

ВЛИЯНИЕ ДОБАВКИ КИСЛОРОДА В ВОДОРОДЕ НА СТОЙКОСТЬ СТАЛЕЙ 1.1200 И 1.4301 К ВОДОРОДНОМУ ОХРУПЧИВАНИЮ

И. Е. Бойцов¹, Th. Michler², Н. Ю. Туманова¹, Е. В. Шевнин¹, А. А. Юхимчук¹

¹РФЯЦ-ВНИИЭФ, г. Саров, Нижегородская обл.

²Фирма Адам Опель, г. Рюссельхайм, Германия

Введение

Одним из способов повышения стойкости сталей и сплавов, работающих в среде водорода, к водородному охрупчиванию (ВО) является введение в водород газообразных ингибирующих добавок. В качестве такой ингибирующей добавки может применяться кислород.

Настоящая работа проводилась с целью исследования влияния контролируемых добавок в водород кислорода при концентрациях от 0 до 500 ppmv на стойкость к водородному охрупчиванию (как внешним водородом, так и растворенным) сталей DIN 1.1200 и DIN 1.4301 (аналоги отечественных сталей 75 и 08X18H9 соответственно).

1. Методика исследований

Исследованию подвергались две марки стали: углеродистая сталь 1.1200 и хромоникелевая аустенитная нержавеющая сталь 1.4301. Химические составы сталей приведены в табл. 1.

Исследования водородостойкости сталей проводились на стандартных цилиндрических образцах (№ 9, тип IV, ГОСТ 1497-84; диаметр рабочей части – Ø3 мм). Исходные характеристики механических свойств исследованных сталей, определенные по испытаниям на растяжение со скоростью деформации $5 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}$ на воздухе или в среде гелия на разрывной машины UTS 100K, приведены в табл. 2.

Таблица 1

Химический состав исследуемых сталей (%)

Марка стали	C	S	P	Mn	Si	Ni	Cr	Mo	Fe
1.1200	0,803	0,001	0,008	0,64	0,2	–	–	–	ост.
1.4301	0,014	0,029	0,02	1,53	0,44	8,64	18,3	0,352	ост.

Таблица 2

Исходные характеристики механических свойств
сталей 1.1200 и 1.4301

Марка стали	Условия испытаний	Характеристики механических свойств*:			
		σ_B	$\sigma_{0,2}$	δ_5	ψ
		МПа		%	
1.1200	На воздухе при +20 ⁰ С	1490	1290	6,8	39,3
1.4301	На воздухе при +20 ⁰ С	700	330	75,8	80,2
	В среде гелия при -50 °С/40 МПа	1040	390	49,9	76,3

* – приведены средние значения характеристик по результатам испытаний двух образцов.

В данной работе исследовалось влияние контролируемой примеси кислорода в водороде (при концентрациях кислорода 0, 50, 125, 250 и 500 ppmv) на стойкость сталей к двум видам ВО: охрупчивания растворенным в сталях водородом и охрупчивания внешним водородом.

ВО сталей растворенным водородом изучалось путем сравнения результатов испытаний на растяжение на воздухе или в среде гелия образцов из сталей в исходном состоянии и образцов, наводороженных в водороде, содержащем кислород. Наводороживание образцов проводилось в специальном контейнере при режимах (давление водорода $P_{\text{нав}}$, температура $T_{\text{нав}}$, время выдержки $t_{\text{нав}}$):

- образцы из стали 1.1200 – $P_{\text{нав}} = 87,5$ МПа, $T_{\text{нав}} = 85$ °С, $t_{\text{нав}} = 48$ часа;
- образцы из стали 1.4301 – $P_{\text{нав}} = 35$ МПа, $T_{\text{нав}} = 300$ °С, $t_{\text{нав}} = 72$ часа.

Растяжение наводороженных образцов со скоростью деформации $5 \cdot 10^{-5}$ с⁻¹ производилось: образцы из стали 1.1200 – при комнатной температуре на воздухе, а образцы из стали 1.4301 – при температуре минус 50 °С в среде гелия при давлении 40 МПа.

