

Э.В.Приходько, В.Ф.Мороз

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ВОДОРОДА С НЕМЕТАЛЛИЧЕСКИМИ ВКЛЮЧЕНИЯМИ

С использованием физико–химической модели металлических расплавов с ОЦК–подобной структурой проанализировано влияние неметаллических включений (НВ) на растворимость водорода в сталях. Установлена в виде полуэмпирической модели связь растворимости водорода с интегральными параметрами НВ (d , Z^Y , tga).

Введение. Введение в процессе получения сталей легирующих, раскисляющих и других добавок приводит к образованию различных соединений – карбидов и нитридов, неметаллических включений (НВ) в виде оксидов, силикатов, сульфидов и др. Одной из особенностей поведения водорода в металлах и сталях является его склонность к локализации [1]. Одним из эффектов локализации водорода является его сегрегация в дефектах кристаллического строения, в том числе на границах матрица – НВ. Установлено, что НВ влияют на окклюзию водорода [2] и играют особую роль в развитии водородных трещин [3], т.е. вредное влияние водорода на свойства сталей определяется не только его взаимодействием с кристаллической решеткой железа, но и со структурными составляющими и неметаллическими включениями [4]. Установлено, что при снижении пластичности сталей, вызванном водородом, разрушения зарождаются около неметаллических включений, при этом около крупных включений определенного вида образуются хрупкие трещины, расположенные нормально к действующему главному напряжению [5].

Изложение основных материалов исследования. Адсорбционный эффект НВ относительно водорода зависит от многих причин: величины поверхности раздела «НВ – металл», количество НВ, их величины, формы и состава. В работе [2] изучено влияние вида НВ на окклюзию водорода сталью 20, выплавленной по специальной технологии, которая обеспечивала в составе стали преобладающее содержание одного из видов включений – сульфидов железа и марганца, нитридов титана, глинозема, кремнезема, при этом количество включений во всех образцах было одинаковым $1,75 \cdot 10^{-4}$ об.%. Следует отметить, что эти виды НВ составляют более 90% от общего содержания включений в конструкционных сталях. Наводороживание образцов осуществлялось методом катодной поляризации в 10% растворе H_2SO_4 .

Анализ растворимости водорода в стали 20 с различными видами НВ (табл. 1) показал, что она связана с параметрами межатомного взаимодействия НВ (d , Z^Y , tga) и степенью деформации образцов регрессионными уравнениями с высоким коэффициентом корреляции.

Таблица 1. Растворимость водорода в образцах стали 20 в зависимости от приложенного напряжения и интегральных параметров межзатомного взаимодействия НВ

<i>НВ</i>	$\lg V_{H2_{\text{нон}}}$	$\lg V_{H2_{\text{пр}}}$	<i>e</i> , %	Z^Y	<i>d</i>	$\text{tg}\alpha$	$\lg V_{H2_{\text{нон}}}$	$\lg V_{H2_{\text{пр}}}$
Al ₂ O ₃	1,43	1,26	0	1,0276	2,1616	0,144	1,437	1,270
SiO ₂	1,36	1,24	0	1,263	1,8181	0,121	1,289	1,198
TiN	1,32	1,21	0	1,4566	2,2769	0,1075	1,208	1,175
FeO·5MnO·%S	1,53	1,34	0	1,7798	2,7565	0,0925	1,597	1,368
Al ₂ O ₃	2,71	2,25	0,5	1,0276	2,1616	0,144	2,636	2,223
SiO ₂	2,46	2,15	0,5	1,263	1,8181	0,121	2,489	2,151
TiN	2,34	2,11	0,5	1,4566	2,2769	0,1075	2,408	2,129
FeO·5MnO·%S	2,94	2,36	0,5	1,7798	2,7565	0,0925	2,787	2,322
Al ₂ O ₃	1,97	1,72	0,25	1,0276	2,1616	0,144	2,037	1,747
SiO ₂	1,85	1,63	0,25	1,263	1,8181	0,121	1,889	1,675
TiN	1,77	1,63	0,25	1,4566	2,2769	0,1075	1,808	1,652
FeO·5MnO·%S	2,09	1,83	0,25	1,7798	2,7565	0,0925	2,187	1,845

