

Овчинников Илья Игоревич

Ovchinnikov Ilya Igorevich

Саратовский государственный технический

университет имени Гагарина Ю.А.

410054, Саратов, ул Политехническая, 77

Доцент/docent

05.23.17 Строительная механика

E-Mail: bridgeart@mail.ru

Овчинников Игорь Георгиевич

Ovchinnikov Igor Georgievich

Пермский национальный исследовательский

политехнический университет

Профессор/professor

E-Mail: bridgesar@mail.ru

Влияние водородосодержащей среды при высоких температурах и давлениях на поведение металлов и конструкций из них

Effect of hydrogen-containing environment at high temperature and pressure on the behavior of metals and structures

Аннотация: Представлен уникальный обзор экспериментальных данных по влиянию водорода высоких параметров на поведение сталей. Показано, что водородная коррозия приводит к появлению значительной неоднородности кратковременных и длительных механических характеристик. Приведенные экспериментальные данные могут использоваться для построения, идентификации и верификации моделей деформирования материалов и конструкций в условиях водородной коррозии.

The Abstract: We present a unique overview of the experimental data on the effect of hydrogen of high parameters on the behavior of steels. It is shown that the hydrogen corrosion leads to considerable heterogeneity of short-term and long-term mechanical properties. The experimental data can be used for the construction, identification and verification of models of deformation of materials and structures under hydrogen attack.

Ключевые слова: Водород, неоднородность, деградация, длительная прочность, ползучесть, долговечность, водородная коррозия.

Keywords: Hydrogen, heterogeneity, degradation, long-term strength, creep, durability, hydrogen attack.

Введение

Водородная коррозия протекает в условиях высоких температур и давления водорода или, как нередко говорят, при действии водорода высоких параметров. В этих условиях напряженно-деформированное состояние и долговечность конструктивных элементов зависят от различных взаимосвязанных факторов, изучением которых занимаются различные разделы механики: теория теплопроводности, термоупругости, пластичности, ползучести, механики

накопления повреждений и разрушения. Но, так как эти факторы являются внешними воздействиями по отношению к конструкциям, а механика деформируемого твердого тела занимается не только определением сопротивления материалов и элементов конструкций внешним воздействиям, но и определением и анализом самих внешних воздействий на материалы и конструкции, то моделирование этих факторов - внешних воздействий автоматически является задачей механики конструкций, взаимодействующих с агрессивными средами.

Для построения моделей деформирования конструкций, взаимодействующих с водородом высоких параметров, необходимо собрать, систематизировать и проанализировать экспериментальные данные по влиянию водорода на механические характеристики материалов, в частности сталей. Следует заметить, что вышеуказанная экспериментальная информация разбросана по большому количеству публикаций, и нередко получена не прочнистами, а химиками при изучении процессов коррозии напряженных металлов, и потому ее получение не всегда являлось простой задачей.

1. Влияние водорода на стальные конструкции

Известно, что элементы многих конструкций на предприятиях химической, газовой, нефтеперерабатывающей, энергетической промышленности (аппараты, трубопроводы, измерительные приборы) в процессе эксплуатации контактируют с рабочими средами и под их влиянием подвергаются коррозионной деструкции. Воздействие агрессивных рабочих сред на конструктивные элементы отличается значительным разнообразием:

- «съедание» материала при эрозионном износе, приводящее к увеличению напряжений в конструктивном элементе;
- разрушение поверхности контакта при различных видах сплошной коррозии;
- отложение продуктов коррозии на стенках трубопроводов, вызывающее торможение технологических процессов, повышение давления в системе и локальные перегревы стенок элементов;
- наиболее опасна газовая коррозия, приводящая к межкристаллитному растрескиванию и расслоению металла, а также к структурным превращениям в материале конструктивных элементов, то есть к химической газовой коррозии.

Одним из распространенных случаев химической газовой коррозии является коррозия под воздействием водородосодержащих сред.

Проблема учета влияния водорода и водородосодержащих сред на механические свойства конструкционных материалов является актуальной научно-технической проблемой, так как в последнее время водород довольно активно внедряется в различные отрасли промышленности и как технологический реагент, и как экологически чистое топливо, особенно в связи с резким повышением цен на обычные виды топлива. Кроме традиционного использования водорода в химической и нефтеперерабатывающей промышленности (каталитический риформинг, гидрокрекинг, деалкирование парафина и получение бензола из толуола, получение водорода расщеплением метана, гидроочистка и т.д.) использование водорода приобретает более широкое значение в связи с исследованием низкотемпературной плазмы, освоением космоса. Водород является одним из самых перспективных источников сырья при создании новых видов топлива, способных решить обострившуюся проблему экологического кризиса, поскольку в качестве выхлопа он дает обычную воду.

Однако использование водорода имеет свои, и довольно существенные, проблемы. Это связано с уникальными свойствами водорода, который может проникать в любую конструкцию, для него никакой материал не является преградой. Водород растворяется практически во

всех металлах, вызывая изменение физических, механических и других свойств. Вредное влияние водорода особенно усиливается при повышенных давлениях и температурах, когда он вызывает химические превращения в материале. Формы проявления водородного воздействия на металлы отличаются значительным многообразием. Водородное воздействие может проявляться в форме водородной коррозии, водородной болезни, флокенов, подповерхностных пузырей, поверхностных трещин, первичной и вторичной пористости, снижении прочности и пластичности, замедленного разрушения, ускоренного роста статических и усталостных трещин, "рыбьей чешуи", "рыбьего глаза" [79].

Различные вопросы взаимодействия водорода с металлами и сплавами изучаются с начала прошлого века. Среди огромного числа работ имеется много ценных и фундаментальных монографий, обзоров и статей, освещающих отдельные аспекты этой проблемы. Достаточно подробные обзоры этих исследований имеются в работах Ю.И. Арчакова [1,2,3], М.Б. Асвияна [4,5], Б.А. Колачева [6], Н.Н. Колгатина [7], Н.П. Черных [8]. А.Б. Шрейдера с соавторами [9] и других.

Особая опасность водородного воздействия заключается в том, что этот процесс протекает внутри металла, не проявляется никакими внешними признаками и трудно поддается контролю. Повреждения носят бездеформационный характер, разрушения происходят неожиданно, что является предпосылкой создания аварийных ситуаций, приносящих значительный материальный ущерб. В литературе описаны многочисленные случаи разрушения различных элементов конструкций оборудования, вступающих в контакт с водородосодержащими средами. Такие случаи возникают в практике работы нефтеперерабатывающих и химических заводов. Примеры многочисленных аварий на промышленных ТЭС, когда водород проявляет себя как продукт реакции водяного пара с металлом парогенерирующих труб котлов, приведены в [10,11]. При всем различии причин, вызывающих появление водородного охрупчивания, разнообразия форм его проявления и объектов, где оно возникает, "в одном мнения специалистов едины - в оценке огромного ущерба, причиняемого указанными повреждениями" [12].

Внедрение водорода в металлы и сплавы может протекать по одному из двух качественно различных механизмов [9]:

1) в результате электрохимических (в основном низкотемпературных) процессов (коррозия, травление, катодная обработка) с участием ионов водорода, которые восстанавливаются и поглощаются сталью. Этот процесс часто называют низкотемпературным водородным охрупчиванием.

2) из водородосодержащей газовой среды при повышенных температурах и давлениях в результате термической диссоциации молекул водорода с образованием атомарного водорода, который абсорбируется сталью и вступает во взаимодействие с карбидами. Этот процесс получил название высокотемпературной водородной коррозии.

2. Низкотемпературное наводороживание

Низкотемпературное водородное охрупчивание наблюдается при температурах, не превышающих 200 °С (от $t = -20$ до $t = +200$ °С), и в этом случае в качестве источника водорода выступает либо сам водород, когда конструктивный элемент представляет собой бак, сосуд, баллон и т.д. (тогда водород просто под давлением проникает в металл), либо водород может появиться как побочный продукт в ряде технологических процессов. Достаточно подробно эти процессы описаны в [13].

Низкотемпературное водородное воздействие отличается тем, что водород по диффузионному механизму проникает в напряженные и ненапряженные элементы конструкций,

причем он интенсивнее проникает в растянутые зоны конструкций и менее интенсивно - в сжатые зоны, накапливается там и после достижения определенной концентрации приводит к изменению механических свойств материала конструкции. При этом степень изменения свойств металлов сильно зависит от содержания водорода. При малом содержании водорода изменения механических свойств практически не наблюдается, после достижения критического уровня происходит интенсивное ухудшение свойств, по достижении предельной концентрации (предельного уровня насыщения), изменение механических свойств затормаживается, несмотря на продолжающееся насыщение материала конструкции.

Особенность работы нагруженных конструкций, подвергающихся низкотемпературному наводороживанию, заключается в том, что изменение механических свойств материала в растянутых зонах происходит более интенсивно, чем в сжатых зонах. Неравномерное изменение свойств вызывает перераспределение поля напряжений, которое в свою очередь влияет на распределение водородного поля. Этот процесс перераспределения напряжений и водородного поля по объему конструкции будет неустановившимся до тех пор, пока либо не стабилизируется состояние конструкции, либо она не разрушится.

В работе [14] рассмотрены хрупкие разрушения паропроводов ТЭС, произошедшие в результате чрезмерного наводороживания и необратимого водородного охрупчивания стали.

