

УДК 669-63:669.788

ВОДОРОДНОЕ ОХРУПЧИВАНИЕ ТРУБНЫХ СТАЛЕЙ

©2023 г. Д.А. Пумпянский^{1*}, И.Ю. Пышминцев^{2*}, В.М. Хаткевич^{2*}, А.А. Худнев^{2*}^{1*}ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина», Екатеринбург^{2*}ООО «Научно-технический центр ТМК» (ООО «ТМК НТЦ»), Москва
E-mail: KhatkevichVM@tmk-group.com

Поступила в редакцию 19 января 2023 г.

После доработки 3 февраля 2023 г. принята к публикации 20 февраля 2023 г.

Представлен обзор литературных данных, посвященный вопросам взаимодействия водорода с металлическими материалами. Рассмотрены основные процессы повреждения, такие как высокотемпературная водородная коррозия и водородное охрупчивание (ВО). Описаны наиболее распространенные механизмы ВО. Обобщены известные закономерности, вопросы влияния химического состава, структуры, концентрации водорода, температуры и скорости деформации на развитие ВО, а также приведены результаты собственных исследований воздействия водорода на механические свойства трубных сталей.

Ключевые слова: трубные стали; материалы водородной энергетики; высокотемпературная водородная коррозия; водородное охрупчивание; механические свойства.

Декарбонизация становится общемировым трендом развития энергетики. При этом использование водорода в качестве энергоносителя позволяет решить важные задачи на пути достижения углеродной нейтральности. Развитые экономики мира запускают процесс создания комплекса водородной энергетики, включающего производство, транспортировку и средства хранения водорода. Для этого требуются существенные объемы специальных трубопроводов и баллонов с высокими эксплуатационными характеристиками, необходимыми для взаимодействия с водородом или водородсодержащей средой в широком диапазоне температур и давлений.

Как топливо, отличающееся высокой температурой горения и удельной теплотой сгорания, водород известен достаточно давно, однако применялся весьма ограниченно ввиду ряда особенностей, включая легкое воспламенение, быстрое распространение пламени и склонность к утечкам. Несмотря на то, что водород значительно превосходит традиционные жидкие и газообразные виды топлива по удельной теплоте сгорания в расчете на единицу массы (121 МДж/кг), его энергетическая «плотность» на единицу объема,

напротив, крайне мала. Если у метана она составляет 8,8 МДж/л при давлении 25 МПа, то у водорода близкие значения (8,5 МДж/л) достигаются только в сжиженном состоянии. В таком виде использование водорода как топлива наиболее удобно, однако температура его конденсации очень низкая (–253 °С), а сохранение в жидком состоянии сопряжено с большими затратами. Необходимость концентрировать энергию в объеме путем сжатия или сжижения для достижения экономической целесообразности использования водорода в качестве топлива обуславливает жесткие требования к прочностным характеристикам и специальным свойствам используемых при этом материалов.

Присутствие водорода в большинстве конструкционных сталей сопряжено с явлением водородного охрупчивания (ВО), что было предметом изучения нескольких поколений ученых. Малый размер атома водорода приводит к его активной сорбции металлическими материалами в результате взаимодействия с газообразным, жидким водородом или водородом, выделившимся в ходе коррозионных процессов. Коэффициент диффузии водорода в феррите α -Fe при комнатной температуре ($\sim 10^{-5}$ см²/с) на порядок превос-

ходит коэффициент диффузии таких элементов внедрения, как углерод или азот, даже при температуре 900 °С ($\sim 10^{-6}$ см²/с) [1]. Высокая подвижность обеспечивает его быстрое распространение по всей толщине рабочего сечения изделия (трубы или баллона). Хотя растворимость водорода в феррите и аустените невелика, его присутствие оказывает сильное влияние на свойства и сопротивление разрушению. Первыми публикациями по данному вопросу стали работы В. Джонсона в 1875 г. [2], в которых описано резкое снижение пластичности стали после кратковременного погружения в соляную или разбавленную серную кислоту (кислоты использовались для травления проката). Снижение пластичности имело временный характер и постепенно исчезало после нагрева или вылеживания в обычных условиях. Более поздние исследования показали, что и при выдержке на воздухе после воздействия газообразного водорода механические свойства постепенно восстанавливаются [3—5]. При этом кривая упрочнения в истинных координатах до наводороживания и после него в первом приближении может рассматриваться единой.

С воздействием водорода на металлы связывают такие явления, как образование флокенов и флокеноподобных дефектов в изделиях крупного сечения, а также образование трещин в сварных швах, задержанное разрушение изделий из высокопрочных сталей и сплавов, водородное растрескивание и блистеринги при эксплуатации в ряде коррозионных сред. Допустимым содержанием водорода в жидкой стали обычно считается ≤ 2 ppm, однако образование флокенов современные исследователи отмечают и при существенно меньших содержаниях. В результате наводороживания в процессе эксплуатации в газовой среде и электролитах содержание растворенного водорода может возрасти до десятков миллионных долей (ppm). Его повышенное содержание приводит к ВО, механизмы и интенсивность действия которого зависят от химического состава и структурно-фазового состояния стали. Водородное охрупчивание может вызывать снижение пластичности, статической и циклической прочности, а также трещиностойкости.

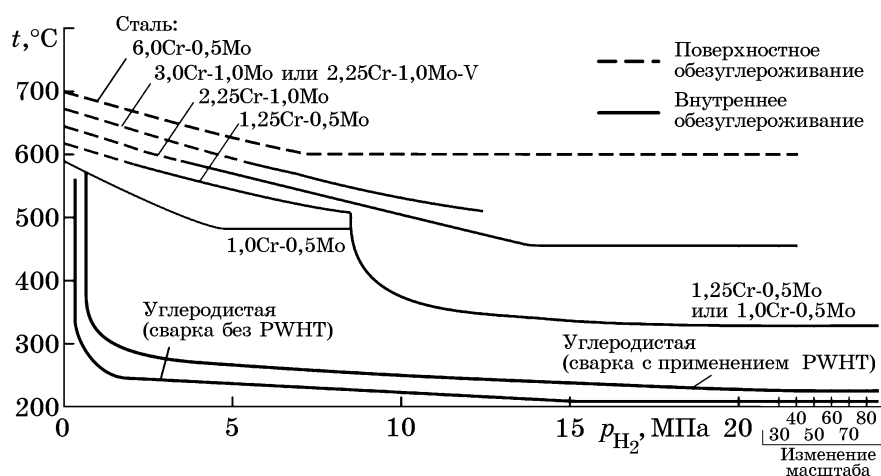
Цель данной работы — оценка степени влияния водорода на комплекс механических свойств основных групп сталей, приме-

няемых для изготовления труб и баллонов, для определения пределов их использования и формирования технических требований, необходимых для стандартизации труб и баллонов, предназначенных для транспорта и хранения газообразного водорода.