Так, для образцов стали 20, вырезанных поперек линии прокатки растворимости водорода (см³/100 г) описывается уравнением:

$$\lg V_{H_{2,non}} = 10,11 + 2,40e - 0,35d + 4,25Z^Y + 55,08\text{tg}\alpha \quad (r=0,989) \quad (1)$$

а для образцов, вырезанных вдоль направления прокатки уравнением:

$$\lg V_{H_{2,np}} = 4,13 + 1,91e - 0,14d + 1,98Z^Y + 25,42\text{tg}\alpha \quad (r=0,998) \quad (2)$$

Сопоставительное сравнение рассчитанных по уравнению (1)–(2) и экспериментальных значений растворимости водорода приведено на рис.1.

Таким образом, при одном и том же составе матрицы растворимость водорода определяется составом неметаллических включений, сверткой которого являются интегральные параметры межзатомного взаимодействия *d*, Z^Y и $\text{tg}\alpha$.

В работе [6] изучены растворимость водорода в стали 20 при превалирующем количестве одного из НВ (пластичные силикаты, глинозем, кремнезем и нитрид титана) при временах наводороживания 30, 60 и 180 мин. Учитывая, что состав металлической матрицы практически был постоянным, была проанализирована связь растворимости водорода с интегральными параметрами межзатомного взаимодействия НВ (табл. 2).

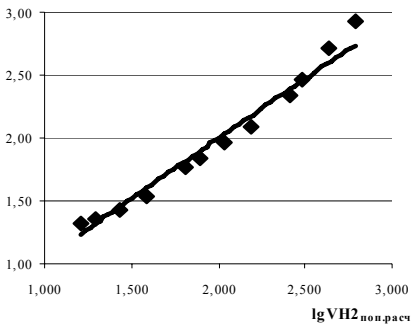
Анализ показал, что существует их тесная связь в виде уравнения:

$$[H] = -6,687 - 0,312d + 2,47Z^Y + 37,176\text{tg}\alpha + 0,0058t \quad (r=0,983) \quad (3)$$

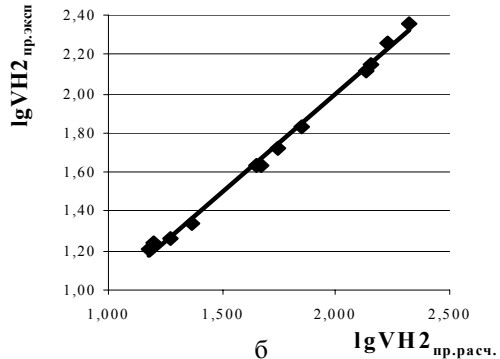
где *t* – время наводороживания. Связь экспериментальных и рассчитанных значений [H] приведены на рис.2.

Таблица 2. Зависимость растворимости водорода в стали 20 от интегральных параметров межзатомного взаимодействия в НВ

НВ	$d \cdot 10^{-1}$, нм	Z^Y , e	$tg\alpha$	T, мин.	$[H]_{экс.}$, см ³ /100г	$[H]_{рас.}$, см ³ /100г	$\delta H_{2экс.}$, %	$\delta H_{2ра}$, %
Al ₂ O ₃	2,1616	1,0276	0,144	180	1,6	1,57	7,45	6,99
SiO ₂	1,8181	1,263	0,121	180	1,35	1,40	4,95	4,85
TiN	2,2769	1,4566	0,1075	180	1,15	1,24	2,51	2,70
FeMnSiO ₄	2,1345	1,5147	0,115	180	1,75	1,70	8,35	8,71
Al ₂ O ₃	2,1616	1,0276	0,144	60	0,95	0,88		
SiO ₂	1,8181	1,263	0,122	60	0,80	0,71		
TiN	2,2769	1,4566	0,1075	60	0,60	0,54		
FeMnSiO ₄	2,1345	1,5147	0,115	60	1,10	1,01		
Al ₂ O ₃	2,1616	1,0276	0,144	30	0,60	0,70		
SiO ₂	1,8181	1,263	0,121	30	0,50	0,54		
TiN	2,2769	1,4566	0,1075	30	0,40	0,37		
FeMnSiO ₄	2,1345	1,5147	0,115	30	0,70	0,84		



а



б

Рис. 1. Сопоставление рассчитанных по уравнениям (1) и (2) и экспериментальных значений растворимости водорода в образцах стали 20, вырезанных поперек (а) и вдоль направления прокатки (б)

В этой же работе установлена корреляция коэффициентов влияния водорода на предел прочности стали 20 $\left(\beta_{H_2} = \frac{\sigma_e - \sigma_H}{\sigma_e} \cdot 100, \% \right)$ (табл. 2) с содержанием водорода в стали с разными НВ – время наводороживания (80 мин.).