Такие разрушения развиваются со стороны внутренней поверхности паропроводов в условиях:

- протекания активных коррозионных (коррозионно-усталостных) процессов (с образованием водорода) при контакте с металлом парового конденсата, обогащенного агрессивными соединениями - продуктами термического разложения в тракте ТЭС содержащихся в теплоносителе органических и минеральных примесей;
- непосредственного воздействия на металл водорода при его высоких концентрациях в паровой фазе; диффузии в металл из рабочей среды углерода (как продукта термоллиза органики) с образованием опасных в отношении трещиностойкости стали синтетических карбидов.

Водородное охрупчивание паропроводов со стороны их наружной поверхности вызывается воздействием на напряженный металл (растянутая зона гйба) коррозионно-активных компонентов, вымываемых из термоизоляционных материалов паропровода при их увлажнении.

Результаты исследований механизма и причин, не связанных с ползучестью стали разрушений металла как гнутых, так и прямых участков трубопроводов перегретого пара ряда ТЭС приведены в работе [15]. Автором сделан вывод, что хрупкие разрушения паропроводов произошли от чрезмерного наводороживания и необратимого водородного охрупчивания стали. Со стороны внутренней поверхности паропровода такие разрушения развиваются в условиях активных коррозионных (коррозионно-усталостных) процессов с образованием водорода при контакте с металлом парового конденсата, обогащенного агрессивными соединениями - продуктами термического разложения в пароводяном тракте содержащихся в теплоносителе органических примесей; непосредственного воздействия на металл водорода при его высоких концентрациях в паре, диффузии в сталь из рабочей среды углерода с образованием опасных синтетических карбидов.

3. Водородная коррозия стальных конструкций

Как уже отмечалось, при низкотемпературном наводороживании водород оказывает физическое воздействие на материал конструкций. В случае же одновременного присутствия

высоких температур и давлений имеет место физико-химическое взаимодействие материала с водородом, приводящее к необратимому изменению первоначальных механических свойств. Такое воздействие связано в основном с разрушением карбидной составляющей. Это физико-химическое явление принято называть в технике водородной коррозией стали [1,2].

Водородная коррозия развивается в углеродистых и малоуглеродистых сталях при длительной выдержке в водороде высокого давления при высоких температурах. В основе механизма водородной коррозии лежит [1] взаимодействие водорода с углеродом с образованием метана. Эта реакция начинается с поверхности, приводя к обезуглероживанию и к образованию микротрещин, которые постепенно распространяются в металле, снижая его прочность и пластичность.

В [16] отмечены следующие общие закономерности водородной коррозии:

1) водородная коррозия в стали начинает развиваться при достаточно высоких давлениях водорода и температурах выше некоторого предела;

2) давление водорода и температура начала водородной коррозии тем выше, чем больше стойкость карбидов стали;

3) водородная коррозия начинает интенсивно развиваться спустя некоторое время после наложения внешнего давления молекулярного водорода: это время называется инкубационным периодом. При контакте водорода высокого давления со сталью в течение инкубационного периода не наблюдается видимых изменений микроструктуры и заметного падения механических свойств. Продолжительность инкубационного периода $t_{инк}$ уменьшается с повышением температуры T и давления P , и в определенном интервале температур может быть описана уравнением [3]:

$$t_{инк} = k \otimes P^{-b} \exp(Q/T)$$

где k , b , Q - константы материала.

4) водородная коррозия сопровождается обезуглероживанием стали, на скорость которой оказывает влияние большое количество факторов: температура, парциальное давление водорода, химический состав стали, напряжение, толщина стенки и другие;

5) с увеличением содержания углерода в стали скорость распространения обезуглероженного слоя уменьшается, а интенсивность растрескивания в стали возрастает.

б) пластическая деформация ускоряет развитие водородной коррозии.

В отличие от низкотемпературного наводороживания проблема высокотемпературного воздействия водорода на стали и сплавы является более узкой и более проработанной в экспериментальном плане. Однако необходимо отметить, что из всего многообразия экспериментальных данных для различных типов сталей не так просто выбрать данные, полностью удовлетворяющие требованиям расчетчика - прочниста. Причина в том, что, во-первых, все эксперименты обладают большим разбросом применяемых методов и программ эксперимента, не всегда описываемых в приводимых публикациях, а во-вторых, зачастую приходится использовать данные по испытаниям в нейтральной среде определенных видов сталей, полученных одним автором, и данные по испытаниям в водороде этих же видов сталей другого автора. При этом обнаруживается недостаточное количество публикаций, в которых описывались бы данные комплексных испытаний в нейтральной среде, после предварительной выдержки образцов в среде водорода и в процессе воздействия водорода (то есть промежуточные между материалом в исходном и полностью обезуглероженном состоянии).

Не останавливаясь на физико-химических процессах водородной коррозии, так как это не является предметом исследований строительной механики, а также принимая во внимание

тот факт, что их подробное описание имеется в уже упомянутых обзорах и публикациях, приведем обзор данных по влиянию водорода при высоких температурах и давлениях на механические свойства сталей.

Влияние водорода существенным образом сказывается на изменении вида диаграммы деформирования углеродистых сталей, что впервые отмечено П.С. Перминовым [17]. Это же явление изучалось Л.А. Гликманом и др. [18]. Установлено, что высокотемпературное наводороживание под давлением приводит к снижению прочностных и пластических свойств стали, происходит охрупчивание образцов с исчезновением площадки текучести.

Изучению влияния водорода на механические свойства сталей и сплавов при кратковременных испытаниях посвящено довольно большое количество публикаций, среди которых необходимо отметить работы Ю.И. Арчакова [1,2,3, 19,20,21], М.Б. Асвияна [22,23,24,25,26,27,28,29,30,31,32,

33,34,35,36,37,38,39] и других авторов [40, 41, 44,42, 43,44] .

В работе [1] приведен обзор литературных данных о разрушении сталей в водороде при температурах выше 220°C, связанном с восстановлением водородом карбидов металлов в структуре. Указаны безопасные по температуре и давлению условия эксплуатации углеродистых и хромомолибденовых сталей в атмосфере водорода, рассмотрен механизм разрушения и меры защиты сталей от водородной коррозии.

Для иллюстрации влияния водорода на кратковременные механические характеристики приведем данные кратковременных испытаний стали 20 после наводороживания, условия которого определяются температурой T , давлением P_{H_2} и временем выдержки образцов в водороде t [1] (таблица 1). Для целей расчета конструктивных элементов несомненный интерес также представляют экспериментальные исследования по влиянию водородной коррозии на характеристики деформативности материала и, в первую очередь, на модуль упругости стали.

Таблица 1

Условия наводороживания			Механические свойства				
P_{H_2} , МПа	T, °C	t, ч	σ_{02} , МПа	σ_B , МПа	δ_s , %	ψ , %	a_H , Дж/см ²
Исходное состояние			280	480	30	65	98
1	2	3	4	5	6	7	8
1.5	400	10000	250	450	33	59	-
	450	5000	250	390	34	71	-
	520	5000	260	410	33	69	-
5,0	260	10000	250	390	13	17	30
	300	5000	240	360	6	9	30
	350	1000	220	410	31	61	-
	350	5000	230	320	8	9	10
	400	1000	220	400	22	38	20
	400	5000	210	260	4	2	7
	450	4000	180	300	15	13	16
	500	1000	170	270	13	11	9
20.0	40	20000	330	510	30	65	96
	300	1000	270	510	29	64	110
	400	20	240	470	27	52	96
	400	120	270	410	17	14	22
	400	275	250	450	16	-	31
	450	20	250	440	18	26	-
	450	120	240	320	11	10	5
	450	275	210	270	1	7	2

Этому вопросу посвящено очень мало работ, среди которых можно отметить [45, 46, 47]. В этих работах показано, что в результате водородного воздействия наблюдается снижение модуля упругости E и других упругих характеристик (модуля сдвига G и коэффициента поперечной деформации ν), объясняемое нарушением сплошности материала. Эксперименты свидетельствуют, что наибольший спад кривых E , G и ν для стали 20 при $P=20$ МПа и $T=500^\circ\text{C}$ наблюдается при относительно небольшом времени выдержки (до 60 часов). Модуль упругости при этом снижается на величину около 20% и при дальнейшем увеличении времени выдержки изменения упругих констант практически не наблюдается [47].

Одной из важнейших характеристик, определяющих надежную и долговечную работу оборудования и трубопроводов в различных отраслях промышленности, является длительная прочность материала. Испытаниям на длительную коррозионную прочность различных конструкционных сталей при воздействии водорода посвящено довольно много работ, в том числе и диссертационных. При этом можно выделить два несколько отличающихся подхода к проведению испытаний: первый - испытания цилиндрических образцов при всестороннем

давлении водорода, второй - испытания трубчатых образцов под внутренним (односторонним) давлением водорода.

В связи с этим мы считаем необходимым отметить следующее. Как известно, механические испытания проводятся на одномерных образцах, то есть моделирующих одноосное напряженное состояние, а затем, введением соответствующих гипотез, делается переход по той или иной модели на сложное напряженное состояние. При воздействии водорода на цилиндрические образцы при всестороннем давлении происходит обезуглероживание (полное или частичное) по всему сечению образцов. Материал образцов остается однородным по сечению и при испытании в условиях водородной коррозии также моделируется одноосное напряженное состояние, что позволяет по данным эксперимента построить модель сложного напряженного состояния.

При использовании второй методики уже при испытании труб моделируется сложное напряженное состояние, но при этом одностороннее воздействие водорода приводит к появлению неоднородности свойств материала по сечению образца (по толщине его стенки). В силу этого, нередко используемые в этом втором случае формулы сопротивления материалов для определения напряжений совершенно неприемлемы для случая работы при воздействии водорода. Следовательно, для идентификации моделей деформирования конструкций, подвергающихся водородной коррозии при высокой температуре и давлении водорода более корректным будет использование экспериментальных данных, полученных по первой методике. Данные же, полученные по второй методике, могут оказаться очень ценными при корректировке и проверке работоспособности построенных моделей.

