

СЕКЦИЯ 1.3. ФИЗИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ И ЯВЛЕНИЯ В МАТЕРИАЛАХ В ЭКСТРЕМАЛЬНЫХ УСЛОВИЯХ ЭКСПЛУАТАЦИИ И ЭКСПЕРИМЕНТА

УДК 669.1.017: 669.15

А. А. Яковенко

ООО «Металлург-Туламаш», г. Тула

AlexYakovenk@gmail.com

Научный руководитель – проф., д-р техн. наук *А. Н. Чуканов* (Тульский государственный университет, г. Тула)

ДИФФУЗИОННАЯ ПОДВИЖНОСТЬ АТОМОВ ВНЕДРЕНИЯ (ВОДОРОДА, УГЛЕРОДА, АЗОТА) В РАЗВИТИИ ПОВРЕЖДАЕМОСТИ КОНСТРУКЦИОННЫХ СТАЛЕЙ

АННОТАЦИЯ

Эксплуатация стальных конструкций химической, нефте- и газоперерабатывающей промышленности, а также железобетонных конструкций в контакте с водородсодержащими средами в диапазоне климатических температур ведёт к обезуглероживанию и водородной хрупкости. Это возможно только при ускоренной диффузии примесей внедрения под нагрузкой в условиях водородного насыщения. Изучали влияние диффузионной подвижности атомов водорода, углерода и азота на обезуглероживание и повреждаемость при электролитическом наводороживании под действием растягивающих напряжений.

Ключевые слова: диффузия, феррит, растягивающие напряжения, структура.

ABSTRACT

Studied the effect of diffusion mobility of atoms of implementation (hydrogen, carbon, nitrogen) on the development of low-temperature hydrogen stress cracking of structural steels with a bainitic structure in the conditions of electrolytic contact with a hydrogen-containing environments. Revealed a sharp increase of the diffusion coefficient of interstitial atoms in local regions of tensile stress, leading to decarburization and damage.

Key words: the diffusion, ferrite tensile stress, structure.

Исследовали образцы (100×10 мм) сталей марок 20, Ст5, 08Г2С, 18ГС, 35ГС, 23Х2Г2Т с ферритно-перлитной и бейнитной структурой. Длительную прочность сталей оценивали по времени до разрушения при уровнях напряжений 0,5...0,8 от предела прочности. Использовали одноосное растяжение при постоянной нагрузке на рычажных установках.

Электролитическое насыщение водородом проводили путём анодной и катодной поляризации в кислых электролитах (водных 2,5–8 % растворах H_2SO_4 с добавлением 2,5% NH_4CNS) при плотностях тока 2,6–60 А/м². Насыщение заключалось в диффузии атомов водорода из раствора электролита в металл катода (образец). В кислых средах катодная поляризация сопровождалась наводороживанием образца и механизм разрушения определялся не локальным анодным растворением металла, а водородным охрупчиванием. Роданистый аммоний – NH_4CNS использовали для стимуляции диффузии водорода и замедления общей коррозии поверхности образца.

Металлографически фиксировали параметры микроструктуры (количество и размеры элементов), а также её дефектов (микротрещин, пор, обезуглероженных зон), образующихся в ходе испытаний. В исходном состоянии и после испытаний оценивали объемную долю структурных составляющих. На основе перечисленных сведений определяли диффузионный путь атомов внедрения (водорода, углерода) к водородным коллекторам, размеры обезуглероженных зон [1].

Для фиксации изменения концентрации и диффузионной подвижности примесей внедрения (H, C, N) в структуре коррозионно-поврежденных сталей применяли методы механической спектроскопии (внутреннего трения – ВТ). Анализировали результаты измерения комплекса неупругих эффектов на температурных зависимостях внутреннего трения (ТЗВТ) [2]. Измерения температурных зависимостей ВТ (ТЗВТ) проводили при $f \sim 1 \cdot 10^3 \text{ с}^{-1}$ по резонансной методике (ГОСТ 25156–82). На ТЗВТ фиксировали неупругие эффекты ВТ: Снука, Снука-Кестера, Каннели-Вердини, деструкционного [3]. Их термоактивационные параметры (фон Q^1_f , высота Q^1_m , температурное положение T_m , энергия активации $H_{ак}$) совместно с данными рентгеноструктурных исследований (микроискажения, размер блоков, плотность дислокаций) позволяли контролировать субструктурные изменения, а также фиксировать деградацию и деструкцию сталей. Высоту максимума Снука использовали для определения концентрации углерода и азота в феррите. Указанный эффект является следствием диффузии атомов внедрения (углерода, азота) в сталях под напряжением [2]. «Водородные» неупругие эффекты Кестера и Каннели-Вердини позволяли контролировать состояние и диффузионную подвижность водорода. Параллельно измеряли динамический модуль нормальной упругости (E) и плотность образцов. Анализ высоты пика Снука в ходе испытаний выявил снижение концентрации примесей внедрения (C, N) в феррите исследованных сталей. Сопоставление зависимостей концентрации и подвижности примесей внедрения (по данным величин высоты, площади, фона максимумов ТЗВТ), плотности дислокаций, объемных и локализованных микроискажений от нагрузки и длительности наводороживания с зависимостями распределения

микротрещин по длинам выявил согласованность диффузионных процессов перераспределения примесей внедрения с параллельным увеличением количества и геометрии микротрещин.

