

УДК 620.191.33

## ОСОБЛИВОСТІ ДЕФОРМУВАННЯ ТА РУЙНУВАННЯ НИЗЬКОЛЕГОВАНИХ СТАЛЕЙ У ВОДЕНЬВМІСНИХ СЕРЕДОВИЩАХ: ВПЛИВ КОНЦЕНТРАЦІЇ ВОДНЮ В МЕТАЛІ

*І. М. ДМИТРАХ, А. М. СИРОТЮК, Р. Л. ЛЕЩАК*

*Фізико-механічний інститут ім. Г. В. Карпенка НАН України, Львів*

Встановлено основні закономірності впливу концентрації водню в металі на опірність руйнуванню низьколегованих трубних сталей. Зокрема, знайдено характеристичне її значення, за якого змінюється механізм впливу водню на деформування зразків одновісним квазістатичним розтягом: нижче цього значення водень сприяє підвищеній пластичності матеріалу, а вище – його окрихченню. Вперше зафіксовано неоднозначну залежність швидкості росту втомної тріщини від об'ємної концентрації водню в таких сталях під циклічним навантаженням у воденьвмісних середовищах та встановлено певне її значення, за якого циклічна тріщиностійкість сталі підвищується. Виявлено кореляцію між інтенсивністю наводнювання сталей та міцністю пасивної плівки у вершині тріщини, що дає інструментарій для створення ефективних бар'єрів до проникнення водню у матеріал.

**Ключові слова:** *низьколеговані сталі; воденьвмісні середовища; статичні та циклічні навантаження; наводнюваність металу; концентрація водню; водневе окрихчення; підвищена пластичність; тріщиностійкість.*

Використання водню як енергоносія, а також як технологічного середовища для оброблення металевих матеріалів та сплавів, щоб поліпшити їх фізико-механічні або функціональні властивості, залишається актуальною та важливою науковою та науково-технічною проблемою [1]. Загальновідомим є факт про різноманітність його впливу на механічні властивості конструкційних металів і сплавів, однак, все ще відсутні достатньо повні уявлення про весь спектр фізичних механізмів цієї дії, особливості їх реалізації та умови співіснування. Тому концепції та підходи до вирішення принципово важливих проблем водневого матеріалознавства суперечливі [2, 3]. Крім того, більшість досліджень мають суттєвий недолік: дійсне значення концентрації водню в металі невідоме, а ступінь його наводнюваності враховано опосередковано. Але саме об'ємна концентрація водню в металі, як і локальна у зонах підвищеної механічної напруженості матеріалу, є визначальною для реалізації того чи іншого механізму його впливу на характеристики міцності, пластичності та тріщиностійкості конструкцій.

В останні роки автори у співпраці з іншими науковими колективами комплексно досліджували [4–9] низьколеговані сталі, які найчастіше використовують для систем транспортування воденьвмісних середовищ. Вперше порівняльно оцінено особливості наводнювання перспективних трубних сталей з різною границею міцності [4, 5], проаналізовано вплив водню в металі на їх руйнування біля концентраторів напружень [6, 7] та встановлено взаємозв'язок між швидкістю розвитку втомної тріщини і його локальною концентрацією біля її вершини [8, 9].

Нижче узагальнено результати досліджень, виконаних у ФМІ НАН України [10–16], зі встановлення впливу концентрації водню на особливості деформування та руйнування низьколегованих сталей у воденьвмісних середовищах.

Випробовували за відомого значення об'ємної концентрації водню в металі, а зміну механічних характеристик матеріалу та його опірності руйнуванню під впливом водню визначали як функцію концентрації водню.