Можно также отметить, что получение экспериментальных данных, позволяющих оценить влияние водорода различных параметров (состава, P и T) на образцы, выполненные из конструктивных сталей и сплавов, имеет важное значение прежде всего для построения теорий и методик расчета реальных аппаратов, элементов оборудования, трубопроводов, эксплуатирующихся в подобных условиях. При этом имеет место разница в подходах к разработке методик самих испытаний, и, прежде всего, это относится к форме образцов.

Как уже отмечалось, первая методика предусматривает такие условия испытаний, которые моделируют одномерное напряженное состояние, и, варьируя уровнями напряжений, параметрами водорода, можно построить математическую модель явления для одноосно напряженных элементов с переходом к сплошному напряженному состоянию с помощью аппарата механики сплошной среды. К таким методикам испытаний относятся испытания цилиндрических образцов (типа гагаринских) при всестороннем давлении водорода и одноосном растяжении.

Вторая методика испытаний предусматривает наличие образцов, своей формой и условиями загрузки имитирующих работу реальных конструкций. По сути дела, в этом случае проводится макроэксперимент, в котором образец находится в условиях сложного напряженного состояния. Построение математической модели расчета реальных конструкций может быть основано на использовании теории подобия и ограничено достаточно узким классом конструкций. К таким испытаниям можно отнести, например, испытания трубчатых образцов под односторонним давлением водорода.

В имеющейся литературе каждый автор отстаивает правильность своей методики, отличающейся от методик других авторов как в частностях, так и в глобальном, но нас прежде всего будет интересовать не обсуждение правильности или неправильности того или иного подхода, а наличие самих экспериментальных данных с описанием условий проведения эксперимента, чтобы специалист - расчетчик мог воспользоваться ими, привязав к любой подходящей ему теории. Такие экспериментальные данные имеют большое значение, поскольку во-

дород может действовать длительное время и при эксплуатации действующих аппаратов очень жестко стоит вопрос о ресурсе их работы, а эксперименты на получение механических свойств материалов при кратковременных испытаниях в условиях воздействия водорода не могут ответить на вопрос о ресурсе. Поэтому такое важное практическое значение имеют испытания на длительную прочность и ползучесть.

Опытов по изучению ползучести металлов в среде водорода поставлено значительно меньше, чем опытов по изучению длительной прочности. Возможно, это связано с большей трудоемкостью проведения экспериментов. Рассмотрим результаты, описанные в [48, 49]. В статье [48] представлены кривые ползучести (рисунок 1) стали 30ХМА при температуре 550°C в нейтральной среде (1) и после выдержки в водороде (2) под давлением 60 МПа и при температуре 550°C в течение 46 ч, а также кривые ползучести стали 20 при 500°C в нейтральной среде и после выдержки в водороде. В таблице 2 представлены некоторые данные по этим экспериментам.

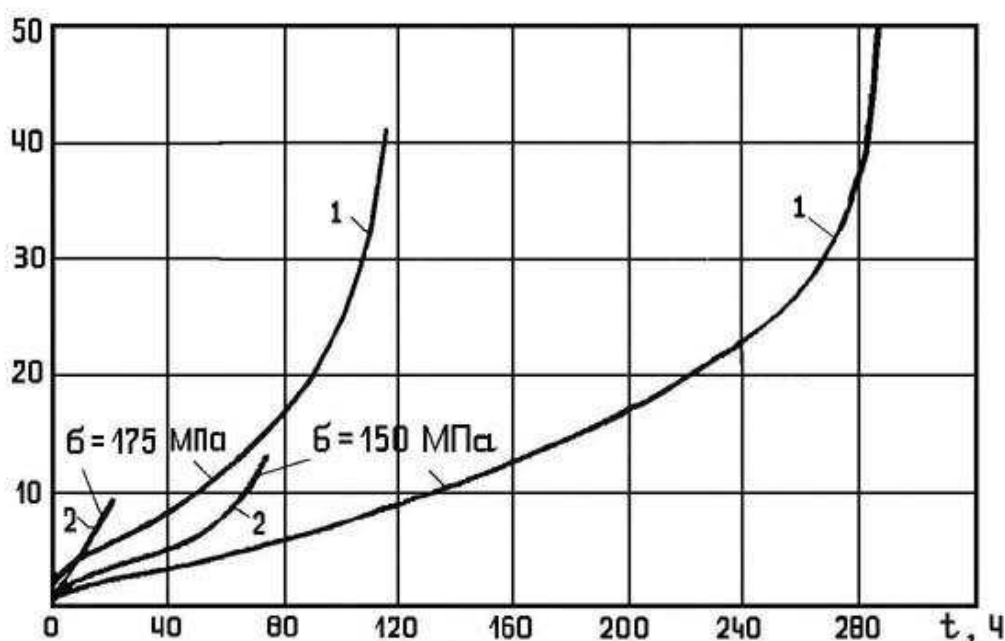


Рис. 1.

Анализ кривых, изображенных на рисунке 1 показывает, что воздействие водорода приводит к увеличению скорости ползучести, но к уменьшению величины предельной деформации. Соответствующие этим кривым ползучести кривые длительной прочности представлены на рис. 2 [43].

Как видно, влияние водорода при высоких температурах и давлениях приводит к значительному сокращению времени жизни образцов при длительном действии напряжений, величина которых меньше σ_B .

Экспериментальные данные по ползучести и длительной прочности образцов, подвергающихся всестороннему давлению водорода, представлены также в работах [21,28,31,38, 14, 50].

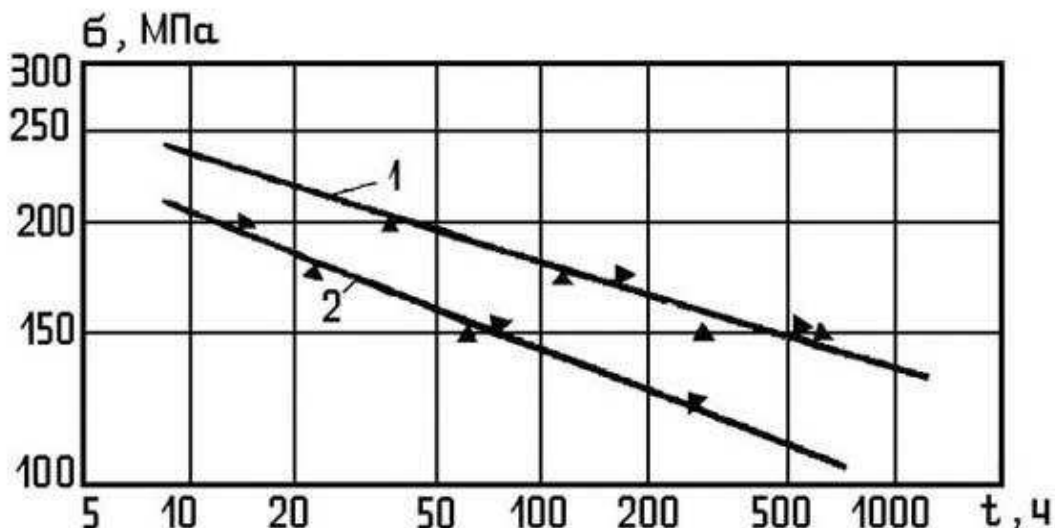


Рис. 2.

Таблица 2

Сталь	Среда	Температура °С	Давление, Мпа	Время выдержки, ч	Напряжение, МПа	Время до разрушения, ч	ε, %	ψ, %
1	2	3	4	5	6	7	8	9
30 ХМА	Нейтр.	550	-	-	175	116	1	84
	Нейтр.	550	-	-	150	285	54	76
	Водор.	550	60	46	175	21	9	0,2
	Водор.	550	60	46	150	72	3	13
ХА								
Ст.20	Водор.	500	30	516	90	24	2	4
	Нейтр.	500	30	-	90	4050	56	58
	Водор.	500	30	73	100	6	5	1
	Нейтр.	500	60	100	100	1463	66	72

Методика испытания, принятая Н.П. Черных [43] состояла в том, что гагаринские образцы, изготовленные из стенок труб, принятых для исследования диаметром 5 мм (6 мм) и расчетной длиной 25 мм (30 мм) закладывались в среднюю часть испытуемого трубчатого образца в зону температуры 200° - 600° и выдерживались различное время под давлением водорода 300-600 ат. Затем образцы вынимались, вылеживались 200-300 часов при 20° для удаления водорода, затем часть образцов подвергалась испытанию на растяжение при 20° и 550°, остальные образцы испытывались на длительную прочность. Для анализа влияния тепловой выдержки на длительную прочность аналогичные образцы выдерживались в таких же условиях под давлением азота или просто в печи и испытывались.

4. Неоднородность влияния водорода на механические свойства материалов

Экспериментально установлено, что при одностороннем давлении водорода изменение механических свойств происходит неоднородно по объему образцов. Это хорошо иллюстрируется рисунком 3 [1], где приведены эпюры распределения концентрации углерода C , временного сопротивления разрыву σ_B , относительного удлинения δ относительного сужения ψ и ударной вязкости a_H по толщине стенки реактора из углеродистой стали после эксплуатации его при 450°C при одностороннем давлении водорода 10 МПа.