Основные процессы повреждения металлов водородом. Влияние водорода на свойства материалов проявляется, как правило, при совокупном его воздействии с приложенными или остаточными напряжениями, проявляющемся в виде растрескивания, образования гидридов (в материалах, склонных к их образованию, — Mg, Ta, Nb, V, U, Tr, Zr, Ti и их сплавы), блистерингов, потери пластичности, ВО. В литературе можно найти множество описаний основных явлений, которые наблюдаются при различных условиях (температура, давление, уровни напряжений, скорости деформации и пр.) в материалах разных классов [3—6]. В частности ВО заключается в снижении как пластичности, так и уровня прочности с хрупким разрушением высокопрочных материалов при напряжениях ниже предела текучести.

Водородной атаке подвержены углеродистые и низколегированные стали при высоких температурах и давлениях, в связи с чем явление обычно называют High Temperature Hydrogen Attack (НТНА). Водород, проникающий в сталь, взаимодействует с углеродом твердого раствора или карбидами, образуя метан и вызывая появление и развитие трещин, разрывов или снижение прочности вследствие обезуглероживания. Это явление стало предметом интереса исследователей после ряда катастроф в случаях применения водорода высокого давления на химических производствах в начале XX в. [7]. Вскоре были разработаны составы специальных сталей для работы в таких условиях, легированных хромом, вольфрамом и молибденом, получившие патентную защиту. Соотношение содержаний основных элементов определяет интервал рабочих давлений водорода и температур, в которых сталь может быть применена.

Обобщенные данные о границах безопасного использования сталей разных типов впервые опубликованы Дж. Нельсоном в 1959 [8], а затем в 1967 г. права на соответствующую диаграмму были переданы автором Американскому нефтяному институту (API), который неоднократно проводил ее



Фиг. 1. Предельные условия стойкости сталей в среде сжатого водорода по Дж. Нельсону

уточнение. Текущая версия диаграммы приведена в рекомендованной практике «Стали для эксплуатации с водородом при высоких температурах и давлениях на нефтеперерабатывающих и нефтехимических заводах» [9]. Ее общий вид представлен на фиг. 1. Обезуглероживание поверхности имеет место обычно при высокой температуре и относительно невысоком давлении водорода. Внутреннее обезуглероживание, разрывы и разрушение из-за распространения трещин происходит при температурах выше 400 °F (204 °C) и давлении выше 15,2 МПа. При высоких давлении и температуре обычно протекают оба процесса. При превышении критических значений этих параметров после инкубационного периода в стали начинает образовываться не способный диффундировать метан, собирающийся на границах зерен, что приводит к разрушению и существенным потерям прочности металла.

В зависимости от давления и температуры внутреннее обезуглероживание развивается в несколько стадий. На протяжении инкубационного периода изменения не обнаруживаются металлографически или с использованием методов неразрушающего контроля. Последующие изменения можно определить металлографически либо способами неразрушающего контроля, отмечается некоторое снижение механических свойств. Далее изменения механических свойств становятся быстрыми с увеличением числа разрывов. На завершающей стадии внутреннего обезуглероживания уменьшенное содержание углерода приводит к такому снижению механических свойств, при котором металл не способен противостоять развитию трещин.

Водород может приводить к локальным разрушениям в объеме металла и при комнатной температуре. Блистеринг (blistering), или вздутие поверхности, характерен для сталей и сплавов с относительно невысоким уровнем прочности, в которых водород диффундирует к таким внутренним дефектам, как расслоения, цепочки неметаллических включений, а также одиночные неметаллические включения, особенно с острыми гранями. На данных включениях атомарный водород рекомбинирует в молекулярный, создающий высокое парциальное давление, достаточное для пластической деформации, вздутия поверхности и даже ее разрывов. Наиболее часто блистеринги наблюдаются в сталях низкой прочности, подвергнутых воздействию сероводородной среды или травлению кислотами.

Изменение свойств сталей при комнатной и отрицательных температурах, связанное с воздействием водорода, в значительной степени ассоциируют с ВО, которое является динамическим процессом. Даже при низком содержании водорода в среднем в объеме материала макро- и микронеоднородность поля упругих напряжений вызывает движущую силу диффузии, направленную в зоны, где преобладают растягивающие напряжения, образуя области повышенной концентрации водорода. При этом при условно малых концентрациях водорода движение дислокаций облегчается, что приводит к локальной деформации и вязкому разрушению по механизму HELP (hydrogen enhanced local plasticity, предложен С. Бишемом в 1972 г. [10]), а при условно высоких концентрациях происходит декогезия атомов в кристалли-

ческой решетке материала по механизму HEDE (hydrogen enhanced decohesion, предложен Л. Пфейлом в 1926 г. [11]), что приводит к хрупкому и квазихрупкому разрушению. Эти механизмы могут действовать совместно: доминирование механизма HEDE над HELP реализуется при достижении критической концентрации водорода [12], величина которой зависит от химического и структурно-фазового состава стали, а также от уровня прочности. Кроме того, интенсивность ВО связана со скоростью деформации и температурой (впервые показано Б. Гравилем в 1967 г. [13]), так как ограничена скоростью диффузионных процессов подобно динамическому деформационному старению [14]. Увеличение скорости деформации приводит к снижению влияния водорода на механизмы разрушения материала, в связи с чем наиболее часто испытания на растяжение в среде водорода или после наводороживания проводят при скорости порядка 10^{-5} с^{-1} .