**Вплив концентрації водню у низьколегованих сталях на характеристики їх міцності за статичного навантаження [11–13].** Стандартні циліндричні зразки діаметром 5 mm, наводнені до заданої об'ємної концентрації  $C_H$ , піддавали однобічному розтягу до руйнування. За кривими “прикладене навантаження–видовження зразка” побудували залежності “напруження  $\sigma$ –деформація  $\epsilon$ ” для різних значень концентрації  $C_H$  у металі. Під час розрахунку напружень  $\sigma$  до уваги брали істинні значення площі поперечного перерізу деформованого зразка і на цій підставі визначали істинні значення границь плинності  $\sigma_Y$ , міцності  $\sigma_U$  та руйнівного напруження  $\sigma_f$  для сталі 20 за різних значень  $C_H$ .

Тенденція зміни поперечного перерізу зразків з різною концентрацією  $C_H$  однакова на всіх стадіях їх деформування, тобто при  $\sigma = \sigma_Y$ ,  $\sigma = \sigma_U$  та  $\sigma = \sigma_f$  [11]. Спочатку зі зростанням концентрації водню площа поперечного перерізу зразків  $S$  інтенсивно зменшується аж до значення  $C_H \cong 0,227$  ppm. Це свідчить про те, що у цьому діапазоні концентрацій деформування зразків супроводжується підвищеними пластичними деформаціями. За подальшого зростання значень  $C_H$  площа  $S$  збільшується. Отже, в цих умовах зразки деформуються за менших пластичних деформацій. Тому можна стверджувати [11, 13], що для низьколегованих сталей існує деяке характеристичне значення концентрації  $C_H = C_H^*$ , за якого змінюється механізм впливу водню на їх деформування та руйнування [10].

Після випробувань зразків на розрив поверхні їх руйнування фрактографічно досліджували на сканівному електронному мікроскопі [17]. Порівняльною оцінкою виявили такі особливості руйнування сталі 20 залежно від концентрації  $C_H$  [11]. Поверхня ненаводненого зразка ( $C_H = 0$ ) має ознаки змішаного руйнування. Тут поряд із “ямковим” рельєфом, що свідчить про типовий в'язкий механізм руйнування, присутній і характерний для квазівідколу, що вказує на крихке руйнування. Зі зростанням концентрації водню збільшується густина ямок на поверхні руйнування і одночасно зникають елементи квазівідколу, тобто зростає інтенсивність пластичних деформацій, які супроводжують руйнування сталі. Це триває аж до концентрації  $C_H \cong 0,227$  ppm включно. Далі з підвищенням вмісту водню на поверхнях руйнування з'являються елементи рельєфу квазівідколу, тобто механізм руйнування сталі поступово знову стає змішаним.

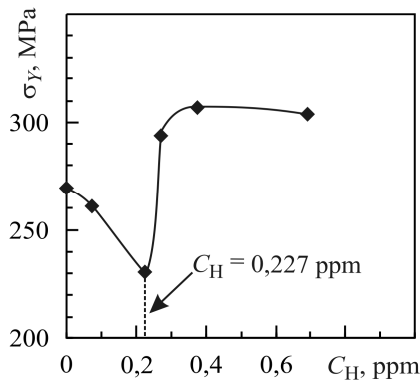


Рис. 1. Залежність границі плинності  $\sigma_Y$  сталі 20 від об'ємної концентрації водню  $C_H$  у металі.

Fig. 1. Dependences of the yield stress  $\sigma_Y$  of 20 steel on the hydrogen concentrations  $C_H$  in metal.

За істинними значеннями площі поперечного перерізу зразків на різних стадіях їх деформування розраховували відповідні істинні значення границі плинності  $\sigma_Y$  залежно від концентрації  $C_H$  [11–13]. Виявили (рис. 1), що за  $C_H \leq C_H^*$  водень спричиняє пластифікацію матеріалу, а при  $C_H \geq C_H^*$  – його окрихчення. Слід зазначити, що для сталі 20 значення  $C_H^*$  достатньо низьке, тобто малі об'ємні концентрації водню полегшують пластичне деформування металу.

