

Э.В.Приходько, В.Ф.Мороз

ВЛИЯНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ С ВОДОРОДОМ НА МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СТАЛЕЙ

Использована физико–химическая модель металлических расплавов для изучения влияния водорода на свойства сталей. Установлены корреляционные связи механических свойств сталей и сплавов с интегральными параметрами межатомного взаимодействия.

Анализ последних достижений и публикаций.

Аргументация многочисленных высказываний о форме существования водорода в стали [1,2] носит качественный характер. После анализа большого объема экспериментальной и расчетной информации А.Н. Морозов, например, пришел к заключению [2], что в стали большая часть водорода в газообразном состоянии находится в микропорах, причем под микропорами при этом понимаются любые несовершенства кристаллической решетки, по размерам превышающие элементарную ячейку.

Судя по литературным данным, внедрение водорода иногда приводит, а иногда не приводит к изменению структуры металла–растворителя [4–6]. Это зависит от природы металла, количества, распределения и вида примесей и легирующих добавок, наличия микро– и макродефектов и целого ряда других факторов, контролировать которые можно лишь весьма приближенно. Учитывая дискуссионный характер проблемы, в данной статье ограничимся лишь таким анализом данных, когда предположительно можно вести речь о влиянии водорода, химически взаимодействующего с компонентами стали. Основные положения использованной методики физико–химического моделирования изложены в предыдущей статье авторов в настоящем сборнике.

Изложение основных материалов исследования.

Одним из факторов, приводящим к разрушению сталей в водороде при повышенных температурах и давлениях, является высокое давление метана, образующегося в микропустотах металла при взаимодействии углерода с водородом по реакции:



Давление метана P_{CH_4} определяется термодинамическими параметрами системы, активностью углерода, которая связана с составом стали, температурой.

В работах [7, 8] для девяти сталей (табл.1) определены равновесные давления метана и водорода при различных температурах. Анализ этих данных показал, что $\lg(P_{CH_4}/P_{H_2}^2)$ в условиях равновесия коррелирует с интегральными параметрами межатомного взаимодействия в сталях:

$$\lg(P_{CH_4}/P^2) = 108,99 - 18,20d_{ct} - 5,06Z_{ct}^Y - 556,73tg\alpha_{ct} - 0,0055t \quad (r=0,937) \quad (2)$$

Таблица 1. – Изменение $\lg(P_{\text{CH}_4}/P_{\text{H}_2}^2)$ для сталей в зависимости от температуры [7,8] и интегральных параметров межатомного взаимодействия.

Сталь	$d \cdot 10^{-1}$, нм	Z^f, ϵ	$\text{tg } \alpha$	t , °С	$\lg r_{\text{эксп.}}$	$\lg r_{\text{расч.}}$
Угл.	2,7825	1,1833	0,0883	800	-1,89	-2,08
40X	2,7569	1,2285	0,0883	800	-1,64	-1,84
40X(0.8C)	2,6967	1,2556	0,0889	800	-1,50	-1,22
30ХМА	2,7812	1,2129	0,0881	800	-2,05	-2,09
15ХМ	2,8043	1,2085	0,0878	800	-2,32	-2,32
СТ.45	2,7453	1,2153	0,0887	900	-2,634	-2,34
16ГС	2,7868	1,2177	0,0883	900	-2,625	-2,88
09Г2С	2,7904	1,2251	0,0881	900	-2,8	-2,87
20Х3МВФ	2,7947	1,3074	0,0874	900	-3,122	-2,97
4Х25Н20С2	2,7445	1,9871	0,0865	900	-4,26	-4,98

Сравнение рассчитанных значений с экспериментальными приведено на рис.1. Возможность расчета величины r и знание K_p (константы равновесия реакции (1) позволит определить активность углерода в стали – (a_C), а следовательно, и стойкость стали к водородному охрупчиванию: чем выше активность углерода, тем меньше стойкость стали к водородной коррозии.