В зависимости от уровня прочности и концентрации растворенного водорода развивается то или иное явление с соответствующим специфическим доминирующим механизмом разрушения [12]. При малых концентрациях и низком уровне прочности доминирование механизма HELP приводит к облегчению развития вязкого ямочного излома. При увеличении значений любого из указанных параметров в изломе могут появляться участки внутризеренного хрупкого разрушения сколом. Затем при дальнейшем увеличении концентраций или напряжений доля участков хрупких разрушений возрастает при сокращении доли вязких участков и, начиная с определенного уровня, появляются элементы межзеренных разрушений, которые становятся доминирующими в высокопрочных состояниях и при значительном насыщении водородом.

Склонность к ВО сильно зависит от водородной проницаемости материала. Уже в работах 70—80-х годов прошлого века показано, что аустенитные хром-никелевые стали отличаются высокой энергией активации диффузии водорода (0,52—0,57 эВ) по сравнению с α -Fe (~0,04 эВ), что обеспечивает их высокую стойкость в среде водорода. Тем не менее при высоких содержаниях водорода и аустенитные стали могут быть подвержены хрупкому разрушению. Наибольшая чувствительность к ВО распространенных марок

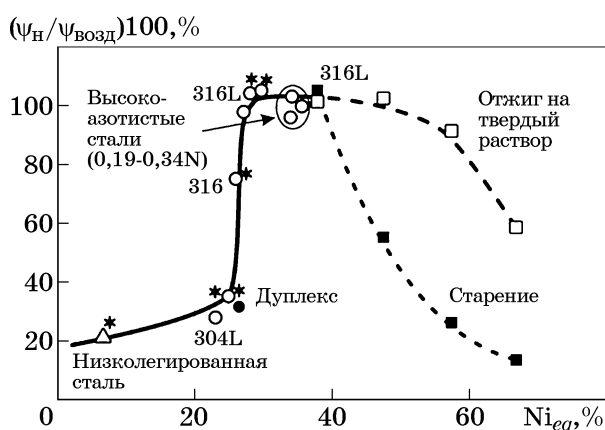
нержавеющих сталей аустенитного класса наблюдается при температуре -70°C , а после обработки, провоцирующей межкристаллитную коррозию (МКК), склонность к ВО заметно повышается [15]. Роль характеристик микроструктуры в определении чувствительности нержавеющих сталей аустенитного класса к ВО оказывается во многом подобной в отношении стойкости к общей коррозии и к коррозионному растрескиванию под напряжением.

Чувствительность сталей аустенитного класса к ВО в значительной степени зависит от стабильности аустенита против образования мартенсита деформации, которую в работе [16] предложено характеризовать величиной эквивалентного содержания никеля. Образование α' -мартенсита деформации интенсифицируется при снижении температуры и значения никелевого эквивалента:

$$\text{Ni}_{eq} = \text{Ni} + 0,65\text{Cr} + 0,98\text{Mo} + 1,05\text{Mn} + 0,35\text{Si} + 12,6(\text{C} + \text{N}). \quad (1)$$

Химическим элементам в уравнении (1) соответствуют их содержания в стали.

Водородное охрупчивание составов с эквивалентным содержанием никеля ниже 26—28% увеличивается при снижении температуры, достигая максимума при 200 К, а затем начинает уменьшаться [17]. Увеличение стойкости нержавеющих сталей к ВО при повышении уровня Ni_{eq} сохраняется вплоть до $\text{Ni}_{eq} \approx 50\%$. При дальнейшем увеличении Ni_{eq} (фиг. 2) чувствительность сталей к растрескиванию заметно возрастает.



Фиг. 2. Изменение поперечного сужения сталей разного класса при испытаниях в водороде под давлением 90 МПа в зависимости от уровня эквивалентного содержания никеля [17] (расчет по формуле $\text{Ni}_{eq} = \text{Ni} + 0,65\text{Cr} + 0,98\text{Mo} + 1,05\text{Mn} + 0,35\text{Si} + 12,6\text{C}$)

Важно отметить, что водород в твердом растворе в значительной степени повышает стабильность аустенита против превращения в мартенсит.

Известно, что максимальной из нержавеющей сталей чувствительностью к ВО обладают материалы мартенситного класса [18], особенно в высокопрочном состоянии. При растяжении со скоростью 10^{-5} с^{-1} в водороде под давлением 5—10 МПа (50—100 атм) степень удлинения образцов стали X4CrNiMo16.5.1 с пределом текучести около 900 МПа уменьшается практически вдвое. Стали класса супердуплекс и дуплекс чувствительны в заметно меньшей степени, чем мартенситные, снижение их пластичности становится заметным при электролитическом насыщении [19, 20]. Исследованиями методами дифракции нейтронов, фрактографии и микроскопии показано, что основной вклад в потерю пластичности вносит ферритная составляющая структуры.

Низколегированные и микролегированные стали массового сегмента, применяемые для изготовления труб разного назначения, проявляют чувствительность к ВО при наводороживании из сред, содержащих газообразный водород, а также из электролитов как при искусственной поляризации, так и при коррозионных процессах. Степень охрупчивания, в том числе потеря пластичности, в значительной степени зависит от содержания растворенного водорода и уровня прочностных характеристик, что известно из данных большого числа работ в этой области. Анализ кривых растяжения трубопроводных сталей в общем случае показывает незначительное изменение прочностных характеристик, используемых при проектировании и расчетах на прочность. Переход к действительно хрупким разрушениям отмечается при уровне прочностных характеристик не менее 800—950 МПа. В то же время для сталей даже с относительно невысокой прочностью, например для материала трубопроводов, даже при давлениях водорода в 5—10 МПа показатели пластичности (относительные удлинение и сужение) снижаются при медленном растяжении. Основные изменения соответствуют главным образом стадии сосредоточенной деформации [21—29]. Следует отметить, что среди значимых отличий механических характеристик выделяют снижение вязкости разрушения при испытаниях в сре-

де водорода под давлением и повышение в 30—40 раз скорости роста усталостных трещин. Вместе с тем влияние типа микроструктуры, количества, природы и морфологии неметаллических включений при разных уровнях прочностных характеристик сталей при их наводороживании в процессе эксплуатации на комплекс рабочих свойств изучено пока недостаточно подробно.