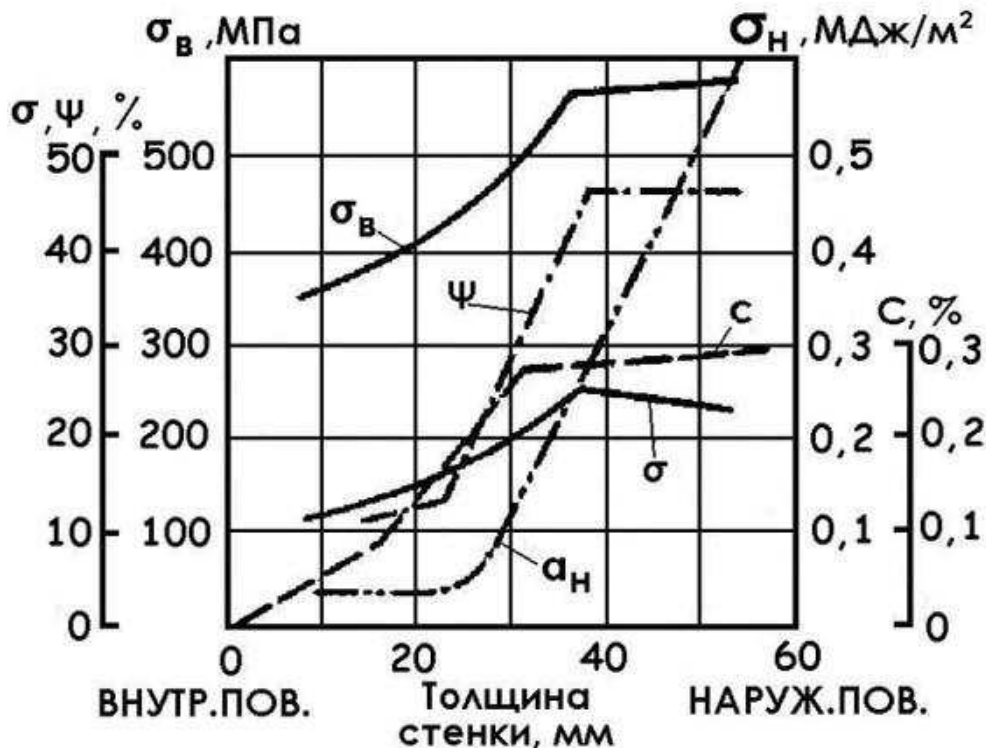


Рис. 3.

На этих эпюрах можно выделить три слоя по толщине стенки:

- внутренний слой, где произошло практически полное обезуглероживание и снижение свойств материала до некоторого предела;
- наружный слой, в котором не произошло структурных изменений и сохранились механические свойства, соответствующие исходной стали;

промежуточный (переходный) слой, в котором обезуглероживание произошло частично, и свойства материала изменились не полностью.

Испытания трубчатых образцов на ползучесть и длительную прочность при одностороннем (внутреннем) давлении водорода показали, что в этих условиях водород приводит к значительному сокращению их времени жизни и предельной деформации при разрушении. Это отражено в работах [21,22, 29,34,35,36,39,40, 51,52,53, 54, 43, 44,48,50].

Влияние водорода на длительную прочность материала (вернее сказать, конструкции) при одностороннем воздействии среды обычно изучается на трубчатых образцах, нагруженных внутренним давлением водорода, либо на образцах в виде заземленной круглой пластинки, на которую водород действует с одной (нагруженной или незагруженной) стороны. В

этих случаях моделируется сложное напряженное состояние и можно изучать качественно новые эффекты, возникающие при испытаниях. Дополнительно при этом можно изучать влияние технологии обработки образцов (прокатки,ковки, сверления), состояния поверхности образцов на их длительную прочность в условиях воздействия водорода.

Методика испытания трубчатых образцов состоит в следующем [51]: испытываемый образец (внутренний диаметр 10-20 мм, длина рабочей части 100 мм) помещается в печь, где происходит его нагревание до температуры 350-600° С. Образец загружается внутренним давлением технического водорода или азота, которое на всем протяжении опыта поддерживается постоянным (давление водорода снижается из-за диффузии через стенки образца). Для исследования влияния водорода на металл во внутреннюю полость трубчатого образца закладываются цилиндрические образцы - свидетели диаметром 8 мм и длиной 20 мм, которые, как и металл трубчатых образцов после испытания подвергаются микроструктурному анализу. В результате испытания определяется время до разрушения образца и деформация, вычисляемая по формуле:

$$d = ((D_k - D_u) / D_u) \otimes 100\% ,$$

где D_u - исходный наружный диаметр трубчатого образца, D_k - наружный диаметр трубы в месте разрыва.

Влияние водорода на длительную прочность трубчатых образцов из технического железа при температуре 450° С показано в таблице 3. Здесь и далее $b = D_{нар} / D_{вн}$ - отношение наружного диаметра трубы к внутреннему в исходном состоянии.

Как видно из таблицы 3, наблюдается резкое снижение длительной прочности образцов, находящихся под внутренним давлением водорода. При этом имеет место хрупкое разрушение с резко выраженным межкристаллитным характером. Разрушение образцов под давлением азота сопровождается заметной пластической деформацией и имеет внутрикристаллитный характер.

Результаты испытаний на длительную прочность трубчатых образцов из стали 20 при различных температурах приведены в табл. 4. Исследования показывают, что водород значительно снижает длительную прочность стали 20, особенно в интервале температур 400-450° С.

Результаты испытаний на длительную прочность трубчатых образцов из стали 30ХМА при различных температурах приведены в таблице 5.

Таблица 3

Среда	Внутренний диаметр, $D_{вн}$, мм	$D_{нар} / D_{вн}$, В	Давление P , кг/см ²	Время до разрушения t , ч	Деформация d , %
Азот	9.55	1.29	467	60	5.0
	9.09	1.39	498	494	4.7
	10.96	1.88	397	696	8.0
	8.99	1.31	320	2911	1.5
	11.00	1.45	331	2835	2.2
Водород	11.07	1.42	220	57	1.2
	9.07	1.38	190	59	1.1
	11.06	1.42	192	69	3.7
	11.04	1.39	138	233	1.2
	9.03	1.38	103	523	1.6

Как показывают эксперименты, при всех исследованных температурах наблюдается заметное снижение длительной прочности под воздействием водорода.

Испытывались также трубчатые образцы из кремнехромомолибденованадиевой стали НМ1, среднелегированной стали ХЗВМФ, хромистых сталей Х6ВМФБ и Х12ВМФ, аустенитной хромомарганцовистой стали 1Г18Х8Т.

Результаты испытаний на длительную прочность трубчатых образцов из этих сталей при температуре 600° С (550° С для стали ХЗВМФ) приведены в таблице 6.

Результаты испытаний показали, что для стали НМ1 наблюдается меньшее, чем для технического железа, стали 20 и 30ХМА, но все же заметное влияние водорода на снижение длительной прочности.

Для испытаний на длительный разрыв в азоте и водороде при 550° С образцы из стали ХЗВМФ изготавливались из труб путем внутренней расточки на глубину до 2 мм и обточки снаружи. И для этой стали очевидно снижение длительной прочности под влиянием водорода.

Таблица 4

Температура испытания T, °С	Среда	Внутренний диаметр D _{вн} , мм	D _{нар} /D _{вн}	Давление P, кг/см ²	Время до разруше- ния, t, ч	Деформа- ция, d, %
350	Азот	16.60	1.19	662	50	10.0
		15.67	1.18	545	1032	12.0
		15.15	1.24	660	1183	24.4
	Водо- род	16.63	1.22	472	164	9.0
		16.63	1.21	365	760	3.0
	400	Водо- род	10.86	1.43	445	67
10.74			1.48	395	189	3.1
10.84			1.43	297	350	2.0
450	Азот	15.29	1.23	390	67	27.2
		15.29	1.24	365	108	24.0
		15.22	1.23	308	1015	40.7
	Водо- род	10.83	1.44	450	6	1.8
		10.78	1.45	342	27	3.7
		10.80	1.45	248	121	1.7
		10.90	1.47	239	101	2.8
		10.70	1.48	198	486	1.8
500	Азот	11.00	1.34	419	50	13.6
		11.00	1.42	447	108	14.0
		11.00	1.42	406	303	15.0
		11.00	1.42	386	279	35.2
		11.00	1.42	369	515	12.0
	Водо- род	10.81	1.50	500	1.4	3.5
		11.10	1.41	410	2	3.1
		11.00	1.42	364	3	3.1
		11.00	1.42	302	6	3.1
		11.00	1.43	276	14	3.5
		11.20	1.45	211	89	3.1
		10.84	1.45	193	82	1.4
		11.00	1.29	126	119	1.3
		10.40	1.50	143	793	1.8

Таблица 5

Температура испытания T, °C	Среда	Внутренний диаметр D _{вн} , мм	b	Давле-ние P, кг/см ²	Время до разруше- ния t, ч	Деформа- ция d, %
500	Азот	18.07	1.12	332	337	7.9
		18.41	1.18	405	3209	10.6
	Водо- род	14.88	1.21	460	143	2.6
		15.44	1.20	374	223	1.5
		14.08	1.22	334	795	2.2
		15.28	1.17	247	1993	2.1
16.19	1.21	236	3197	2.6		
550	Азот	17.07	1.11	380	4	4.3
		17.02	1.23	440	77	22.4
		18.25	1.16	282	484	10.3
		11.41	1.37	448	1555	22.2
		18.09	1.18	189	723	4.5
	Водо- род	11.48	1.36	401	46	3.1
		11.03	1.31	285	280	3.9
		11.39	1.40	290	1032	3.5
		11.41	1.38	186	2545	3.5
600	Азот	15.17	1.22	289	24	11.0
		15.16	1.22	215	108	21.0
		16.98	1.22	168	858	25.0
	Водо- род	18.00	1.20	310	2.75	6.0
		17.10	1.18	174	87	5.0
		16.85	1.21	198	46	2.0
		18.16	1.15	132	123	6.0
		11.00	1.29	141	1012	11.0
		11.12	1.27	103	2063	9.8

Для хромистой стали Х6ВМФБ наблюдается также влияние водорода на снижение длительной прочности. В значительно меньшей степени это влияние наблюдается для стали Х12ВМФ. Сталь 1Г18Х8Т в исследованном интервале давлений оказалась достаточно стойкой в водороде: наблюдается незначительное снижение длительной прочности в водороде по сравнению с длительной прочностью в азоте

Более полно исследовано влияние водорода на длительную прочность трубчатых образцов из стали 30ХМА: результаты исследований представлены в таблице 7. Образцы изготавливались из стенки трубы внутренним диаметром 10 мм и 20 мм. Длительная прочность тонкостенных и толстостенных труб под давлением водорода 300 ат одинакова. Видно также, что длительная прочность под давлением водорода 300 ат ниже, чем под давлением азота, но выше, чем под давлением водорода 600 ат. При увеличении продолжительности испытания эта разница становится все больше. Инкубационный период, в течение которого не наблюдается снижение длительной прочности под давлением водорода по сравнению с воздействием азота, составляет около 2 часов.