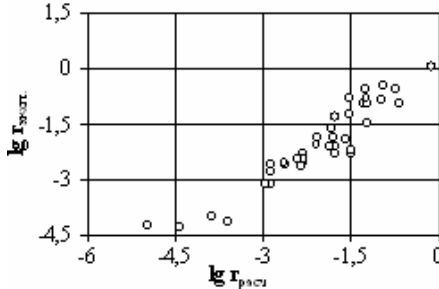


Рис.1 – Сравнение экспериментальных и рассчитанных по уравнению (2) значений $\lg(r)$, где $r = P_{\text{CH}_4}/P_{\text{H}_2}^2$

Термическая обработка сталей происходит обычно в газовых атмосферах типа $\text{CO}-\text{CO}_2-\text{H}_2-\text{H}_2\text{O}-\text{N}_2-\text{CH}_4$, целью подбора состава которых является предотвращение окисления и обеспечение заданного содержания углерода на поверхности металла. Взаимодействие сталей с газовыми атмосферами обычно не ограничивается реакциями окисления–восстановления и обезуглероживания – науглероживания, а и сопровождается наводороживанием, что вызывает изменение механических свойств металла. Анализ влияния содержания водорода в контролируемых атмосферах (табл.2) на механические свойства сталей 18ХГТ, 30ХГТ, 20ХНЗА, 20 ХГНР, 45Х и ШХ15 [9] показал, что на характер изменения механических свойств сталей влияет как состав последних, так и состав газовой атмосферы.

Таблица 2. – Химический состав газовых атмосфер.

Содержание компонентов, %				Модельные параметры		
H ₂	CO	CO ₂	H ₂ O	Z ^Y _Г ,е	d _Г ·10 ⁻¹ ,нм	tgα _Г
–	–	–	0,002	0,769	1,3688	0,13
10	10	0,05	0,3	0,704	1,3522	0,2945
21	11	0,1	0,4	0,4319	1,4784	0,3631
31	17	0,2	1,0	0,2801	1,7020	0,3937
39	20	0,2	1,0	0,3849	1,5241	0,3729
75	–	–	0,05	0,5218	1,4176	0,3429

Состав газовой смеси рассматривается нами как химически единая система, реакцию способность которой характеризует сочетание соответствующих параметров Z^Y_Г, d_Г и tgα_Г (табл.2). При этом повышение содержания водорода в атмосфере печи вызывает снижение механических свойств. В табл.3 приведены интегральные параметры сталей, изменение механических свойств которых (ψ, δ, a_H) коррелирует с интегральными параметрами составов сталей и газовых атмосфер, в которых проводилась термообработка:

$$\psi, \% = -6400,34 - 175,36d_{CT} - 2871,44Z_{CT}^Y + 118580,70tg\alpha_{CT} + 1,0d_{Г} + 5,12Z_{Г}^Y - 7,03tg\alpha_{Г} \quad (r=0,97) \quad (3)$$

$$\delta, \% = -635,07 - 86,33d_{CT} - 507,46Z_{CT}^Y + 17156,96tg\alpha_{CT} - 3,20d_{Г} - 0,16Z_{Г}^Y - 4,76tg\alpha_{Г} \quad (r=0,97) \quad (4)$$

$$a_H, \text{кгм/см}^2 = -234,05 + 200,40d_{CT} + 555,75Z_{CT}^Y - 10885,4tg\alpha_{CT} - 18,13d_{Г} - 2,71Z_{Г}^Y - 9,44tg\alpha_{Г} \quad (r=0,96) \quad (5).$$

Таблица 3 – Интегральные модельные параметры сталей

Сталь	d _{СТ} ·10 ⁻¹ , нм	Z ^Y _{СТ} , е	tgα _{СТ}
18ХГТ	2,7875	1,2286	0,0880
30ХГТ	2,7748	1,2328	0,0881
20ХН3А	2,7873	1,2469	0,0887
45Х	2,7479	1,2323	0,0884
ШХ15	2,6658	1,2751	0,0891
20ХГНР	2,7858	1,2299	0,0882

Зависимость от давления водорода относительного сужения (ψ) сталей и сплавов – ХН23МТР, ХН43МБТЮ, ХН55МБЮ, 12Х18НЮТ, ХН70МБЮ (табл.4) [10], при скорости деформации 0,1 мм/мин описывается уравнением:

$$\psi_H, \% = 900,51 - 123,38d_{CT} - 140,76Z_{CT}^Y - 2764,64tg\alpha_{CT} - 2,06P_{H_2} \quad (r=0,967) \quad (6).$$