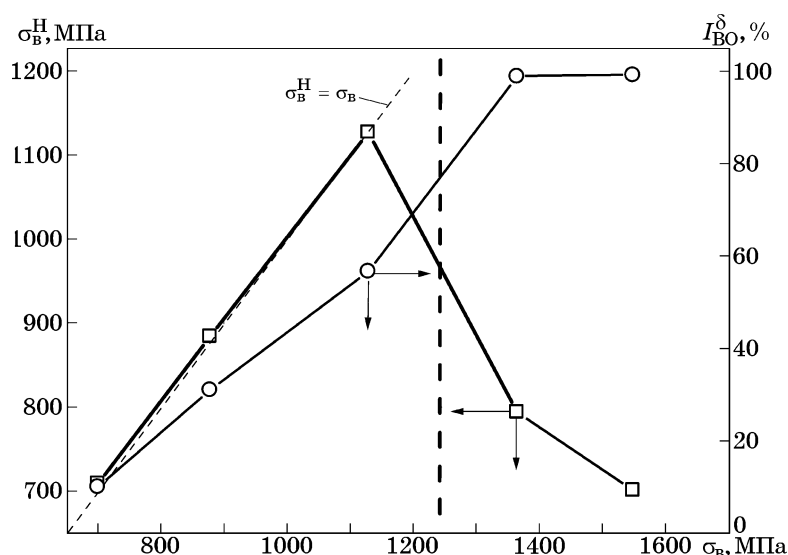
Экспериментальная оценка влияния наводороживания на механические свойства сталей массового назначения. При проведении собственных исследований анализировали изменение механических свойств сталей характерных марок, используемых для производства труб разного назначения. Наводороживание проводили при комнатной температуре разными способами: воздействием газообразного водорода высокого давления на образец; электролитическим насыщением в 5%-ном растворе серной кислоты с добавлением 3 г/л тиомочевины при плотности тока 100 мА/см² в течение 24 ч; выдержкой в стандартном водном растворе 5% NaCl и 0,5% CH₃COOH с непрерывной продувкой сероводородом в течение 96 ч.

Склонность к охрупчиванию образцов стали 32ХГА оценивали после их электролитического насыщения. Определяли индекс охрупчивания $I_{\text{ВО}}$, %, который представляет собой относительную потерю той или иной характеристики A материала при испытании в среде водорода:

$$I_{\text{ВО}} = 100(A_{\text{ВОЗД}} - A_{\text{Н}})/A_{\text{ВОЗД}} \quad (2)$$

В уравнении (2) $A_{\text{ВОЗД}}$ — значение характеристики материала при испытании без водорода; $A_{\text{Н}}$ — значение той же характеристики при испытании под воздействием водорода. Значения $I_{\text{ВО}}$ относительного удлинения в зависимости от значений временного сопротивления, варьируемого за счет режима отпуска закаленных на преимущественно мартенсит образцов при разных температурах от 300 до 700 °С, обобщены и приведены на фиг. 3.

С увеличением прочности (при снижении температуры отпуска) степень охрупчивания, определенная при испытании гладких образцов на растяжение со скоростью $8,3 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}$, закономерно растет. Анализ результатов испытаний демонстрирует выраженную зависимость временного сопротивления наводоро-