Учитывая связь интегральных параметров НВ с растворимостью водорода, была установлена связь этих параметров с β_{H_2} в виде уравнения:

$$\beta_{H_2} = 82,62 - 9,97d + 29,77Z^Y + 472,67tg\alpha \quad (4)$$

Сравнение рассчитанных по уравнению (4) и экспериментальных значений β_{H_2} приведено на рис.3.

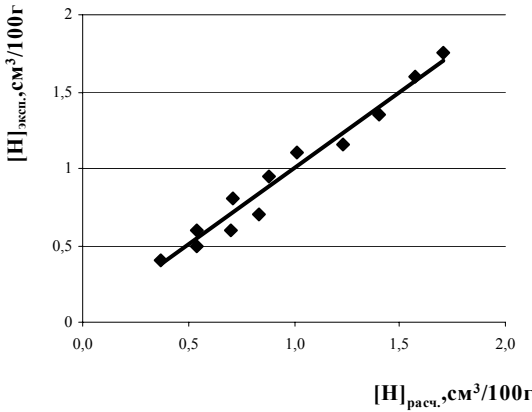


Рис.2 Сопоставление рассчитанных по уравнению (3) и экспериментальных значений $[H]$ в стали 20 с различными типами НВ.

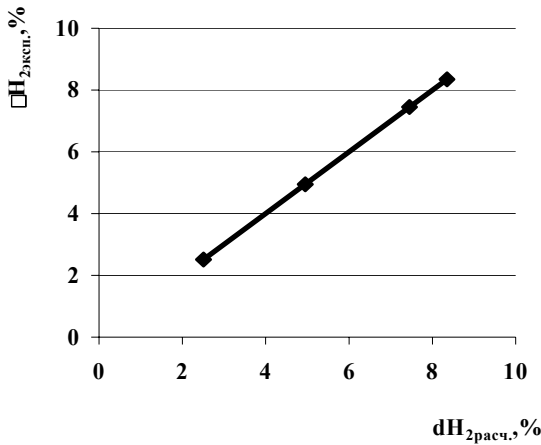


Рис.3. Зависимость экспериментальных значений β_{H_2} от рассчитанных по уравнению (4)

Анализ экспериментальных данных на многих сталях [5, 7–9] показал, что их загрязненность НВ оказывает влияние как на окклюзионную способность к водороду, так и на прочностные характеристики сталей в наводороживающей среде. НВ способствует увеличению содержания водорода, который в свою очередь снижает кратковременную и длительную статическую прочность и выносливость сталей в наводороживающей среде.

Так, приведенные в [7] данные по изменению коэффициентов влияния водорода (β) на кратковременную статическую прочность и малоцикло-

вую долговечность стали 20 (табл.3) связаны с интегральными параметрами НВ соотношениями:

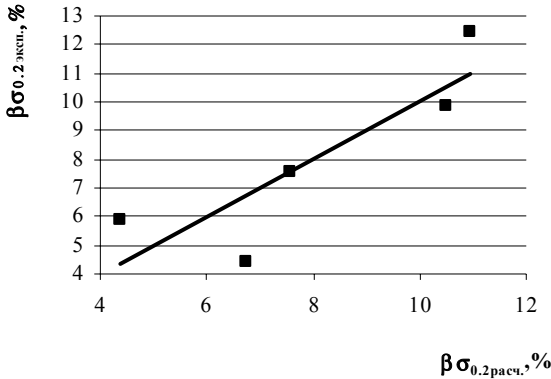
$$\beta\sigma_b = -52,57 + 5,10d + 16,01Z^Y + 226,85tg\alpha + 0,0058t \quad (r=0,86) \quad (5)$$

$$\beta_{мцв} = -23,18 + 2,0d + 5,92Z^Y + 101,32tg\alpha \quad (r=0,91) \quad (6)$$