Изучение влияния водорода (P_{H₂}=10Мпа) на механические свойства сталей Х18АГ10, Х18АГ15, Х18АН9 и Х18АН15 [11], имевших также различное содержание азота (32 состава) позволили установить связь σ,

$\sigma_{0,2}$, δ с интегральными модельными параметрами состава сталей в виде уравнений:

$$\sigma, \text{МПа} = 1219,81 - 1665,07 d + 1932,48 Z^Y + 7465,20 \text{tg}\alpha \quad (r=0,9) \quad (7)$$

$$\sigma_{0,2} \text{ МПа} = 13830,54 - 4167,74 d + 1241,51 Z^Y - 46568,40 \text{tg}\alpha \quad (r=0,95) \quad (8)$$

$$\delta, \% = -50012,38 + 887,59 d + 363,22 Z^Y + 22218,08 \text{tg}\alpha \quad (r=0,91) \quad (9)$$

Таблица 4 – Интегральные параметры межатомного взаимодействия в сталях.

Сталь	$d_{\text{СТ}} \cdot 10^{-1}$, нм	$Z^Y_{\text{СТ}}$, e	$\text{tg}\alpha_{\text{СТ}}$	$\Psi_{\text{н}}, \%$
X23МТР	2,8330	1,8045	0,0903	42,3
X43МБТЮ	2,8385	1,8857	0,0930	21,6
XН55МБЮ	2,8402	1,7649	0,0973	27,9
12X18НЮТ	2,8017	1,7671	0,0861	71,1
XНМБЮ	2,8374	1,8263	0,0960	41,1

В работе [12] приведены результаты исследований разных авторов в части влияния химического состава сталей на содержание водорода в них. Несмотря на относительно малое число экспериментальных точек, анализ некоторых из этих результатов представляет несомненный интерес. Так, данные табл.5 для $[H]$ ($\text{см}^3/100\text{г}$) хорошо интерпретируются ($r=0,98$) уравнением:

$$[H] = 496,49 + 95,98 Z^Y - 6874,7 \text{tg}\alpha, \quad (10)$$

причём парную связь $[H] = f(Z^Y)$ характеризует $r=0,9$.

Таблица 5 – Содержание водорода и основных легирующих элементов в сталях.

№ п п	Состав, масс. %						$[H]$, $\text{см}^3/100$ г	Модельные параметры	
	C	Mn	Ni	Mo	S	P		Z^Y, e	$d \cdot 10^{-1}$, нм
1	0,082	0,59	2,69	0,51	0,020	0,015	4,3...5,1	1,2181	2,8129
2	0,078	0,58	0,79	0,17	0,018	0,014	2,7...3,3	1,1740	2,8152
3	0,110	1,77	0,93	0,19	0,018	0,013	5,7...6,0	1,2079	2,8128
4	0,094	1,79	2,80	0,47	0,019	0,014	7,3...9,1	1,2437	2,8166
5	0,099	2,31	1,27	0,23	0,021	0,022	7,4...8,6	1,2266	2,8159
6	0,083	2,21	3,00	0,54	0,022	0,018	8,2...8,5	1,2575	2,8195

Для другой группы данных, приведенных в работе [12] и связанной с оценкой влияния состава флюса на содержание водорода в металле сварного шва и его относительную трещиностойкость (табл.6), картина вырисовывается более многоплановая.

С одной стороны, свёртка информации о столь разнообразных составах позволяет описать механические свойства сварных швов обобщающими уравнениями:

$$\sigma_{0,2(\text{МПа})} = 6623 Z^r - 7493,1 \quad (r=0,9) \quad (11)$$

$$\delta, \% = 216,6 - 159,2Z^r \quad (r=0,8) \quad (12)$$

С другой стороны, содержание диффузионно–подвижного водорода, при котором у перечисленных сталей обеспечивается одинаковый уровень трещиностойкости ($\sigma_{кр}/\sigma_{0,2} = 0,5$), уменьшается с ростом химического эквивалента состава:

$$[H], (\text{см}^3/100\text{г}) = 228,5 - 179,84 Z^r \quad (13)$$

Таблица 6 – Химсостав и модельные параметры сталей [12].