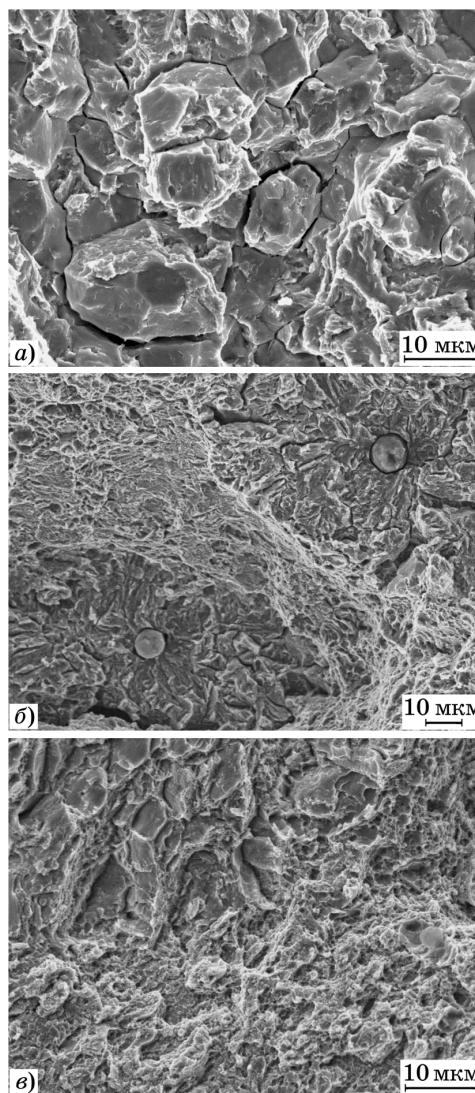


Фиг. 3. Влияние прочности образцов стали 32ХГА на интенсивность ВО

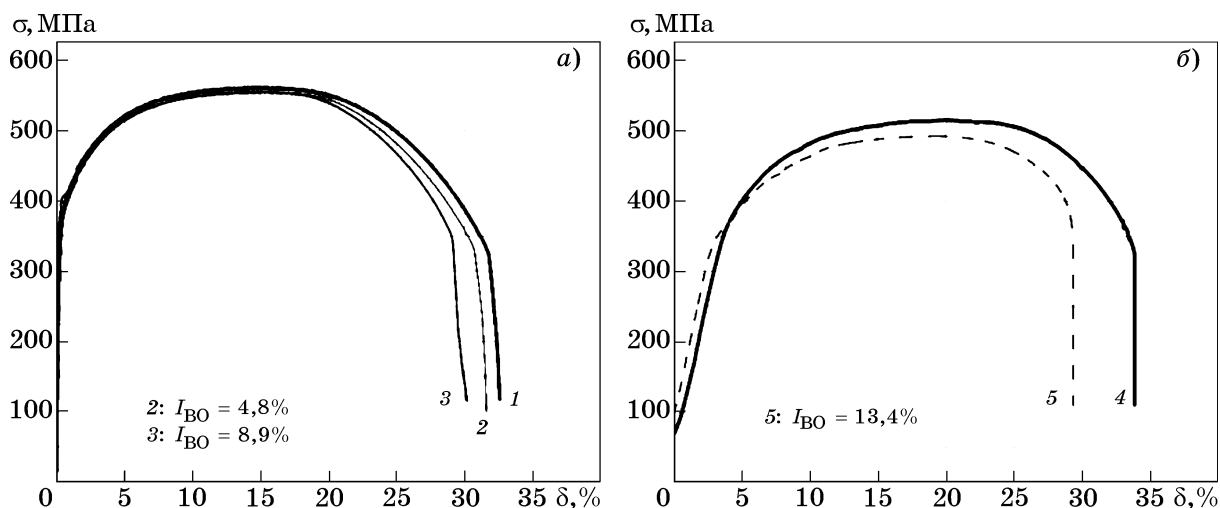
рожденных образцов от уровня прочности с «переломом» при достижении критического значения, составляющего около 1250 МПа, после которого ресурс пластичности исчерпывается полностью и разрушение по хрупкому механизму происходит еще непосредственно в упругой области. Важно отметить, что при прочности ниже критической насыщение водородом не влияет на временное сопротивление, которое до наводороживания и после него практически равны, но снижает пластичность тем в большей степени, чем прочнее сталь.

Поверхности разрушения ненаводороженных образцов, отпущенных на разные уровни прочности, имели вязкий ямочный микрорельеф. Характер разрушения принципиально меняется после насыщения водородом. В наиболее прочных образцах ярко выражено межзеренное хрупкое разрушение (фиг. 4, а), по мере снижения уровня прочности более выраженными становятся внутризеренный скол и квазисколы (фиг. 4, б, в), начинают формироваться участки ямок. Очевидна определяющая роль неметаллических включений как концентраторов напряжений в инициации трещин. После разупрочнения до $\sigma_B \approx 700$ МПа и далее излом становится полностью ямочным.

Исследования влияния водорода высокого давления на свойства основного металла сварных труб (0,11% С-1,46% Мн-0,49% Si) класса прочности Х52 (предел текучести не менее 360 МПа) с характерной феррито-перлитной микроструктурой проведены совместно со специалистами СПбПУ им. Петра Ве-



Фиг. 4. Поверхности разрушения наводороженных образцов стали 32ХГА. Временное сопротивление в исходном состоянии, МПа: а — 1365; б — 1129; в — 880

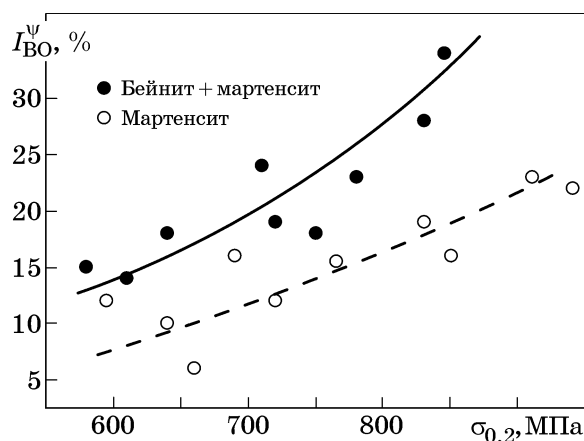


Фиг. 5. Диаграммы растяжения образцов, наводороженных при давлении $p_{H_2} = 10$ МПа со скоростью 10^{-2} с^{-1} (а) и 10^{-6} с^{-1} (б): 1 — контрольные испытания; 2, 3 — испытания после предварительной выдержки в водороде в течение 72 и 144 ч; 4 — SSRT испытание в среде азота; 5 — то же, в среде газообразного водорода

ликого¹. Показано, что при испытаниях на растяжение с обычной скоростью для металла данного относительно невысокого уровня прочности выдержка образцов в среде водорода высокого давления оказывает слабое влияние на прочностные и пластические характеристики. На диаграмме напряжение σ —деформация δ (фиг. 5) видно, что увеличение выдержки с 72 до 144 ч приводит к некоторому снижению пластичности, но дальнейшее увеличение длительности нахождения образцов в водороде высокого давления не приводит к заметным изменениям пластических характеристик. Большой эффект наблюдается при растяжении непосредственно в камере высокого давления с малой скоростью, однако относительное снижение пластичности не превышает 15%, что позволяет относить такие материалы к стойким.

Наводороживание металла в результате коррозии в сероводородсодержащей среде сопровождаются специфическими процессами коррозионного растрескивания, приводящие к заметной деградации ряда свойств. Поскольку стойкость к коррозионному растрескиванию — структурно-чувствительное свойство [30], была поставлена задача оценки влияния характеристик микроструктуры на степень ВО. Известно, что сложно обеспечить стойкость против ВО в высокопрочных состояниях, достигаемых после закалки и отпуска, поэтому исследовали влияние типа микроструктуры, формируемой после разной

термической обработки. Исследования проводили на хром-молибденовой стали 26ХМФА с ограниченной прокаливаемостью, обеспечивающей преимущественно мартенситную структуру после закалки в воду и значительное количество бейнита при охлаждении в масле. Предел текучести варьировали изменением температуры отпуска. Степень охрупчивания оценивали по изменению поперечного сужения при растяжении образцов со скоростью порядка 10^{-3} с^{-1} после выдержки 96 ч в насыщенной сероводородом среде А по NACE TM 0177-96. Результаты, полученные совместно с И.Н. Веселовым и М.А. Рыжковым [31, 32], показывают зависимость величины эффекта не только от уровня прочности, но и от типа микроструктуры (фиг. 6).