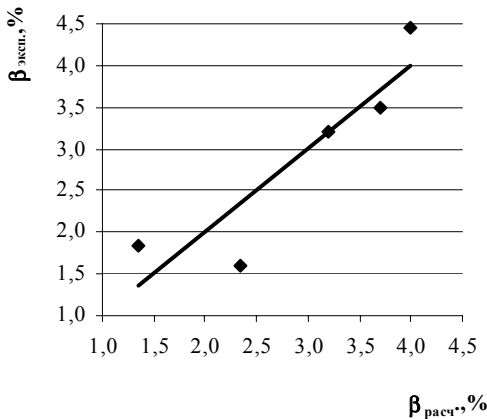
где $\beta\sigma_b = \frac{\sigma_{bвво.} - \sigma_{вн.}}{\sigma_{bвво.}} \cdot 100, \%$; $\beta_{мцв} = \frac{N_{вот.} - N_{н.}}{N_{вот.}} \cdot 100, \%$, N – количество

циклов до разрушения образца.

Сопоставление рассчитанных по этим уравнениям и экспериментальных значений этих прочностных параметров приведено на рис. 4.



а)



б)

Рис.4. Сопоставление рассчитанных по уравнениям (5)–(6) и экспериментальных значений $\beta\sigma_b$ и $\beta_{мцв}$.

Выводы. Установлена корреляция содержания водорода в стали с параметрами взаимодействия НВ. НВ являются одним из факторов, способствующих водородной деградации металлов, являясь коллекторами водорода и концентраторами напряжений. Уменьшить влияние НВ можно за счет снижения их количества и изменение формы, вводя в их состав различные добавки – РЗМ, Se, Te и др. в сульфидные включения, т.е. оптимальное сочетание состава и формы НВ будет способствовать повышению водородостойкости стали.

Полученные результаты в виде полуэмпирических моделей могут быть использованы для оценки влияния НВ на поведение водорода в сталях.

1. *Ткачев В.И., Холодный В.И., Левина И.Н.* Работоспособность сталей и сплавов в среде водорода. – Львов. – Вертикаль. – 1999. – 252 с.
2. *Ткачев В.И.* Некоторые аспекты водородной хрупкости сталей // Физико-химическая механика материалов. – 1979. – №3. – С.31–35.
3. *Влияние* неметаллических включений на окклюзию водорода сталью в напряженном состоянии / С.К. Чумарев, В.Г. Старчак, Л.Г. Барг и др. // Известия АН СССР. – Металлы. – 1972. – №1. – С.42–44.
4. *Касаткин Г.Н.* Влияние неметаллических включений на механические свойства наводороженных сталей // Физико-химическая механика материалов. – 2004. – №6. – С.115–119.
5. *Крылов В.П., Воробьева Н.И.* Водородное охрупчивание стали с неметаллическими включениями // Металловедение и термическая обработка металлов. – 1973. – №5. – С.40–42.
6. *Влияние* состава неметаллических включений на склонность стали 20 и водородному охрупчиванию / Б.А. Куслицкий, И.И. Курило, С.А. Злотников и др. // Физико-химическая механика материалов. – 1970. – №5. – С.98–99.
7. *Куслицкий А.Б.* Неметаллические включения и усталость стали. – К.: Техніка. – 1976. – 128 с.
8. *Родионова И.Г., Бакланова И.Г., Зайцев А.И.* О роли неметаллических включений в ускорении локальной коррозии нефтепромысловых трубопроводов из углеродистых и низколегированных сталей // Металлы. – 2004. №5. – С.13–18.
9. *Природа* включений и водородостойкость углеродистой стали, модифицированной селеном и теллуром / М.И. Гасик, Ч.Д. Исмаилов, В.В. Трофименко и др. // Известия ВУЗов. Черная металлургия. – 1988. №9. – С.52–56.

*Статья рекомендована к печати
докт. техн. наук, проф. Д.Н. Тогобицкой*