Характер разрыва образцов под давлением водорода хрупкий, на внутренней поверхности в зоне разрыва имеется большое количество хрупких продольных трещин. Под давлением азота образцы разрушаются вязко.

Таблица 6

Сталь, Темпера- тура тура ис- пыт., Т°,С	Среда	Внутренний диаметр D _{вн} , мм	b	Давле- ние P, кг/см ²	Время до разрушения t, ч	Дефор- мация d, %
НМ1, 600° С	Азот	18.54	1.14	169	109	8.6
		10.80	1.29	281	338	7.6
	Водо- род	10.80	1.30	354	21	5.4
		10.80	1.23	242	52	7.2
		10.05	1.26	250	62	3.7
		10.00	1.23	235	21	4.6
		19.04	1.13	115	108	-
		10.00	1.32	231	155	1.4
10.70	1.28	186	651	0.4		
18.70	1.16	111	1081	2.0		
ХЗВМФ, 550° С	Азот	15.07	1.20	650	283	0.6
		14.9	1.24	546	3116	1.7
		15.01	1.25	450	> 11200	
	Водо- род	14.98	1.20	493	172	6.6
		15.04	1.21	379	669	1.4
		14.99	1.20	341	971	-
15.69	1.15	221	3253	-		
Х6ВМФБ, 600° С	Азот	15.11	1.22	356	285	6.2
		15.22	1.24	305	998	7.2
		15.27	1.22	249	2999	3.7
	Водо- род	15.12	1.23	308	271	10.5
		15.17	1.21	280	326	6.8
		15.10	1.24	235	1873	4.1
15.15	1.22	172	2228	8.4		
Х12ВМФ, 600° С	Азот	15.67	1.20	411	219	5.0
		15.73	1.19	362	305	3.7
		15.20	1.14	254	2120	3.3
	Водо- род	15.16	1.18	339	577	4.2
		15.53	1.22	398	718	4.0
		15.54	1.20	338	1341	6.2
15.57	1.12	208	955	2.2		
15.26	1.18	268	5277	4.1		
1Г18Х8Т, 600° С	Азот	15.19	1.19	356	68	8.7
		15.31	1.17	289	426	2.2
		15.05	1.18	263	460	3.3
		15.05	1.20	263	1521	6.0
		15.08	1.19	228	2766	1.3
	Водо- род	14.85	1.21	294	187	1.0
		15.0	1.20	263	1382	1.5
		15.32	1.17	200	4117	2.5
		15.05	1.17	192	3457	1.1
		15.05	1.20	188	3908	1.1

При $P_{H_2} = 600$ ат, $T = 550^\circ$ С и времени испытания до 10 часов на внутренней поверхности образцов появляются радиальные микротрещины, при увеличении времени испытания трещины появляются по всему сечению стенки трубы.

Под воздействием водорода наблюдается обезуглероживание на внутренней поверхности образцов. Содержание углерода в процентах по слоям, считая с внутренней поверхности через 0.5 мм для некоторых образцов, приведено в таблице 8.

Таблица 7

№ образ-ца	Толщина стенки h, мм	b	Среда	Давление P, ат	Температура T, °С	Время до разруше- ния t, ч	Деформа- ция d, %
1	2	3	4	5	6	7	8
1	2.95	1.30	Водо- род	600	550	4	1.4
2	2.81	1.30				3.5	1.3
3	3.50	1.37				3	-
4	4.20	1.42				10	1.6
5	4.93	1.52				10	-
6	7.10	1.71				14	-
7	6.88	1.73				24	0.7
8	2.75	1.27	Азот	600	550	20	7.7
9	3.07	1.30				23	8.5
10	4.08	1.40				985	12
11	2.90	1.30	Водо- род	600	500	16	-
12	3.86	1.39				39	-
13	7.00	1.71				126	-
14	1.32	1.14	Водо- род	300	550	8	-
15	0.69	1.14				4	-
16	2.90	1.30				101	2.0
17	1.52	1.30				92	-
18	3.59	1.71				509	-
19	3.59	1.71				> 630	-
20	6.73	1.71				625	1.3
21	3.50	1.71				894	1.4

Для исследования влияния геометрических размеров образцов на длительную прочность были испытаны под влиянием водорода трубчатые ступенчатые образцы, изготовленные из стенки трубы из стали 30 ХМА в исходном состоянии (в состоянии поставки) и отожженном состоянии при температуре 550° С.

Таблица 8

№ образ-ца	Слой					
	1	2	3	4	5	наружн.
4	0.27	0.29	0.29	0.29	0.33	0.31
5	0.13	0.20	0.27	0.29	0.29	0.28
6	0.15	0.27	0.28	0.29	-	0.27
7	0.05	0.12	0.18	0.26	0.26	0.28
13	0.10	0.15	0.18	0.26	0.27	0.30
16	0.175	0.26	0.28	0.30	0.30	0.30
20	0.04	0.04	0.04	0.05	0.11	0.30
21	0.03	0.09	0.24	0.30	-	0.31

После испытания проводилось определение глубины обезуглероживания металлографическим способом и путем послойного анализа металла на углерод через 0.5 мм, считая с внутренней поверхности. Результаты исследования приведены в таблице 9.

Таблица 9

Термо-обработ-ка	Толщи-на стенки	Давле-ние Р, ат	Время до раз-рушения	Содержание углерода						
				1	2	3	4	5	6	Наруж.
Отжиг	3,50	600	9,50	0,14	0,20	0,27	0,29	-	-	0,31
	6,70		-	0,05	0,06	0,07	0,15	0,22	0,28	0,3
Отжиг	3,50	600	-	0,14	0,18	0,30	0,3	0,31	-	0,32
	6,70		10,0	-	-	-	-	-	-	-
Сост. пост	3,50	600	-	0,08	0,12	0,25	0,29	0,29	-	0,29
	6,70		30,0	0,05	0,06	0,09	0,18	0,25	0,27	0,27
Сост. пост	3,50	600	25,0	0,16	0,25	0,29	0,31	0,31	-	0,31
	6,70		-	0,09	0,11	0,14	0,18	0,26	0,29	0,32
Отжиг	3,50	600	17,0	0,14	0,26	0,3	0,3	0,3	-	0,3
	6,70		-	0,05	0,09	0,11	0,18	0,28	0,28	0,31
Сост. пост	3,50	600	-	-	-	-	-	-	-	-
	6,70		26,0	-	-	-	-	-	-	-
Сост. пост	3,50	600	-	-	-	-	-	-	-	-
	6,70		24,0	-	-	-	-	-	-	-
Сост. пост	3,50	300	-	0,05	0,05	0,09	0,24	0,3	-	0,31
	6,70		625	0,04	0,04	0,04	0,05	0,11	0,2	0,3
Сост. пост	3,50	300	894,	0,03	0,09	0,24	0,3	0,3	-	0,32
	6,70		-	0,01	0,01	0,04	0,12	0,25	0,28	0,32
Отжиг	3,50	300	-	0,06	0,06	0,11	0,25	0,28	-	0,3
	6,70		300,	0,08	0,08	0,08	0,08	0,13	0,19	0,31
Отжиг	3,50	300	283,	0,09	0,09	0,09	0,19	0,29	-	0,32
	6,70		-	0,08	0,08	0,08	0,09	0,14	0,2	0,32

Из таблицы видно, что разрыв при равных условиях (давление, напряжение, термообработка) происходит и на тонкой, и на толстой стенке за одинаковое время. Глубина обезуг-

лероживания в толстой стенке больше, чем в тонкой, но в процентном отношении глубины обезуглероживания в толстой и тонкой стенках примерно равны.

Для исследования влияния водорода на нелегированную сталь были испытаны образцы из углеродистой стали 20. Результаты испытания трубчатых образцов на длительную прочность под давлением водорода и азота при температуре 500° С приведены в таблице 10.

Разрыв образцов под давлением водорода происходит хрупко, на внутренней поверхности в зоне разрыва имеется большое количество хрупких продольных трещин. Под давлением азота образцы разрываются вязко.

В образцах, испытанных под давлением водорода, с внутренней поверхности наблюдается обезуглероживание, в местах деформации обнаружены микротрещины, идущие по границам зерен в радиальном направлении. Переход от обезуглероженного слоя к необезуглероженному постепенный.