Фиг. 6. Влияние уровня прочности и типа микроструктуры в закаленном состоянии перед отпуском стали 26ХМФА на относительное снижение пластичности по изменению поперечного сужения [31]

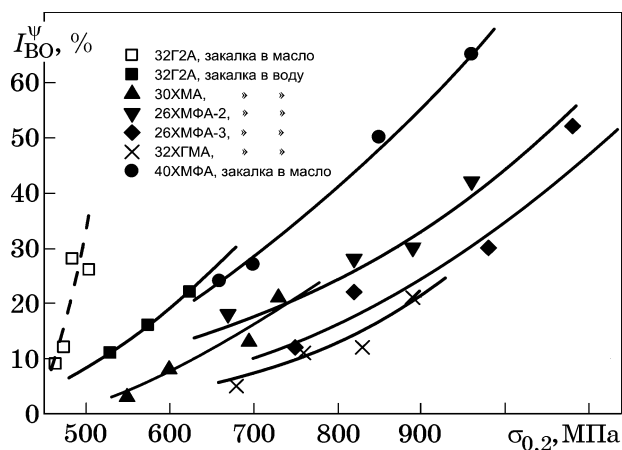
¹Санкт-Петербургский политехнический университет им. Петра Великого.

Аналогичная работа, проведенная на образцах ряда сталей распространенных трубных марок, продемонстрировала преимущества хром-молибденовых композиций в состоянии после закалки на мартенсит и отпуска на заданный уровень прочности, традиционно применяемых для сероводородсодержащих сред [33]. Видно, что формирование в марганцовистой стали 32Г2А с минимальной устойчивостью переохлажденного аустенита при закалке в масло микроструктуры смешанного типа с минимальным содержанием мартенсита не позволяет достичь после отпуска высокой прочности, а также приводит к максимально интенсивной деградации пластичности. Закалка с более высокой скоростью в воду приводит к большей доле мартенситных продуктов в микроструктуре, что обеспечивает повышение прочностных характеристик и снижение чувствительности к воздействию водорода (фиг. 7).

Применение хром-молибденовой композиции в стали 30ХМА (0,15—0,25% Мо) позволяет повысить прокаливаемость и, соответственно, достичь более высоких прочностных характеристик, снизив чувствительность к наводороживанию. Сталь 40ХМФА с более высоким содержанием углерода и 0,12% V после закалки и отпуска имеет высокие прочностные характеристики, однако при этом резко возрастает деградация пластичности. Следует отметить, что дополнительную потерю пластичности в данном случае не следует связывать с понижением интенсивности закалочного охлаждения в масле, поскольку сталь данной марки обладает достаточной прокаливаемостью, а закалка в воду для нее не применима из-за высокой склонности к образованию закалочных трещин.

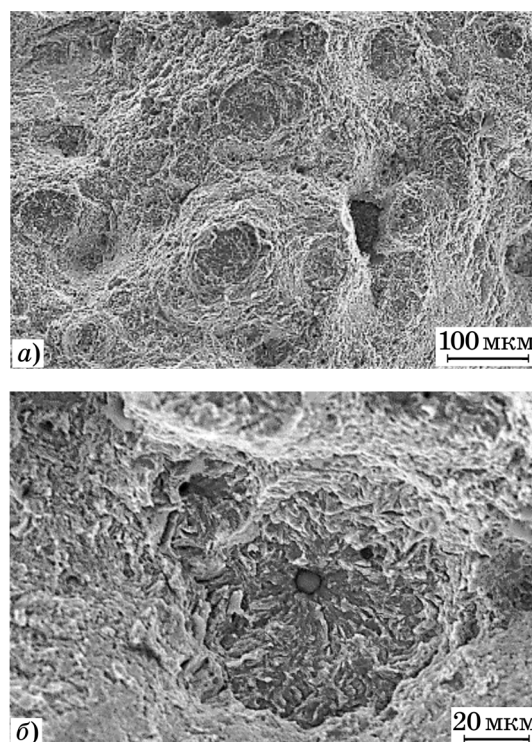
Важно отметить, что лучшие свойства после воздействия сероводорода демонстрируют специальные стали с высоким содержанием молибдена (фиг. 7)². Хром-марганец-молибденовая сталь 32ХГМА (~0,45% Мо) обладает хорошей прокаливаемостью, высокими прочностью и стойкостью к воздействию сероводорода. Еще более высокую прочность можно получить при комплексном легировании молибденом и ванадием в сталях типа 26ХМФА-2 (~0,55% Мо) и 26ХМФА-3 (~0,65% Мо).

²По совместным данным с результатами И.В. Костицыной.

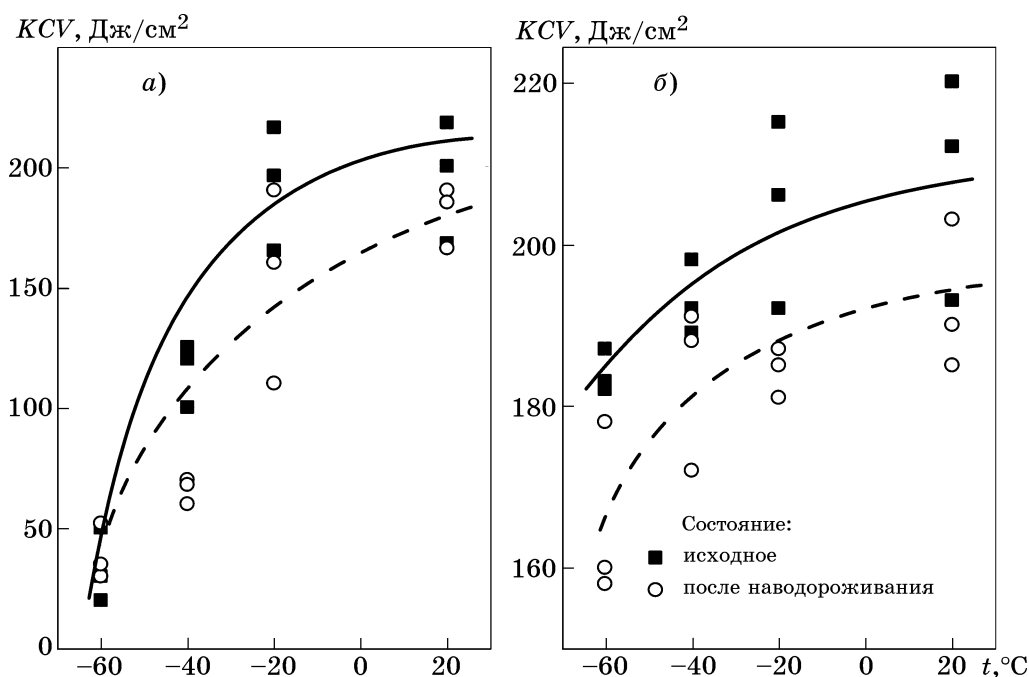


Фиг. 7. Влияние марки стали и термической обработки на относительное снижение пластичности по изменению поперечного сужения образцов после выдержки в сероводородсодержащей среде

