и предложены эффективные методы борьбы с ними [2].

Обратимое водородное охрупчивание представляет собой наиболее слабое звено в представлениях о взаимодействиях водорода с металлами, а именно взаимодействия атомов водорода, ионного остова и электронной подсистемы металлов. Оно присуще большинству сплавов на основе железа, а также другим сплавам, не образующим гидридов в условиях низкотемпературного взаимодействия (до 473 К).

Размер атома водорода минимальный, поэтому водород легко проникает в субмикродфекты структуры материала. Водород во время деформирования материала (железа и его сплавов), хемосорбируясь на активированных деформацией внешних и внутренних поверхностях в поврежденных объемах или дислокационных скоплениях, ослабляет межатомные связи металла, облегчая их разрыв и перестройку. В зависимости от условий результатом такого взаимодействия может быть облегчение или пластического течения, или избирательного разрушения металла. Для того, чтобы вызвать ощутимые изменения этих свойств, необходимо создать концентрацию водорода в соотношении

с атомами металла 1 : 1. При равномерном распределении водорода в стали наибольшая концентрация, которую можно достичь при эксплуатации конструкций в водородосодержащей среде, составляет 1 атом водорода на  $10^3$ – $10^4$  атомов металла. Поэтому основной причиной, обуславливающей изменения свойств, является стремление атомов водорода к локализации [3].

Существуют два вида локализации водорода в металлах.

Первый заключается в том, что в кристаллической решетке металла энергетически выгодна локализация водорода в кластерах, имеющих вид почти периодической решетки водородной подсистемы, период которой совпадает с параметром решетки металла. Последнее означает, что атомная концентрация водорода в таких обогащенных водородом зонах приближается к единице.

Второй вид локализации водорода – сегрегации в дефектах кристаллического строения. Значение этого аспекта для поведения материалов в присутствии водорода обусловлено тем, что, во-первых, именно дефекты строения определяют свойства реальных материалов, во-вторых, локальная концентрация водорода в дефектах превышает среднее для микрообъемов значение в  $10^3$ – $10^4$  раз, достигая в атомных пропорциях соотношения  $\sim 1 : 1$ . Такое количество водорода в дефектах способно существенно повлиять на поведение материала в целом. Квантово-механические расчеты показывают, что в местах с уменьшенной электронной плотностью, которыми являются дефекты строения и поверхности раздела, наиболее достоверным является существование отрицательного иона водорода, что и вызывает уменьшение сил связи между атомами металла [4].

Структуры исходного и поврежденного водородом материала значительно отличаются. На микрофотографиях (рис. 1), полученных методом просвечивающей микроскопии, показана структура никеля до и после наводороживания [5]. Если в исходной структуре (до наводороживания) границы зерен практически неразличимы, то процесс наводороживания резко обостряет дефектность структуры: границы зерен четко обозначены, поры по отдельным границам сливаются, образуя микротрещины, что приводит в конечном итоге к межкристаллитному разрушению материала.

Адекватно поведение водорода при его миграции под действием пластической деформации по дефектам структуры в реальных конструкциях.



а



б

Рис. 1. Структура исходного а) и наводороженного б) никеля

Из вышесказанного вытекает важный практический вывод о том, что реальное поведение материалов определяет водород, локализованный в дефектах строения; его общее количество в металле не соответствует степени опасности водородной дегградации.

Следовательно, для достоверной оценки работоспособности материалов и конструкций при воздействии водорода необходимо учитывать не только результаты испытаний в условиях, имитирующих наиболее жесткие условия эксплуатации, но и следует проследивать историю материала от его получения до изготовления конкретных деталей и узлов, поскольку изменение структуры материала в процессе технологических переделов вносит свои коррективы в процесс водородостойкости конструкции.

Таким образом, для обеспечения безаварийной эксплуатации деталей и узлов в среде водорода конструкционные материалы, применяемые для их изготовления, должны иметь *абсолютно бездефектную структуру*, что является, в принципе, за редким исключением (гранульные технологии), невыполнимой задачей. Практически все деформируемые заготовки – прутки, листы, трубы, поковки и штамповки – наследуют качество литых слитков, из которых они изготавливаются, в процессе пластической деформации частично сохраняют дефекты типа микронесплошностей, отрицательно влияющие на герметичность и механические характеристики материала. Однако не все сложнопрофильные детали возможно изготовить механической обработкой из поковок или штамповок. В таких случаях единственным технологическим решением является изготовление фасонных литых деталей, которые невозможно существующими способами получить без дефектов (микропор, рыхлот, трещин, раковин и т. п.). Возникающие в основном при кристаллизации сплава, они снижают качество деталей, вызывают брак, обнаруживаемый при рентгеновском контроле, испытаниях на герметичность и в процессе механической обработки. Более того, наличие субмикроскопических искажений в металлической матрице способствует адсорбции водорода на поверхности дефектов, захвата их движущимися дислокациями и "затягиванием" его внутрь металла, образуя при деформациях сегрегации, приводящие в конечном итоге к разрушению конструкций.