Охрупчивание сталей внешним водородом изучалось путем сравнения результатов испытаний образцов из сталей в исходном состоянии на растяжение в среде гелия с результатами аналогичных испытаний в среде водорода, содержащего 0, 50, 125, 250 и 500 ppmv кислорода. Испытания исходных образцов на растяжение в среде гелия и газовой смеси водорода с кислородом проводились со скоростью деформации $5 \cdot 10^{-5}$ с⁻¹: образцы из стали 1.1200 – при комнатной температуре и давлении испытательной среды 70 МПа, а образцы из стали 1.4301 – при температуре минус 50 °С и давлении испытательной среды 40 МПа.

Растяжение образцов осуществлялось на разрывной машине UTS 100K, специально оборудованной для испытаний в газовых средах высокого давления. Устройство установки, методика и погрешности проводимых на ней испытаний описаны в работе [1].

Влияние водорода на каждую характеристику механических свойств численно оценивалось как вызванное водородом снижение величины этой характеристики, выраженное в процентах:

$$\Delta X = \frac{X_{He} - X_{H_2}}{X_{He}} \cdot 100 \%, \quad (1)$$

где X_{He} – величина характеристики, полученная при испытаниях исходных образцов на растяжение в гелии или на воздухе, а X_{H_2} – величина этой же характеристики, полученная при испытаниях исходных образцов в среде водорода (или предварительно наводороженных образцов в инертной среде).

Для приготовления газовой смеси водорода с кислородом необходимой концентрации был смонтирован стенд, принципиальная газовая схема которого приведена на рис. 1. Приготовление смеси производилось в газовой ёмкости компримирующего устройства CU волюметрическим методом.

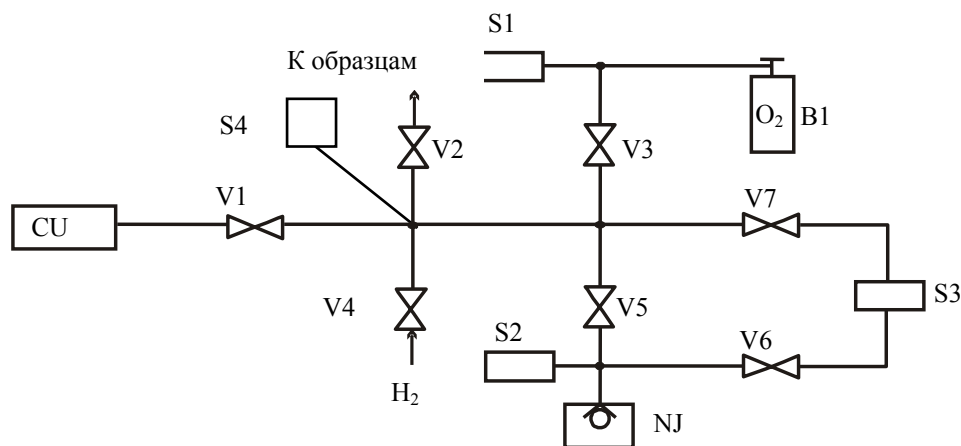


Рис. 1. Газовая схема стенда для подготовки кислородно-водородной смеси: CU – емкость компримирующего устройства (объем 7 л); V1-V7 – вентили; S1, S2 – датчики давления; S3 – анализатор кислорода МВ; S4 – датчик давления; NJ – форвакуумный насос; B1 – баллон с кислородом

2. Результаты исследований

2.1. Влияние примеси кислорода в наводороживающей среде на охрупчивание сталей растворенным водородом

В табл. 3 приведены зависимости величин снижения характеристик механических свойств сталей 1.1200 и 1.4301, вызванного растворенным в них водородом, от концентрации кислорода в водороде при наводороживании образцов.

Таблица 3

Зависимость вызванного водородом снижения характеристик механических свойств сталей 1.1200 и 1.4301 от концентрации кислорода в наводороживающей среде

Образцы	Условия испытаний	C _{O₂} , ppmv	Снижение характеристик*:			
			Δσ _B	Δσ _{0,2}	Δδ ₅	Δψ
			%			
Наводороженные образцы из стали 1.1200	На воздухе при +20 ⁰ С	0	-0,7**	-1,3	47,1	64,9
		50	-0,7	0	-7,4	1,8
		125	-0,7	1,6	-10,3	-5,1
		250	-2,0	-3,1	-4,4	-1,3
		500	-0,7	8,5	-10,3	-6,1
Наводороженные образцы из стали 1.4301	В среде гелия при -50 ⁰ С/40 МПа	0	35,6	-5,1	61,5	76,0
		50	38,5	-7,7	66,1	75,2
		125	39,4	-7,7	65,7	77,5
		250	37,5	-5,1	63,7	75,5
		500	37,5	-2,5	62,7	77,2