По данным фрактографических исследований насыщение стали водородом приводит к существенному изменению вида очага разрушения. В сталях всех марок характер разрушения становится выражено ямочным, однако образование ямок происходит при меньших, чем до наводороживания, степенях деформации, наиболее крупные ямки обра-



Фиг. 8. Микрорельеф (а — $\times 200$; б — $\times 800$) поверхности разрушения образца хром-молибденовой стали, подвергнутого растяжению после насыщения сероводородом в среде А по NACE TM 0177-96



Фиг. 9. Влияние наводороживания в сероводородсодержащей среде на ударную вязкость после закалки с 900 °С и отпуска в течение 1,5 ч образцов сталей 32Г2А (а) и 26ХМФА-3 (б)

зуются на отдельных включениях (фиг. 8). Ямки, образующиеся в металлической матрице, как правило, мелкие, неглубокие. В отношении образования ямок можно принять, что на частицах вторых фаз, границах зерен и вблизи ловушек водород существенно облегчает зарождение и рост микропоры, приводя к соответствующему изменению вида поверхности разрушения. Вокруг крупных включений могут образовываться области скола, называемые «рыбий глаз».

При изучении влияния наводороживания в среде сероводорода на ударную вязкость исследовали образцы сталей 32Г2А и 26ХМФА после закалки с 900 °С и отпуска при 675 °С в течение 1,5 ч. Отмечено некоторое снижение работы разрушения в диапазоне температур от –40 до 20 °С для обеих сталей (фиг. 9)².

Выводы. 1. В свете изложенного для развития комплекса водородной энергетики требуется создание новых видов трубной продукции со специальными эксплуатационными свойствами. В специализированных центрах трубной металлургической компании ТМК (АО «РусНИТИ», ООО «ТМК НТЦ») ведутся работы по исследованию поведения материалов при их взаимодействии с водородсодержащей средой, направленные на развитие продукции для водородной энергетиче-

ки. Показана высокая стойкость к ВО основного металла труб большого диаметра класса прочности Х52 с феррито-перлитной структурой при давлении водорода 10 МПа. Исследовано влияния наводороживания при сероводородной коррозии на механические свойства среднеуглеродистых трубных сталей разного химического состава после разных режимов термической обработки. Установлена зависимость степени деградации механических свойств стали 32ХГА от уровня прочности при интенсивном электролитическом наводороживании.

2. Полученные результаты и результаты анализа современных представлений об особенностях водородного охрупчивания применительно к трубным сталям по совокупности будут использованы при разработке стандартов, начатой в техническом комитете по стандартизации ТК357 «Стальные и чугунные трубы и баллоны». Разработка ведется с учетом общих требований, изложенных в стандартах на трубопроводы ASME 31.12 «Hydrogen piping and pipelines», IGC DOC 121/14 «Hydrogen pipeline systems» и ряде других. На первом этапе работа по созданию стандартов, не имеющих прямых аналогов в мире, охватывает стальные бесшовные и стальные сварные трубы, а также стальные баллоны для транспортировки и

хранения водорода. К основным требованиям можно отнести повышенную чистоту металла по примесям и неметаллическим включениям, ограничения по максимальным значениям прочностных характеристик, ограничению максимальной твердости основного металла и сварных швов.