Результати досліджень узагальнили у вигляді 3D-діаграми (рис. 2), на якій чітко проявляється специфічна область при  $C_H = C_H^*$ , що відтворює зміну механізму впливу водню на деформування сталі.

Характеристичне значення концентрації  $C_H^*$  можна розглядати як важливий інженерний параметр для оцінювання міцності та руйнування матеріалів та елементів конструкцій у воденьвмісних середовищах, а також під час створення технологій водневого оброблення конструкційних матеріалів для оптимізації їх службових характеристик.

**Вплив концентрації водню на характеристики циклічної тріщиностійкості низьколегованих сталей.** Вище наведені результати досліджень стосуються наводнювання сталей з гладкої деформованої поверхні без дефектів – надрізів та тріщин. Щоб глибше зрозуміти вплив водню на довговічність конструкційних елементів водневої енергетичної інфраструктури в реальних експлуатаційних умовах, потрібно знати як під його впливом поширюються тріщиноподібні дефекти [15, 18]. Тому вивчали особливості розвитку втомних тріщин у сталі 20 під час наводнювання [16].

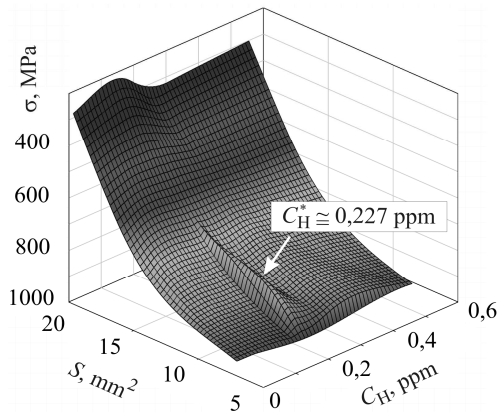


Рис. 2. Узагальнена діаграма впливу концентрації водню  $C_H$  на деформування сталі 20.

Fig. 2. Generalised diagram of the effect of hydrogen concentration  $C_H$  effect of strain behaviour of 20 steel.

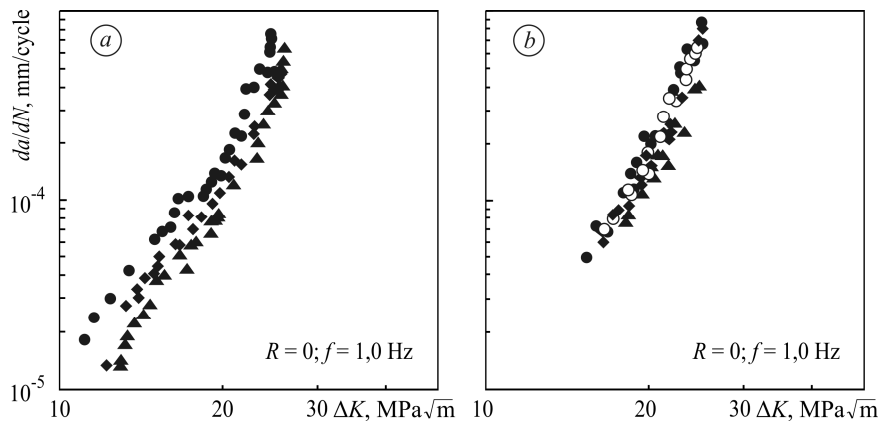


Рис. 3. Діаграми швидкості росту втомної тріщини за різної концентрації водню в зразках: *a* – серія випробувань А (◆ –  $C_H = 0,001$  ppm; ▲ – 0,209; ● –  $C_H = 0,456$  ppm); *b* – серія випробувань В (◆ –  $C_H = 0,001$  ppm; ▲ – 0,209; ○ – 0,514; ● –  $C_H = 1,231$  ppm).