* Приведены средние значения снижения характеристик по трем испытаниям;

** Знак «-» означает увеличение характеристики.

Как видно из табл. 3, растворенный в стали 1.1200 водород (при отсутствии кислорода) не оказал влияния на ее прочностные характеристики. Добавка в водород кислорода при наводороживании образцов также не привела к существенному изменению прочностных характеристик стали. Вместе с тем растворенный водород вызвал сильное охрупчивание стали 1.1200 ($\Delta\delta_5 \approx 47\%$ и $\Delta\psi \approx 65\%$). Однако при добавке в водород от 50 до 500 ppmv кислорода при наводороживании образцов характеристики пластичности оказались нечувствительными к воздействию растворенного водорода (рис. 2). Таким образом, при содержании в наводороживающей среде не менее 50 ppmv кислорода сталь 1.1200 становится стойкой к ВО растворенным водородом.

Наводороживание образцов из стали 1.4301 не оказало заметного влияния лишь на одну их характеристику механических свойств – условный предел текучести. Остальные характеристики стали 1.4301 существенно снижаются при воздействии на нее растворенного водорода. Причем добавки кислорода в водород при наводороживании образцов практически не изменили степени ВО стали. Во всем исследуемом интервале концентраций кислорода (от 0 до 500 ppmv) снижение временного сопротивления составляет примерно 36–39 %, а характеристик пластичности – $\Delta\delta_5 \approx 62\text{--}66\%$ и $\Delta\psi \approx 75\text{--}78\%$.

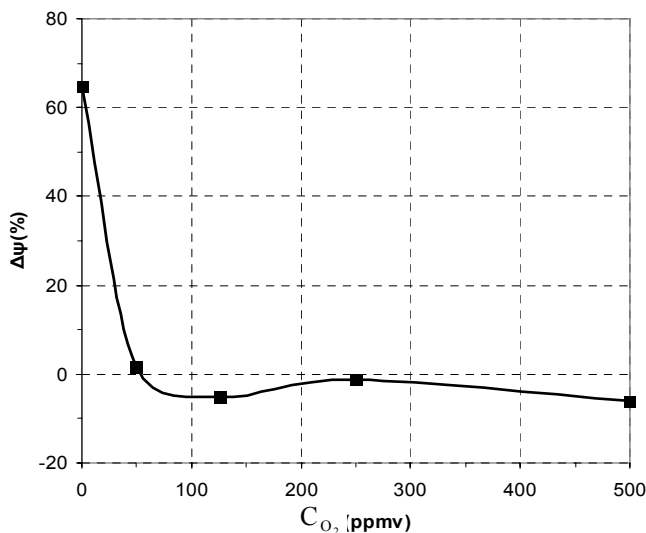


Рис. 2. Зависимость степени ВО ($\Delta\psi$) образцов из стали 1.1200 от концентрации кислорода в наводороживающей среде

2.2. Влияние примеси кислорода в водороде на ВО сталей внешним водородом

В табл. 4 приведены зависимости величин снижения характеристик механических свойств сталей, вызванного воздействием внешнего водорода, от концентрации в нем кислорода.

Как видно из табл. 4, воздействие водорода практически не повлияло на временное сопротивление разрыву ($\Delta\sigma_b = -0,6\%$) образцов из стали 1.1200. Также σ_b оказалось не чувствительно к примеси в водороде кислорода при всех его концентрациях.

Таблица 4

Зависимость снижения характеристик механических свойств сталей 1.1200 и 1.4301, вызванного воздействием внешнего водорода, от концентрации в нем кислорода

Состояние материала	Условия испытаний	C_{O_2} , ppmv	Снижение характеристик*:			
			$\Delta\sigma_b$	$\Delta\sigma_{0,2}$	$\Delta\delta_5$	$\Delta\psi$
			%			
Исходные образцы из стали 1.1200	В среде ($H_2 + O_2$) при $+20\text{ }^\circ\text{C}/70\text{ МПа}$	0	-0,6**	13,2	48,5	70,2
		50	-0,6	14,7	51,5	65,6
		125	0	12,4	61,8	69,5
		250	-0,6	14,7	60,3	75,3
		500	-2,0	8,5	-10,3	-2,5
Исходные образцы из стали 1.4301	В среде ($H_2 + O_2$) при $-50\text{ }^\circ\text{C}/40\text{ МПа}$	0	51,0	0	82,8	81,9
		50	47,1	0	76,3	80,5
		125	48,1	0	76,6	79,8
		250	50,0	-2,6	82,4	84,5
		500	50,0	-2,6	39,7	80,6

* Приведены средние значения снижения характеристик по трем испытаниям.