Наблюдали усиление диффузионной подвижности атомов C и N в присутствии водорода. Насыщение объёма сталей водородом вело также к ускорению трещинообразования. Размеры обезуглероженных объёмов увеличивались от суб- до микроскопических. Анализируя причины снижения концентрации углерода, оценили возможность синтеза метана. Её подтвердил проведённый термодинамический анализ и расчёт кинетических параметров процесса обезуглероживания.

Локальное обезуглероживание микрообъёмов, прилегающих к трещинам, наиболее интенсивно развивалось в вершинах трещин. Процесс проходил за сравнительно короткие промежутки времени, что свидетельствовало об ускоренной диффузии даже при комнатной температуре. Толщина образующегося ферритного слоя (h), определяющего диффузионный путь атомов углерода за 34 ч. Для стали 18ГС составила ~ 5 мкм. По этим данным оценили коэффициент диффузии углерода в феррите (D). Он составил более $2 \cdot 10^{-13}$ см²/с. Провели уточнённую оценку коэффициента диффузии углерода с учётом первого закона Фика для случая диссоциации фазы определенного химического состава в связи с потерей быстро диффундирующего компонента, мигрирующего через образующийся слой новой фазы. Исходной фазой являлся бейнит, содержащий 0,2 мас. % углерода.

Концентрацию углерода в слое феррита на границе с обезуглероживающей средой приняли близкой к нулю, а на границе с бейнитом – близкой к пределу насыщения при комнатной температуре $\sim 0,005$ мас. %. Концентрация на обеих сторонах ферритного слоя сохранялась постоянной, а градиент её зависел только от толщины образующегося диффузионного слоя в каждый момент времени. Оценив массу диффундирующего вещества, определили разность концентраций на обеих сторонах диффузионного слоя. На этой основе рассчитали эффективный коэффициент диффузии углерода в феррите $D = 4,0 \cdot 10^{-11}$ см²/с. Это намного превышает величину $D = 2,0 \cdot 10^{-17}$ см²/с, полученную с использованием формулы Верта [4] на основании результатов измерений ВТ. Энергия активации диффузии углерода, определённая по результатам данной работы при неизменном предэкспоненциальном множителе, взятом из формулы Верта, равна 50,85 кДж/моль, что в 1,7 раза меньше энергии активации диффузии углерода в решётке феррита. Если бы коэффициент диффузии углерода соответствовал значению, определяемому выражением Верта, то за 34 ч при комнатной температуре толщина обезуглероженного слоя не превысила 3,5 нм и не могла быть обнаружена с помощью оптического микроскопа.

Существенное ускорение диффузии углерода в тонких ферритных слоях, возникающих при обезуглероживании, может быть связано с наличием локальных полей напряжений и диффузионного потока водорода, насыщающего металл. Перечисленные условия способствуют соединению водорода и углерода с образованием газообразного метана, который также накапливается в коллекторах.

Выводы:

1. Определён эффективный коэффициент диффузии углерода в феррите, отражающий свойства реальной структуры и субструктуры металла в диффузионном слое, а также влияние диффундирующего водорода.

2. В объёме ферритного слоя создаётся устойчивая при комнатной температуре дефектная структура, имеющая высокую диффузионную проницаемость.

3. Выявленное ускорение диффузии в структурно-дефектных слоях металла, находящегося под воздействием напряжений и агрессивной среды, даже при комнатной температуре ведёт к сравнительно быстрой деградации его структуры и свойств.

ЛИТЕРАТУРА

1. Развитие повреждаемости и обезуглероживание высокопрочных низколегированных сталей в условиях водородного охрупчивания / Сергеев Н. Н., Чуканов А. Н., Баранов В. П., Яковенко А. А. // *Металловедение и термическая обработка металлов.* – 2015. – № 2. – С. 4–9.
2. Метод внутреннего трения в металлургических исследованиях / Под ред. М. С. Блантера, Ю. В. Пигузова. – М.: Металлургия, 1991. – 248 с.
3. Chukanov A. N., Levin D. M., Yakovenko A. A. Use and prospects for the internal friction method in assessing the degradation and destruction of iron-carbon alloys // *Bull. RAS. Physics.* – 2011. – V. 75. – № 10. – P. 1340–1344.
4. Wert C. A. Interstitial atom diffusion coefficients // *Phys. Rev.* – 1950. – V. 79. – P. 601.