Fig. 3. Fatigue crack growth rate diagrams under different hydrogen concentrations in the bulk of specimens: *a* – test series A (◆ –  $C_H = 0.001$  ppm; ▲ – 0.209; ● –  $C_H = 0.456$  ppm); *b* – test series B (◆ –  $C_H = 0.001$  ppm; ▲ – 0.209; ○ – 0.514; ● –  $C_H = 1.231$  ppm).

Досліджували дві серії зразків зі сталі 20, виготовлених з труб двох різних виробників (серії А та В). Зразки заздалегідь наводнювали до різної концентрації  $C_H$ . Первинно результати випробувань подавали як сукупність експериментальних даних про швидкість росту втомної тріщини  $da/dN$  залежно від розмаху коефіцієнта інтенсивності напружень (КІН)  $\Delta K$  біля її вершини (рис. 3). Візуально виявили деяку невелику різницю між результатами досліджень зразків серій А (рис. 3а) та В (рис. 3б), що можна пояснити природним розкидом даних, властивим для цих випробувань. Однак, якщо накласти ці два графіки, то результати для обох серій випробувань для  $C_H = 0,209$  ppm (точки-трикутники) повністю збіга-

ються. Це вказує на неоднозначну залежність швидкості росту тріщини  $da/dN$  від концентрації  $C_H$ , що і підтверджують отримані результати. Для їх порівняння та аналізу використали залежність Паріса [19]:

$$da/dN = C \cdot (\Delta K)^n,$$

де  $C$  та  $n$  – деякі константи матеріалу та умов випробування. Їх значення та середньоквадратичне відхилення  $r^2$  наведено у таблиці. Високі значення параметра  $r^2$  вказують на коректність такого аналітичного опису.

**Значення параметрів  $C$  і  $n$  у рівнянні Паріса залежно від концентрації водню  $C_H$  у зразках**

$C_H$ , ppm	$n$	$C, \frac{\text{mm/cycle}}{(\text{MPa}\sqrt{\text{m}})^n}$	$r^2$
Серія А			
0,001	4,71	$1 \cdot 10^{-10}$	0,96
0,209	4,86	$5 \cdot 10^{-11}$	0,97
0,456	4,29	$5 \cdot 10^{-10}$	0,96
Серія В			
0,001	5,55	$1 \cdot 10^{-11}$	0,96
0,209	5,16	$2 \cdot 10^{-11}$	0,96
0,514	5,92	$4 \cdot 10^{-12}$	0,98
1,231	5,66	$9 \cdot 10^{-12}$	0,99

Аналітичний опис за залежністю Паріса діаграм швидкості росту втомної тріщини за різної початкової концентрації водню в зразках подано на рис. 4. Виявили неоднозначний вплив концентрації  $C_H$  на ріст втомної тріщини в сталі 20 для обох серій випробувань. Для неї існує певне характеристичне значення  $C_H = 0,209$  ppm, за якого знижується швидкість росту втомної тріщини, а отже, підвищується циклічна тріщиностійкість. Особливо чітко це проявляється за перерізу діаграм при  $\Delta K = 20 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$  (рис. 5) та  $da/dN = 10^{-4} \text{ mm/cycle}$  (рис. 6). Такий ефект можна пояснити [20] взаємодією водню з дислокаціями, який

здатний впливати на них двома шляхами: або блокуючи їх рух, або підвищуючи рухливість. Конкуренція цих його проявів і визначає результуючий ефект: позитивний чи негативний щодо опору матеріалу поширенню втомної тріщини.

Тут важливо зауважити, що одержані результати обмежені ділянкою Паріса [19], тому їх аналіз справедливий тільки для цієї частини діаграми циклічної тріщиностійкості сталі. Для оцінки припорогової ділянки, як і тієї, що передує остаточному катастрофічному руйнуванню матеріалу, необхідні подальші дослідження.