Исследование влияния напряжений в стенке трубы на обезуглероживание было проведено на трубах овального сечения, полученного деформацией трубы при 920° С. Наружные размеры овальной трубы 38/29. Разрыв произошел в плоскости большой оси овала. Результаты испытания также приведены в таблице 10.

Таблица 10

№ образца	Толщина стенки h, мм	b	Среда	Давление P, ат	Температура T, °С	Время до разрушения t, ч	Деформация d, %
1	1,85	1,19	Водород	300	500	0,5	5,2
2	2,97	1,3		- " -	- " -	5	3,7
3	3,86	1,37		- " -	- " -	6	3
4	4,03	1,42		- " -	- " -	5	3,2
5	6,84	1,7		- " -	- " -	32	2
6	7,54	1,81		- " -	- " -	93	1,3
7	7,39	1,81		- " -	- " -	80	1,3
8	7,37	1,81		- " -	- " -	99	1,7
9	7,65	1,82		600	- " -	5	1,5
10	1,84	1,19		150	- " -	15	3,1
11	2,71	1,3		- " -	- " -	30	4,1
12	2,77	1,3	Азот	600	500	2	-
13	3,88	1,42		600	- " -	319	17
14	2,57	1,3		300	- " -	240	19
15	7,55	1,81		600	- " -	1010	28
Трубы с овальным сечением							
16	9	38/29	Водород	600	500	2	-
17	9			600		2	-
18	9	38/29	Азот	600	500	> 560	-
19	9			600		373	-
20	9	38/29	Водород	600	450	4	-
21	9	38/29	Азот	600	450	>1343	-

Наибольшая глубина обезуглероживания обнаружена в зоне наибольших тангенциальных растягивающих напряжений (в плоскости большой оси овала глубина полного обезуглероживания равна 1.54 мм, в плоскости малой оси - 0.8 мм).

Результаты послойного анализа металла на углерод приведены в таблице 11. Показано содержание углерода С, % по слоям, считая с внутренней поверхности через 1 мм.

Все приведенные выше результаты экспериментов взяты из работ Н.П. Черных [43, 48, 49, 50].

Таблица 11

№ образ ца	Слои					
	1	2	3	4	5	наруж.
	через 0,22 мм					
1	0,23	0,23	0,23	0,23	-	0,23
2	-	-	-	-	-	-
	через 0,5 мм					
3	0,04	0,05	0,14	0,22	0,22	0,23
4	0,05	0,06	0,09	0,21	0,24	0,24
	через 1 мм					
5	0,02	0,02	0,03	0,03	0,13	0,21
6	0,03	0,02	0,03	0,03	0,03	0,22
7	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,23
8	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,22
	через 0,5 мм					
9	0,03	0,02	0,02	0,03	0,05	0,2
10	0,11	0,2	0,24	-	-	0,24
11	0,05	0,11	0,24	-	-	0,24

Приведенный обзор некоторых экспериментальных данных показывает, что в процессе водородной коррозии при высоких температурах и давлениях происходит определенное изменение кратковременных и значительное изменение длительных механических характеристик сталей. Однако необходимо отметить, что обычно экспериментальные исследования проводятся в условиях экстремального нагружения (и коррозионного, и силового) конструктивных элементов, так как в реальных условиях эксплуатации водородное охрупчивание происходит довольно медленно, годами.

Также следует отметить, что в реальных условиях эксплуатации большое значение имеет время до начала интенсивного обезуглероживания стали (инкубационный период), ибо оно в основном и определяет сроки службы оборудования. Однако на практике часто возникает вопрос определения фактического времени жизни конструкции или ее остаточного ресурса, когда процесс обезуглероживания уже пошел. И в этом случае не обойтись без расчетных моделей, учитывающих процессы водородной коррозии, происходящие при воздействии водорода высоких параметров (температур и давлений).

5. Водородная коррозия двухслойных конструкций

Для защиты металлов от воздействия водорода высоких параметров обычно используется один из двух способов: футеровка или плакирование стали металлами, имеющими более низкую водородопроницаемость. При использовании металла с более низкой водородопроницаемостью резко снижается концентрация диффундирующего газа в слое основного металла,

а при применении футеровки снижается температура в этом слое и, следовательно, и его взаимодействие с карбидной составляющей стали.

Проблеме защиты металла конструкций от водородного воздействия плакирующими покрытиями посвящено большое количество публикаций, среди которых в первую очередь необходимо отметить работы Ю.М. Арчакова с соавторами [1,2,19,20,21, 55, 56, 57,58], а также исследования других авторов [59].

Рассмотрим основные экспериментально наблюдаемые эффекты, возникающие при воздействии водорода высоких параметров на двухслойные стали.

Сравнивая приведенные в [1] постоянные водородопроницаемости для различных металлов, можно расположить их в ряд по возрастанию водородопроницаемости следующим образом: алюминий, серебро, медь, никель, стали 12Х18Н10Т, 20Х13 и 20. Следовательно, наибольшей эффективности при защите металлов от воздействия водорода можно достичь при изготовлении плакирующих слоев из меди и серебра, обладающих низкой водородопроницаемостью и практически не взаимодействующих с основным металлом -углеродистой сталью, а также из алюминия и других металлов, обладающих тоже низкой водородопроницаемостью, но образующих твердые растворы с железом в широком диапазоне концентраций.

При давлении водорода 10 МПа и температуре 600 °С применение плакирующих слоев из меди и алюминия, толщина которых составляет 10% от общей толщины двухслойного металла, снижает давление водорода на границе соединения их со сталью 20 соответственно до $1,7 \times 10^{-3}$ и 3×10^{-4} МПа [1].

На практике преобладает использование покрытий из нержавеющей сталей 08Х13 и 12Х18Н10Т, широко применяемых в химической и нефтеперерабатывающей промышленности в виде двухслойного проката 20К+08Х13 и Ст3+12Х18Н10Т. Результаты испытаний этих двухслойных сталей с толщиной покрытия, составляющей 10% от общей толщины образца, при 500°С и давлениях водорода до 15 МПа, а также при 400°С и давлениях 30-60 МПа показывают, что обезуглероживания основного металла и изменения его исходных свойств в этих условиях не наблюдается [1], тогда как незащищенная углеродистая сталь в аналогичных условиях подвергается интенсивному обезуглероживанию.

При более жестких условиях испытаний (при температуре 600°С и давлении водорода свыше 10 МПа, а также при 500°С и давлении свыше 15 МПа) плакирование сталями 08Х13 и 12Х18Н10Т не защищает основной металл от водородной коррозии при высоких температурах и давлениях [1].

Исследования двухслойных образцов, подвергшихся водородной коррозии, показывают, что в большинстве случаев происходит отслоение покрытия от основного металла по всей площади контакта. Это можно объяснить скоплением на границах соединения основного и плакирующего металлов большого количества метана, образовавшегося при восстановлении цементита и создающего большое давление. так как его отвод затруднен защитным покрытием. В основном металле наблюдается наличие обезуглероженной зоны, глубина которой зависит от параметров водородосодержащей среды.

Водородостойкость двухслойных сталей можно определить путем испытания их на водородопроницаемость [1,55, 60]. В этом случае со стороны плакирующего слоя подается необходимое давление газа и замеряется поток диффундирующего водорода. Арчаковым Ю.И. отмечается [1], что стационарный поток водорода устанавливается довольно быстро и зависит от условий испытаний. На рис. 4, заимствованом из [1] представлены зависимости водородопроницаемости от времени испытания образцов из биметалла Ст20+08Х18Н10Т при $T = 500$ °С, $P_H = 40$ МПа и отношении плакирующего слоя ($L_1 = 1-3$ мм) к основному ($L_2 = 8-10$ мм) 1/10 - кривая 1, 2/10 - кривая 2, 3/10 - кривая 3.

Из этих данных следует, что поток водорода через двухслойный металл обратно пропорционален толщине плакирующего слоя, то есть общий поток диффундирующего газа лимитируется скоростью его прохождения через плакирующий слой. Резкое увеличение скорости диффузии водорода (иллюстрируемое кривыми 1 и 2) объясняется разрушением двухслойного металла водородом, что подтверждается микроскопическим исследованием структуры металла.

Аналогичные плоские образцы из биметалла после выдержки при одностороннем давлении водорода 50 МПа и различных температурах подвергались испытаниям на однократный изгиб. В результате испытаний установлено, что при испытании биметалла в водороде при температурах 300-400 °С напряжение изгиба остается постоянным, при 450 °С прочность несколько снижается, а при 500 °С после выдержки в течение 1000 ч напряжение изгиба уменьшается примерно на 50% (рисунок 5) [1]. Обращает на себя внимание тот факт, что толщина плакирующего слоя в данных условиях испытаний практически не влияет на результаты эксперимента.

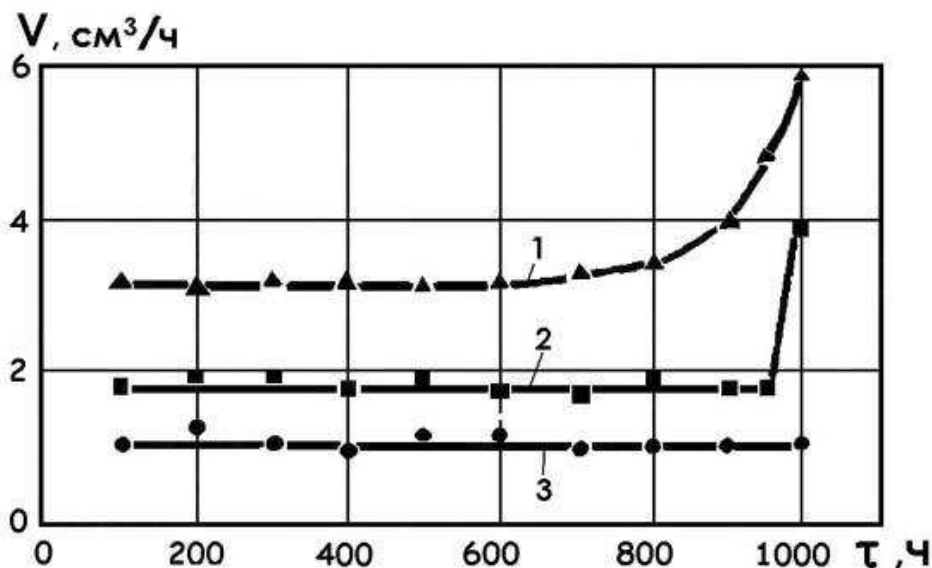


Рис. 4.