** Знак «-» означает увеличение характеристики в водороде.

В наибольшей степени воздействие водорода на сталь 1.1200 повлияло на характеристики ее пластичности ($\Delta\delta_5 \approx 49\%$ и $\Delta\psi \approx 70\%$). Добавки в водород кислорода до концентрации 250 ppmv практически не изменили стойкости стали 1.1200 к водородному охрупчиванию. В интервале концентраций примеси кислорода 50–250 ppmv снижение δ_5 составило ≈ 52 –62 %, а снижение ψ – от 66 до 75 %.

Однако при содержании в водороде 500 ppmv кислорода характеристики пластичности стали 1.1200 становятся нечувствительными к воздействию водорода. То есть добавка в водород 500 ppmv кислорода делает сталь 1.1200 стойкой к водородному охрупчиванию внешним водородом.

В отличие от стали 1.1200 влияние водорода на прочностные характеристики стали 1.4301 оказалось прямо противоположным. Воздействие внешнего водорода на сталь 1.4301 не повлияло на ее условный предел текучести и привело к снижению временного сопротивления почти вдвое ($\Delta\sigma_b = 51\%$). Добавка в водород контролируемой примеси кислорода практически не изменило вызванное водородом снижение σ_b ($\Delta\sigma_b \approx 47$ –50 %) во всем интервале концентраций кислорода 50–500 ppmv.

Кроме того, воздействие водорода на сталь 1.4301 привело к ее сильному охрупчиванию ($\Delta\delta_5 \approx 83\%$ и $\Delta\psi \approx 82\%$). Добавка в водород кислорода не оказала существенного влияния на вызванное воздействием водорода снижение относительного сужения ($\Delta\psi \approx 80$ –85 %) во всем интервале концентраций кислорода, а на снижение относительного удлинения ($\Delta\delta_5 \approx 76$ –82 %) при концентрациях кислорода 50–250 ppmv.

Лишь при концентрации кислорода 500 ppmv наблюдается явное снижение чувствительности характеристики δ_5 стали 1.4301 к водороду ($\Delta\delta_5 \approx 40\%$).

Заключение

Проведены исследования влияния примеси от 50 до 500 ppmv кислорода в водороде на стойкость к охрупчиванию внешним и растворенным водородом стали 1.1200 и стали 1.4301. В ходе исследований установлено следующее.

1. При комнатной температуре воздействие как внешнего (при давлении 70 МПа), так и растворенного водорода практически не влияет на величину характеристики σ_b стали 1.1200, но ведет к ее сильному охрупчиванию – δ_5 снижается на 47–49 %, а ψ на 65–70 %. Добавки в водород кислорода до концентрации 250 ppmv практически не повлияли на степень водородного охрупчивания стали 1.1200 внешним водородом. Однако при содержании в водороде 500 ppmv кислорода эта сталь становится нечувствительной к воздействию внешнего водорода. Также сталь 1.1200 становится стойкой к водородному охрупчиванию растворенным водородом при содержании в наводороживающей среде от 50 до 500 ppmv кислорода.

2. При температуре минус 50 °С воздействие как внешнего, так и растворенного водорода практически не влияет на величину $\sigma_{0,2}$ стали 1.4301, однако ведет к существенному снижению остальных характеристик – σ_b , δ_5 и ψ . Добавки в водород кислорода, вплоть до 500 ppmv, не оказали существенного

влияния на степень водородного охрупчивания этой стали как внешним, так и растворенным водородом.

Список литературы

1. Шевнин Е. В., Бойцов И. Е., Фильчагин С. В., Туманова Н. Ю. Установка для испытаний образцов на растяжение в газообразном водороде при давлении до 70 МПа в интервале температур от минус 150 °С до плюс 300 °С // Сб. докл. Четвертой Межд. школы молодых ученых и специалистов «Взаимодействие изотопов водорода с конструкционными материалами. IHISM-08». Саров: РФЯЦ-ВНИИЭФ, 2009. С. 280–286.