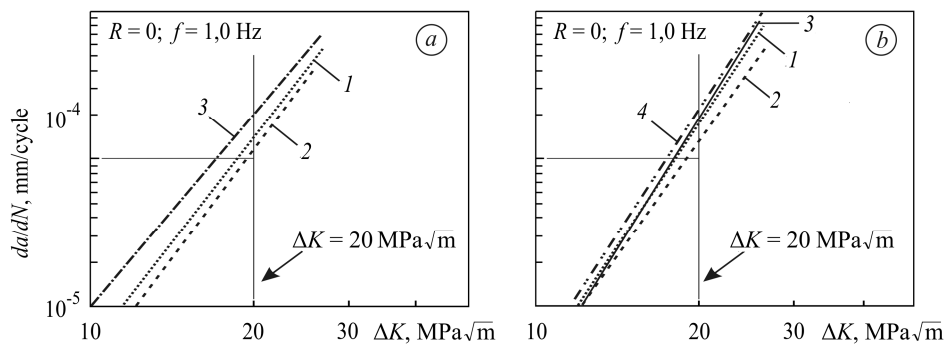


Рис. 4. Аналітичний опис залежністю Паріса діаграм швидкості росту втомної тріщини за різної концентрації водню в зразках: *a* – серія випробувань А (криві 1–3 –  $C_H = 0,001$  ppm; 0,209; 0,456); *b* – серія В (криві 1–4 –  $C_H = 0,001$  ppm; 0,209; 0,514; 1,231).

Fig. 4. Analytic description of fatigue crack growth rate diagrams by a power function (Paris equation): *a* – test series A (curves 1–3 –  $C_H = 0,001$  ppm; 0,209; 0,456); *b* – test series B (curves 1–4 –  $C_H = 0,001$  ppm; 0,209; 0,514; 1,231).

Особливості руйнування поверхонь досліджували для обмеженої області, яка відповідає  $\Delta K = 20 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ , тобто для умов, де вплив концентрації  $C_H$  на швид-

кість росту тріщини найвідчутніший (див. рис. 5 та 6). Візуальним оглядом зображень виявили модифікацію поверхонь руйнування залежно від параметра  $C_H$  (рис. 7).

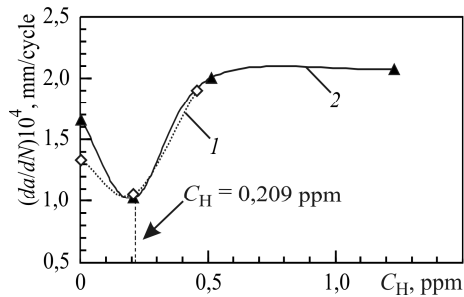


Рис. 5. Fig. 5.

Рис. 5. Залежність швидкості росту втомної тріщини  $da/dN$  за  $\Delta K = 20 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$  від концентрації водню  $C_H$ : 1 – серія А; 2 – серія В.

Fig. 5. Dependence of fatigue crack growth rate  $da/dN$  at  $\Delta K = 20 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$  on hydrogen concentrations  $C_H$  in material: 1 – test series A; 2 – test series B.

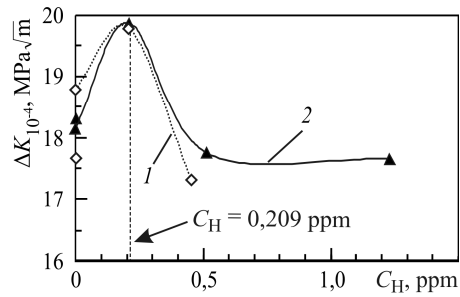


Рис. 6. Fig. 6.

Рис. 6. Залежність розмаху  $\Delta K$  за  $da/dN = 10^{-4} \text{ mm/cycle}$  від концентрації водню  $C_H$ : 1 – серія А; 2 – серія В.

Fig. 6. Dependence of stress intensity factor value  $\Delta K$  at  $da/dN = 10^{-4} \text{ mm/cycle}$  on the hydrogen concentrations  $C_H$  in material: 1 – test series A; 2 – test series B.