Экспериментальные данные по испытаниям двухслойных сталей на длительную прочность также представляют большой интерес. Эти данные наиболее полно представлены в работе [57]. В этой работе приведены результаты испытаний двухслойных трубчатых образцов из сталей 20+08X18NiOT и 20+20X13 внутренним давлением водорода 58,8 МПа при температуре 500 °С.

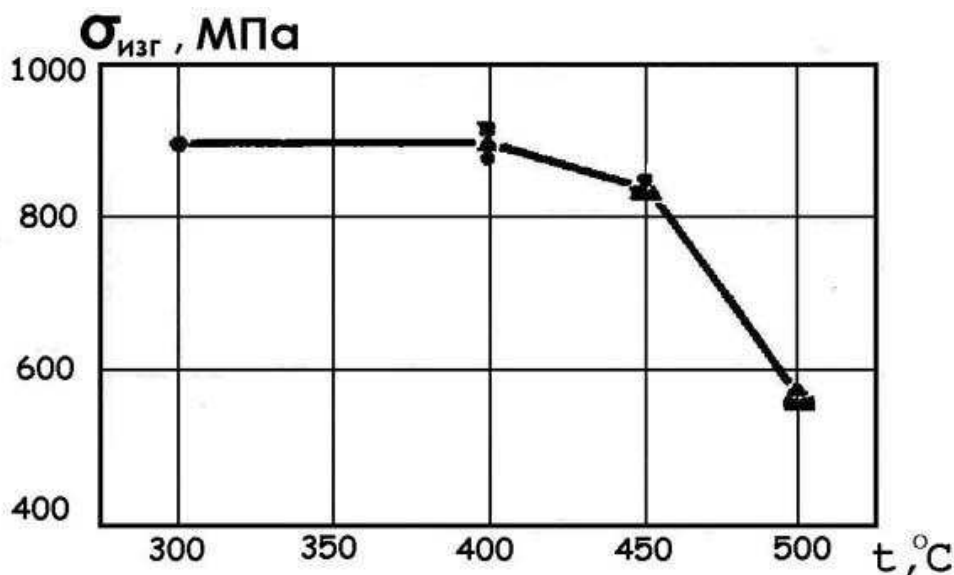


Рис. 5.

Отношение толщины плакирующего слоя, находящегося с внутренней стороны трубы к основному слою металла, составляло 1/4 и 1/9. Толщина стенки образцов принималась постоянной и равной 10 мм, а внутренний диаметр изменялся в пределах от 12 до 29 мм. На рисунке 6 представлены результаты этих испытаний (1 - Ст.20+08Х18НЮТ, 2 - Ст.20+20Х13).

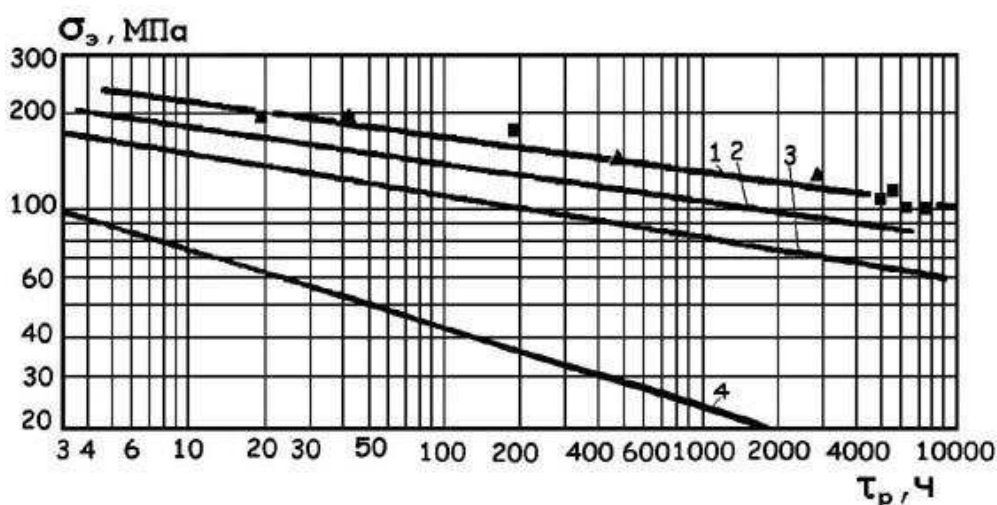


Рис. 6.

На этом рисунке треугольниками обозначены образцы с отношением плакирующего слоя к основному 1/9, а прямоугольниками - 1/4. Для сравнения на графике приведены кривые длительной прочности для незащищенной стали 20 на воздухе (кривая 3) и в среде водорода под давлением 29,4 МПа (кривая 4). Заметим, что расчет напряжений для трубчатых образцов производился по так называемым "котельным" формулам:

$$\sigma_3 = (P/2) \otimes (\beta + 1) / (\beta - 1), \text{ для } \beta < 1,5$$

$$\sigma_3 = P / \ln(\beta), \text{ для } \beta > 1,5$$

где β - отношение наружного диаметра к внутреннему; P - давление газа, МПа; σ_3 - эквивалентное напряжение, МПа.

Металлографическое исследование образцов после разрушения показало, что при отношении толщин плакирующего и основного слоев 1/4 воздействия водорода на сталь 20 не наблюдается; при отношении же 1/9 происходит частичное обезуглероживание основного слоя. Отмечается, что разрушение образцов при больших диаметрах происходит по образующей вдоль трещины и имеет характер взрыва, а при малых диаметрах разрушение становится бесшумным и хрупким (форма образца не меняется) и трещины иногда нельзя отличить невооруженным глазом [57].

Выводы:

В настоящем обзоре представлены экспериментальные данные по влиянию высокотемпературной водородной коррозии на механические свойства металлов (сталей). Использование этих экспериментальных данных позволит провести структурную (построение вида модели) и параметрическую (определение коэффициентов и функций) идентификацию моделей деформирования металлических материалов в условиях водородной коррозии.

Отдельные экспериментальные данные могут быть использованы для верификации построенных моделей с точки зрения их применимости для прогнозирования поведения элементов конструкций в водородсодержащей среде высоких параметров.

ЛИТЕРАТУРА

1. Арчаков Ю.И. Водородная коррозия сталей, применяемых в химической и нефтеперерабатывающей промышленности при повышенных температурах и давлениях. Автореф. докт. дисс. М. 1970. 31 с.
2. Арчаков Ю.И. Водородная коррозия стали. М. Metallurgia. 1985. 192 с.
3. Арчаков Ю.С. Водородоустойчивость стали. М. Metallurgia. 1978. 152 с.
4. Асвиян М.Б. Предисловие к кн. "Влияние водорода на служебные свойства стали. - Иркутск: Иркутское книжное изд-во, 1963. -С. 3-5.
5. Асвиян М.Б. Работоспособность конструкционных сталей при высоких температурах и давлениях технического водорода. Автореф. дисс. д.т.н. - М., 1973. - 49 с.
6. Колачев Б.А. Некоторые итоги изучения проблемы водородной хрупкости металлов и задачи дальнейших исследований // Известия вузов. Цветная металлургия, 1987, N 1. - С. 70-76.
7. Колгатин Н.Н. Влияние водорода при высоких температурах и давлениях на механические свойства сталей. Автореф. дисс. к.т.н.- Л., 1960. - 24 с.
8. Черных Н.П. Влияние водорода на длительную прочность некоторых сталей. Автореф. дисс. к.т.н. - Иркутск, 1959. - 24 с.
9. Шрейдер А.В., Шпарбер И.С., Арчаков Ю.И. Влияние водорода на нефтяное и химическое оборудование. М. Машиностроение. 1976. 144 с.
10. Басиев К.Д. Повреждаемость нефтегазопроводов в наводороживающих средах. Владикавказ. Иристон. 1997. 191 с.
11. Вайнман А.Б., Мелехов Р.К., Смиян О.Д. Водородное охрупчивание элементов котлов высокого давления. - Киев: Наук. думка, 1990. - 272 с.
12. Вайнман А.Б., Мелехов Р.К. Водородное охрупчивание элементов паровых котлов высокого давления// Коррозия и защита от коррозии/ Итоги науки и техники. Вып. 14. М. ВИНТИ АН СССР. 1988. С. 123-137.
13. Карпенко Г.В., Криптякевич Р.И. Влияние водорода на свойства стали. М. Metallurgizdat. 1962. 192 с.
14. Коррозия и защита химической аппаратуры. Т.9. Нефтеперерабатывающая и химическая промышленность / Под ред. А.М.Сухотина, А.В. Шрейдера, Ю.И. Арчакова.- Л.: Химия, 1974.- 576 с.
15. Сосуды и трубопроводы высокого давления. Справочник/ Е.Р. Хисматуллин, Е.М. Королев, В.И. Лившиц и др. – М.: Машиностроение. 1990. 384 с.
16. Колачев Б.А. Водородная хрупкость металлов. М. Metallurgia. 1985.217с.
17. Перминов П.С. Борьба с коррозией аппаратуры в азотной промышленности// Борьба с коррозией в химической промышленности . М. Госхимиздат. 1946. с. 97 – 115.
18. Гликман Л.А., Дерябина В.И., Теодорович В.П., Колгатин Н.Н. К испытаниям на растяжение в водороде и других коррозионных средах при высоких давлениях и температурах // Заводская лаборатория. 1965. №5. с. 612-613.
19. Арчаков Ю.И., Гребешкова И.Д. Основные пути защиты сталей от водородной коррозии // Физико-химическая механика материалов, 1967, N 3. - С. 337-343.