Авторы выражают искреннюю благодарность всем коллегам, принимавшим участие в постановке отдельных экспериментов и обсуждениях результатов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Bhadeshia, H. Prevention of hydrogen embrittlement in steels / H. Bhadeshia // Mater. Sci. Metallurgy. 2016. V.56(1). P.24—36.
2. Johnson, W. On some remarkable changes produced in iron and steel by the action of hydrogen and acids / W. Johnson // Proceedings of the Royal Soc. London. 1874. V.23. P.169—178.
3. Мороз, Л.С. Водородная хрупкость металлов / Л.С. Мороз, Б.Б. Чечулин. — М. : Металлургия, 1967. 256 с.
4. Колачев, Б.А. Водородная хрупкость металлов / Б.А. Колачев. — М. : Металлургия, 1985. 245 с.
5. Гельд, П.В. Водород в металлах и сплавах / П.В. Гельд, Р.А. Рябов. — М. : Металлургия, 1974. 272 с.
6. ASM : handbook. — Ohio : ASM Int. 2003. V13A, Corrosion : Fundamentals, Testing and Protection. 1135 p.
7. Janiche, W. Werkstoffkunde Stahl / W. Janiche, W. Dahl, H.-F. Klarner, W. Pitsch, D. Schauwinhold, W. Schluter, H. Schmitz. — Dusseldorf : Springer-Verlag, 1985. Band 2. Anwendung. 398 s.
8. Nelson, G.A. // Transactions of Amer. Soc. Mechan. Eng. 1959. V.73. P.205—219.
9. Steels for hydrogen service at elevated temperatures and pressures in petroleum refineries and petrochemical plants // API Recommended Practice 941. 2016. 8th ed.
10. Beachem, C.D. A new model for hydrogen assisted cracking (hydrogen embrittlement) / C.D. Beachem // Metall. Trans. 1972. V.3A. P.437—451.
11. Pfeil, L.B. The effect of occluded hydrogen on the tensile strength of iron / L.B. Pfeil // Proceedings of the Royal Soc. of London. Series A. Containing Papers of a Mathematical and Physical Character. 1926. V.112(760). P.182—195.
12. Djukic, M.B. The synergistic action and interplay of hydrogen embrittlement mechanisms in steels and iron : Localized plasticity and decohesion / M.B. Djukic, G.M. Bakic, V.S. Zeravcic [et al.] // Eng. Fracture Mechanics. 2019. V.216. Art.106528.
13. Graville, B.A. Effect of temperature and strain rate on hydrogen embrittlement of steel / B.A. Graville, R.G. Baker, F. Watkinson // British Welding J. 1967. V.14(6). June.
14. Пумпянский, Д.А. Особенности деформационного упрочнения стали 09Г2С при повышенных температурах / Д.А. Пумпянский, И.Ю. Пышминцев, А.Н. Мальцева, В.М. Хаткевич, А.М. Арсенкин // Металлы. 2021. №5. С.102—108. — (D. A. Pumpyanskiy, I. Yu. Pyshmintsev, A. N. Maltseva, V. M. Khatkevich, A. M. Arsenkin, «Strain Hardening of 09G2S Steel at Elevated Temperatures». Russian Metallurgy (Metally). 2021. №9. P.1128—1134.)
15. Han, G. Effect of strain-induced martensite on hydrogen environment embrittlement of sensitized austenitic stainless steels at low temperatures / G. Han, J. He, S. Fukuyama, K. Yokogawa // Acta Materialia. 1998. V.46. №13. P.4559—4570.
16. Hirayama, T. [S.n.] / T. Hirayama, M. Ogirima // J. Jpn. Inst. Met. 1970. V.34. P.507—510.
17. Omura, T. Effect of surface hydrogen concentration on hydrogen embrittlement properties of stainless steels and Ni based alloys / T. Omura, J. Nakamura, H. Hirata, K. Jotoku, M. Ueyama, T. Osuki [et al.] // ISIJ Intern. 2016. V.56. P.405—412.
18. Пумпянский, Д.А. Особенности фазовых превращений в сталях мартенситного класса для высокопрочных коррозионноустойчивых труб нефтяного сортамента / Д.А. Пумпянский, И.Ю. Пышминцев, С.М. Битюков, Е.С. Алиева, А.А. Гусев, С.Б. Михайлов, М.Л. Лобанов // Металлург. 2021. №11. С.35—42.
19. Briottet, L. Study of the hydrogen embrittlement sensitivity of an X4CrNiMo16.5.1 stainless steel and the associated electron beam weld / L. Briottet, S. Ringeval, S. Tiebaut [et al.] // Proc. ASME Pressure Vessels & Piping Conference (Boston, 2015.). — [S.l.] : PVP, 2015. Art.45283.
20. Lianga, X.Z. Hydrogen embrittlement in super duplex stainless steels / X.Z. Lianga, G.-H. Zhao, M.F. Dodge, T.L. Lee [et al.] // Acta Materialia. 2019. <https://dx.doi.org/10.2139/ssrn.3446899>.
21. Nanninga, N.E. Comparison of hydrogen embrittlement in three pipeline steels in high pressure gaseous hydrogen environments / N.E. Nanninga, Y.S. Levy, E.S. Drexler // Corrosion Science. 2012. V.59. P.1—9.
22. Jewett, R.P. Hydrogen environment embrittlement of metals, prepared by rocketdyne, division of North American Rockwell, Canoga Park, CA for National Aeronautics and Space Administration Washington, DC / R.P. Jewett, R.J. Walter, W.T. Chandler, R.P. Frohberg // NASA Contractor Report NASA CR-2163. 1973.
23. Lam, P.S. Literature survey of gaseous hydrogen effects on the mechanical properties of carbon and low alloyed steels / P.S. Lam, R.L. Sindelar, T.M. Adams // ASME Pressure Vessels and Piping Division Conf. 2007. Paper 26730.
24. Moody, N.R. Hydrogen effects on material behavior / N.R. Moody, A. W. Thompson [eds.] // Warrendale, PA. The Minerals, Metals, and Materials Soc. 1990. P.991—1002.
25. Boukourt, H. Hydrogen embrittlement effect on the structural integrity of API 5L X52 steel pipeline / H. Boukourt // Intern. J. Hydrogen Energy. 2018. V.43. P.19615—19624.
26. Xue, H.B. Characterization of inclusions of X80 pipeline steel and its correlation with hydrogen-induced cracking / H.B. Xue, Y.F. Cheng // Corrosion Science. 2011. V.53. P.1201—1208.
27. Dong, C.F. Hydrogen-induced cracking and healing behavior of X70 steel / C.F. Dong, X.G. Li, Z.Y. Liu, Y.R. Zhang // J. Alloys and Compounds. 2009. V.484. №1—2. P.966—972.
28. Dong, C.F. Effects of hydrogen-charging on the susceptibility of X100 pipeline steel to hydrogen-induced cracking / C.F. Dong, Z.Y. Liu, X.G. Li, Y.F. Cheng // Intern. J. Hydrogen Energy. 2009. V.34. №24. P.9879—9884.

29. *Lam, P.S.* Literature survey of gaseous hydrogen effects on the mechanical properties of carbon and low alloy steels / P.S. Lam, R.L. Sindelar, A.J. Duncan, T.M. Adams // *J. Pressure Vessel Technol.* 2009. V.131. №4. Art. 041408.
30. *Пумпянский, Д.А.* Структура и свойства стали для производства высокопрочных труб нефтегазового сортамента в сероводородостойком исполнении / Д.А. Пумпянский, И.Ю. Пышминцев, А.Н. Мальцева, Д.П. Усков, М.А. Смирнов, А.М. Арсенкин // *Металлург.* 2022. №10. С.8—13.
31. *Пышминцев, И.Ю.* Разработка коррозионно-стойких труб для сред, содержащих сероводород / И.Ю. Пышминцев, И.Н. Веселов, А.Г. Ширяев, Б.А. Ере-
хинский, В.И. Чернухин, А.Б. Арабей // *Территория Нефтегаз.* 2016. №7—8. С.62—71.
32. *Рыжков, М.А.* Особенности фазовых и структурных превращений в рационально легированных сталях для производства высокопрочных труб, стойких к воздействию сред, содержащих сероводород : дис. ... канд. техн. наук / Рыжков Максим Александрович ; науч. рук. И.Ю. Пышминцев ; УрФУ. — Екатеринбург, 2009. 206 с.
33. ANSI/NACE-MR-0175-ISO-15156-2015. Petroleum, Petrochemical, and Natural Gas Industries : Material for Use in H₂S Environments in Oil and Gas Production. — ANSI/NACE/ISO, 2015. 84 p.