На практике создание современных энергетических установок, работающих на водородном компоненте топлива, во многом успешно определяется правильностью выбора конструкционных материалов и технологий их получения. Материаловедческие аспекты выбора материалов и подтверждения их работоспособности в конструкции достаточно широко изложены ранее [6, 7].

Экспериментально установлено нестабильное поведение в газообразном водороде литейных материалов и сварных соединений. Известно, что литая сталь характеризуется более сильной исходной поврежденностью в виде микропор, раковин и трещин в сравнении с деформированной. Она имеет более крупное первичное зерно и его измельчение представляет сложную задачу, в такой стали наиболее выражена разнородность. Термическая обработка литых заготовок по обычным режимам не устраняет в полной мере структурные особенности литого металла. Аналогичная ситуация наблюдается в зоне сварного шва: крупное зерно в околосварной зоне, наличие внутренних пор и усадочных раковин ухудшает качество соединения, снижает до 10 % проч-

ностные и пластические характеристики материалов при испытаниях на воздухе. Внутренние дефекты, как в отливках, так и в сварных соединениях являются ловушками водорода, а пластическая деформация провоцирует рост трещин по дефектному строению материала.

Одним из факторов повышения качества материала является применение дополнительного технологического приема – высокотемпературной газостатической обработки (ВГО), позволяющей существенно снизить количество внутренних дефектов и заметно повысить уровень физико-механических характеристик материала. Данный прием основан на использовании всестороннего изостатического прессования при высоких давлениях и температуре. Сущность ВГО заключается в следующем. Заготовки помещаются в газостат, где рабочим телом является инертный газ, который при высоком давлении превращается в квазижидкость. Режимы ВГО в зависимости от обрабатываемого материала определяются исходя из следующих параметров: давление  $250 \div 2000$  кгс/см<sup>2</sup>, температура  $725 \div 1525$  К, время выдержки при таких условиях от 1 до 6 ч.

В процессе ВГО создаются условия, когда удельное давление среды превышает условный предел текучести материала при температуре обработки. Возникающая при этом пластическая деформация приводит к частичному или полному исчезновению в отливках внутренних, не имеющих выхода на поверхность, дефектов типа микропор, рыхлот, трещин, раковин, что ведет к повышению плотности, герметичности, механических свойств. Как правило, температура ВГО не должна превышать температуру начала собирательной рекристаллизации и перегрева. Процесс ВГО не влияет на конфигурацию заготовки.

На примере широко применяемой в водородной технике нержавеющей стали с метастабильным аустенитом и небольшим количеством  $\delta$ -феррита 12X18H10T и ее литейном аналоге 10X18H11БЛ рассмотрим влияние высокотемпературной газостатической обработки на уровень физико-механических характеристик и водородостойкость.

Механические свойства заготовок, полученных методом литья по выплавляемым моделям, лишь немного уступают свойствам деформированных полуфабрикатов.

Увеличение плотности литого и деформированного материала до и после проведения ВГО показано в табл. 1, а изменение механических характеристик – в табл. 2. Испытания проводились на гладких цилиндрических образцах, изготовленных из литого и деформированного материала.

Таблица 1

Влияние ВГО на плотность литой 10X18H11БЛ и деформированной стали 12X18H10T,  $T = 293$  К

Материал	Плотность, г/см <sup>3</sup>		Уплотнение, г/см <sup>3</sup>
	в состоянии поставки	после ВГО	
12X18H10T	7,84	7,85	0,01
10X18H11БЛ	7,70	7,85	0,15

Таблица 2

Влияние ВГО на механические характеристики литой 10X18H11БЛ и деформированной стали 12X18H10Т,  $T = 293 \text{ К}$

Материал	$\sigma_B$	$\sigma_{0,2}$	$\delta$	$\psi$	КСУ
	кгс/мм <sup>2</sup>		%		кгс·м/см <sup>2</sup>
12X18H10Т	57,8	28,5	58,0	78,6	26,8
12X18H10Т после ВГО	58,2	28,0	74,8	81,0	27,0
10X18H11БЛ	49,1	24,0	45,6	58	–
10X18H11БЛ после ВГО	54,9	30,3	52,0	72	24

Как следует из приведенных данных, высокотемпературная газостатическая обработка незначительно сказывается на плотности и прочностных характеристиках деформированного материала, существенно повышая лишь пластические характеристики: предыдущая деформация при формировании профиля уже до предела уплотнила структуру материала.