20. Арчаков Ю.И., Гребешкова И.Д. Водородостойкость двухслойных сталей //Химическое и нефтяное машиностроение,1966,№ 6.- С.27-32.
21. Арчаков Ю.И., Дерябина В.И., Тесля Б.М. Исследование длительной прочности и характера разрушения стали 12МХ в водороде//Физико-химическая механика материалов, 1977, N 1. - С. 17-19.
22. Асвиян М.Б. Влияние масштабного фактора на длительную прочность труб при высоком внутреннем давлении водорода //Заводская лаборатория, 1963, N 3. - С. 352-356.
23. Асвиян М.Б. Влияние напряженного состояния металла на механические свойства стали при высоких температурах и давлениях водорода //Влияние водорода на служебные свойства стали.- Иркутск: Иркутское книжное изд-во, 1963. - С. 60-71.
24. Асвиян М.Б. Влияние химического состава на коррозионно-механические свойства стали при повышенных температурах и давлениях технического водорода //Тезисы докладов 4 Всесоюзного семинара "Водород в металлах." - М.: МАТИ, 1984.- С. 34.
25. Асвиян М.Б. Длительная прочность стали ЭИ-579 в среде водорода высокого давления //Металловедение и термическая обработка металлов, 1966, N 1. - С.
26. Асвиян М.Б. Исследование водородной коррозии конструкционных сталей в напряженном состоянии при высоких температурах и давлениях / Автореф.дисс.к.т.н. - М.: Моск.ин-т нефтехим. и газ. пром-сти, 1966. - 21 с.
27. Асвиян М.Б. К вопросу оценки прочности сварных соединений труб с местной термообработкой при высоких температурах и давлениях водорода // Химическое и нефтяное машиностроение, 1966, N 1. - С.
28. Асвиян М.Б. К вопросу прогнозирования длительной прочности стали по ее химическому составу при высоких температурах и давлениях водорода // Физико-химическая механика материалов, 1982, N 1. - С. 82-85.
29. Асвиян М.Б. К вопросу расчета и установления сроков службы труб, работающих при высоких температурах и давлениях водорода// Влияние водорода на служебные свойства стали. - Иркутск: Иркутское книжное изд-во, 1963. - С. 78-84.
30. Асвиян М.Б. Новая методика исследования влияния водорода на механические свойства сталей при высоких температурах и давлениях //Заводская лаборатория, 1959, N 8. - С. 1000-1003
31. Асвиян М.Б. О безопасных условиях применения конструкционных сталей при высоких температурах и давлениях водородсодержащих сред// Физико-химическая механика материалов, 1984, N 3. - С. 56-59.
32. Асвиян М.Б. О влиянии легирования на работоспособность стали при высоких температурах и давлениях технического водорода// Физико-химическая механика материалов, 1980, N 2. - С. 30-34.
33. Асвиян М.Б. О влиянии химического состава на работоспособность стали при повышенных температурах и давлениях технического водорода //Работоспособность конструкционных металлических материалов в среде водорода / Препринт N 33. - ФМИ АН УССР, Львов, 1980. - С. 33-34.
34. Асвиян М.Б. О методике исследования длительной прочности трубчатых образцов внутренним давлением водорода //Заводская лаборатория, 1961, N 11. - С. 1385-1387.
35. Асвиян М.Б. О методике обработки результатов испытания на длительную прочность стали под давлением водорода // Заводская лаборатория, 1970, N 11. - С. 1389-1390.

36. Асвиян М.Б. Основные факторы, влияющие на длительную прочность стали при высоких давлениях водорода // Физико-химическая механика материалов, 1977, N 6. - С. 3-6.
37. Асвиян М.Б. Предисловие к кн. "Влияние водорода на служебные свойства стали. - Иркутск: Иркутское книжное изд-во, 1963. -С. 3-5.
38. Асвиян М.Б. Работоспособность конструкционных сталей при высоких температурах и давлениях технического водорода. Автореф. дисс. д.т.н. - М., 1973. - 49 с.
39. Асвиян М.Б. Работоспособность сталей Ст3, 16ГС и 09Г2С при высоких температурах и давлении водорода //Химическое и нефтяное машиностроение, 1973, N 5. - С. 24-25.
40. Гликман Л.А., Дерябина В.И., Колгатин Н.Н., Теодорович В.П. Влияние водорода на длительную прочность сталей // Борьба с коррозией в химической и нефтехимической промышленности. Металлические материалы. М. Машиностроение. Вып.1. 1967. с. 25-29.
41. Дерябина В.И., Гликман Л.А., Теодорович В.П. Об определении механических свойств стали путем кратковременного разрыва в водороде при высоких температурах и давлениях// Физико-химическая механика материалов. 1972.№3. с.71-74.
42. Харин В.С. Оценка прочности металлических элементов машин и конструкций в условиях воздействия водородосодержащих сред// Механика конструкций, работающих при воздействии агрессивных сред. Саратов. СПИ. 1987. С. 20-24.
43. Черных Н.П. Влияние водорода на длительную прочность некоторых сталей. Автореф. дисс. к.т.н. - Иркутск, 1959. - 24 с.
44. Черных Н.П., Миль М.И. Влияние выдержки в среде водорода при высоких давлениях и температурах на прочность сталей// Химическое машиностроение, 1962, N 4. - С. 28-30.
45. Гликман Л.А., Дерябина В.И., Карташов А.М. Изменение упругих свойств железозуглеродистых сплавов при водородном воздействии//Физико-химическая механика материалов,1978,N 3. - С.110-112.
46. Гликман Л.А., Карташов А.М., Рубашкина З.М., Лобов А.Ф. К вопросу о модуле нормальной упругости цементита //Проблемы прочности, 1975, N 4. - С. 123-124.
47. Карташов А.М. Влияние водородного воздействия при высокой температуре и давлении на упругие свойства углеродистой стали// Сборник научных трудов аспирантов. - Л.:ЛИТМО,1974. - С.142-145.
48. Черных Н.П. Влияние водорода на длительную прочность некоторых сталей // Влияние водорода на служебные свойства стали. - Иркутск: Иркутское кн. изд-во, 1963. - С. 22-46.
49. Черных Н.П., Миль М.И. Влияние выдержки в среде водорода при высоких давлениях и температурах на прочность сталей// Химическое машиностроение, 1962, N 4. - С. 28-30.
50. Черных Н.П. Методика испытания труб на длительную прочность под внутренним давлением газов и жидкой среды // Заводская лаборатория, 1959, N 5. - С. 591-595.
51. Колгатин Н.Н. Влияние водорода при высоких температурах и давлениях на механические свойства сталей. Автореф. дисс. к.т.н.- Л., 1960. - 24 с.
52. Колгатин Н.Н., Гликман Л.А., Теодорович В.П., Дерябина В.И. Длительная прочность сталей при испытании трубчатых образцов под внутренним давлением водорода

при высоких температурах // *Металловедение и термическая обработка металлов*, 1959, N 3, с. 19-24.

53. Колгатин Н.Н., Гликман Л.А., Теодорович В.П. Методика длительных испытаний на разрыв трубчатых образцов под внутренним давлением водорода при высоких температурах // *Заводская лаборатория*, 1957, N 9. - С. 1098-1101.

54. Никитин В.И., Бессонов А.Н. Метод испытания образцов в водороде на длительную прочность с измерением деформации ползучести// *Заводская лаборатория*, 1974, N 8. - С. 1007-1008.

55. Арчаков Ю.И. О водородостойкости биметаллов // *Журнал прикладной химии*, 1965, N 8. - С. 1754-1760.

56. Арчаков Ю.И. Современные проблемы защиты металлов от водородной коррозии // *Физико-химическая механика материалов*, 1986, N 3. - С. 15-20.

57. Григорьева Т.Н., Арчаков Ю.И., Гребешкова И.Д. Методика испытаний двухслойных сталей на длительную прочность в коррозионноактивных средах // *Химическое и нефтяное машиностроение*, 1983, N 9. - С. 12-14.

58. Григорьева Т.Н., Гребешкова И.Д. Оценка водородостойкости двухслойных сталей по величине давления газа на границе сопряжения металлов // *Тезисы докладов 4 Всесоюзного семинара "Водород в металлах"*. - М.: МАТИ, 1984. - С. 172.

59. Колгатин Н.Н., Теодорович В.П., Дерябина В.И. О воздействии водорода на двухслойные стали // *Химическое и нефтяное машиностроение*, 1966, N 5. - С. 12-14.

60. Арчаков Ю.И., Гребешкова И.Д. Основные пути защиты сталей от водородной коррозии // *Физико-химическая механика материалов*, 1967, N 3. - С. 337-343.

Данная работа выполнена в рамках работы над грантом РФФИ № 12-01-31130 Мол_а «Нелинейные модели деформирования и методы определения долговечности элементов конструкций, взаимодействующих с агрессивными средами и полями».