№ пп	Состав, масс. %								Модельные параметры	
	C	Si	Mn	Cr	Ni	Mo	V	Cu	Z^r, e	$d, 10^{-1} \text{нм}$
1	0,078	0,45	1,2	0,35	0,35	0,11	0,01	0,30	1,2138	2,8036
2	0,071	0,31	1,4	0,34	1,6	0,34	0,01	0,31	1,2376	2,8104
3	0,070	0,18	1,3	0,82	1,75	0,32	0,015	0,30	1,2468	2,8142
4	0,078	0,25	1,3	0,50	1,85	0,46	0,045	0,33	1,2461	2,8113
5	0,082	0,22	0,85	0,75	2,65	0,45	0,02	0,56	1,2576	2,8107
6	0,082	0,30	0,87	0,37	0,28	0,28	0,01	0,22	1,2020	2,8070
7	0,065	0,22	0,82	0,60	2,4	0,45	0,04	0,20	1,2427	2,8132
8	0,078	0,29	0,95	0,65	2,1	0,49	0,03	0,21	1,2468	2,8094
9	0,076	0,17	0,82	0,75	2,2	0,55	0,01	0,20	1,2440	2,8130
10	0,066	0,28	1,05	0,70	2,2	0,50	0,01	0,20	1,2506	2,8118
11	0,070	0,34	1,30	0,80	2,2	0,55	0,06	0,45	1,2679	2,8106

Выводы.

Изложенные выше результаты позволяют утверждать, что выбранные для водорода значения Ru_n^o и tga_n [13] и их использование в физико–химической модели расплавов с ОЦК – подобной структурой позволяют на численном уровне анализировать влияния межатомного взаимодействия на растворимость водорода в металлических расплавах и оценить его влияние на механические свойства сталей и сплавов.

1. *Ткачев В.И., Холодный В.И., Левина Н.И.* Работоспособность сталей и сплавов в среде водорода. –Львов: Изд.ФМИ, 1999. –255 с.
2. Водород в металлах. Под ред. *Алефельда Г. и Фелькля Н.* Перевод с немецкого.–М.: Мир, 1981. –Т.1. –475 с.–Т.2.–430 с.
3. *Морозов А.Н.* Водород и азот в стали. –М.: Metallургия, 1968. –284 с.
4. *Гельд П.В., Рябов Р.А.,* Водород в металлах и сплавах. –М.: Metallургия, 1974. –272 с.
5. *Шаповалов В.И.* Влияние водорода на структуру и свойства железуглеродистых расплавов. –М.: Metallургия. –1982. –230 с.
6. *Кубашевский С.Б., Олжок С.Б.* Metallургическая термoхимия. –М.: Metallургия, –391 с.

7. *Алексеев В.И., Боголюбовский С.Д., Ушаков И.С., Шварцман Л.А.* Активность углерода в низколегированных сталях и склонность их к водородной коррозии. //Изв. АН СССР Металлы. –1971. –№1. –С.134–141.
8. *Алексеев В.И.* Термодинамика реакций взаимодействия водорода с углеродом сталей и стойкость против водородной коррозии. //В кн. Проблемы металлофизики и физики металлов. –М.: Металлургия, 1980. –№6. –С.85–100.
9. *Шейндлин Б.Е.* Влияние водорода печной атмосферы на механические свойства сталей. //Металловедение и термическая обработка металлов. –1968. – №11. –С.36–38.
10. *Ткачов В.І., Іваськевич Л.М., Витвицький В.І.* Методичні аспекти визначення водневої тривкості сталей. //Фізично–хімічна механіка матеріалів. –2002. – №4. –С.17–25.
11. *Ткачов В.І., Іваськевич Л.М., Гаврилюк В.Г., Криль Я.А.* Воднева тривкість сталей, легованих азотом. . //Фізично–хімічна механіка матеріалів. –2003. – №1. –С.103–106.
12. *Походня И.К.* Проблема сварки высокопрочных низколегированных сталей . //Сучасне матеріалознавство ХХІ–сторіччя. –К.: Наукова думка, 1988. –С.31–69.
13. *Кукса О.В., Приходько Э.* Влияние межатомного взаимодействия в интерметаллидах на их сорбционную способность по отношению к водороду. // Доповіді НАНУ. –2000. –№ 7. –С.96–100.

Статья рекомендована к печати д.т.н., проф. Тогобицкой Д.Н.