В табл. 3 показано влияние высокотемпературной газостатической обработки на водородостойкость деформированной и литейной нержавеющей стали [8].

Стойкость материалов к водородному охрупчиванию оценивается безразмерным коэффициентом  $\beta$ , равным отношению какой либо характеристики, полученной при испытаниях в водороде, к такой же характеристике при испытаниях на воздухе (в инертной среде):

$$\beta = X_{H_2} / X_B,$$

где  $X$  – среднее значение, полученное в опыте, нижние индексы: H<sub>2</sub> – в водороде; B – на воздухе (инертной среде).

Таблица 3

Влияние водорода на механические характеристики стали 12X18H10Т и ее литейного аналога 10X18H11БЛ,  $T = 293 \text{ К}$ ,  $P = 10 \text{ МПа}$

Характеристика	12X18H10Т	10X18H11БЛ			
	Закалка	Нормализация	ВГО	Сварное состояние до ВГО	Сварное состояние после ВГО
$\beta \sigma_B$	1,0	0,75	0,95	0,9	0,95
$\beta^H \sigma_B$	–	0,8	0,8	0,65	–
$\beta \delta$	0,87	0,55	0,9	0,7	0,88
$\beta \psi$	0,88	0,4	0,89	0,9	–

Примечание: индекс Н означает, что испытаниям подвергались образцы с надрезом: концентратор напряжения – V-образный с углом при вершине и радиусом 0,1 мм.

Анализ изменений механических свойств литейной стали показывает, что ВГО существенно повышает пластические характеристики материала в сравнении с нормализованным состоянием, практически приближаясь к характеристикам деформируемого материала. Это обусловлено устранением при газостатическом уплотнении микронесплошностей, способных, в соответствии с теорией "плоскостного давления", быть коллекторами водорода и источниками микроискажений в прилегающих участках. Условия возникновения и развития "водородных трещин" слагаются из напряженности конструкции, упругопластических деформаций и водородостойкости конструкционного материала. Существенно повышая водородостойкость материала за счет устранения дефектности структуры, снижая тем самым вероятность образования трещин, обусловленных воздействием водорода.

Рассматривая сварной шов как литое состояние материала в околошовной зоне, можно наблюдать аналогичный эффект ВГО при обработке сварных соединений в газостате. Уплотнение структуры материала за счет сведения к минимуму внутренних несплошностей тем самым снижает риск охрупчивания материала в водородсодержащей среде.

Таким образом, высокотемпературная газостатическая обработка, как один из технологических приемов повышения работоспособности конструкций в целом, не только повышает плотность отливок, залечивая внутренние дефекты, но и фактически устраняет отрицательное воздействие водородсодержащей среды.

## Выводы

Высокотемпературная газостатическая обработка отливок из нержавеющей стали 10X18N11БЛ, равно как и сварных деталей, из деформированной стали 12X18N10Т, обеспечивает:

- повышение плотности отливок и зоны сварного шва;
- снижение количества внутренних литейных дефектов;
- повышение герметичности деталей;
- повышение прочностных (временного сопротивления разрыву, условного предела текучести) и пластических характеристик материала;
- повышение водородостойкости материала.

## Список литературы

1. Ткачев В. И., Холодный В. И., Левина И. Н. Работоспособность сталей и сплавов в среде водорода. Львов: Вертикаль, 1999.
2. Колачев Б. А. Водородная хрупкость металлов. М.: Металлургия, 1978.
3. Андрейкив А. Е., Панасюк В. В., Ткачев В. И. Влияние водорода на работоспособность металлических материалов и конструкций. Научно-технический юбилейный сборник. Воронеж: ИПФ "Воронеж", 2001.

4. Юхновский П. И., Ткачев В. И. О состоянии водорода в металле. Физико-химическая механика материалов. № 4, 1987.
5. Денисов Е. А. и др. Влияние радиогенного гелия на сорбцию и термосорбцию водорода никелем. Сборник докладов 3-й международной конференции IHISM-07. Саров, 2007.
6. Бондаренко Т. В. и др. О выборе и работоспособности материалов в водороде. Физико-химическая механика материалов. № 5, 2007.
7. Бондаренко Т. В., Рачук В. С., Холодный В. И. Некоторые аспекты выбора и работоспособности конструкционных материалов, работающих в среде водорода в широком диапазоне температур и нагрузок. Сборник докладов 3-й международной конференции IHISM-07. Саров, 2007.
8. Мешков Н. К. Влияние технологических переделов на водородостойкость литейной нержавеющей стали. Физико-химическая механика материалов. № 4, 2000.