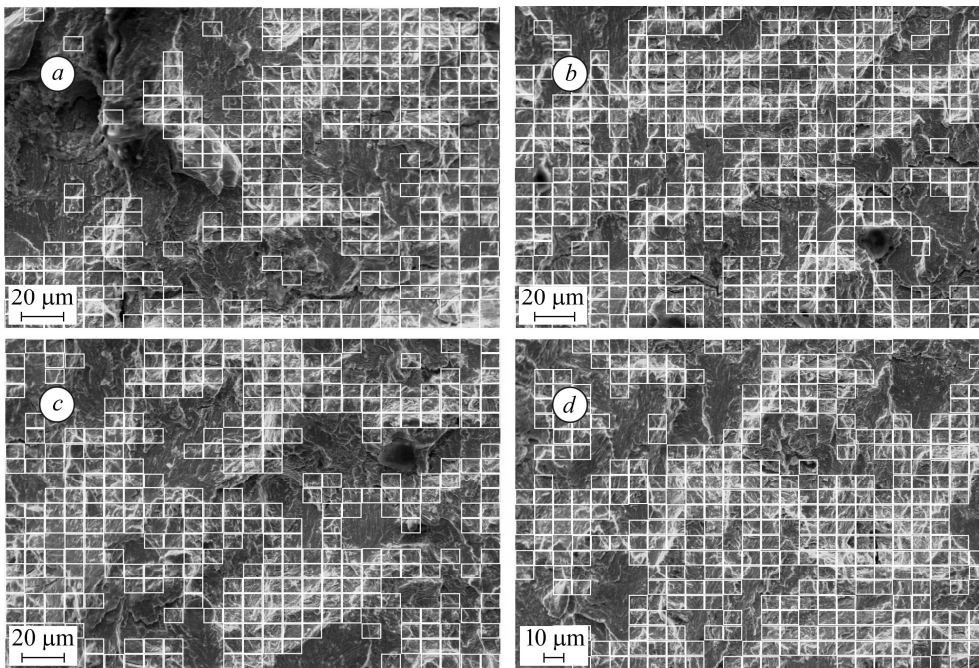


Рис. 7. Особливості поверхонь руйнування сталі під час розвитку втомної тріщини за  $\Delta K = 20 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$  залежно від концентрації водню  $C_H$  у зразках ( $\times 500$ ):  
 a –  $C_H = 0,001 \text{ ppm}$ ; b –  $0,209$ ; c –  $0,514$ ; d –  $1,231 \text{ ppm}$ . Ділянки реалізації зсувного механізму росту втомної тріщини позначені прямокутниками.

Fig. 7. Peculiarities of fracture surface during fatigue crack growth in pipeline steel at  $\Delta K = 20 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$  on the dependence of hydrogen concentrations  $C_H$  in the material ( $\times 500$ ):  
 a –  $C_H = 0.001 \text{ ppm}$ ; b –  $0.209$ ; c –  $0.514$ ; d –  $1.231 \text{ ppm}$ . The sites of the shear fatigue crack growth mechanism detection are marked with rectangles.

За дуже малої концентрації водню у зразках ( $C_H = 0,001$  ppm) поверхня має неоднорідний рельєф, що вказує на змішаний механізм росту втомної тріщини: відрив та зсув (рис. 7a). Тут також присутній і типовий рельєф крихкого квазівідколу. Зі зростанням концентрації водню ( $C_H = 0,209$  ppm) однорідність рельєфу поверхні збільшується, що обумовлено ростом площі, де реалізується зсувний механізм росту втомної тріщини (рис. 7b). Це свідчить про зростання пластичних деформацій упродовж втомного руйнування сталі. З подальшим підвищенням концентрації водню ( $C_H = 0,514$  і  $1,231$  ppm) неоднорідність рельєфу поверхні руйнування посилюється і з'являються деякі сліди розриву та квазівідколу, тобто механізм росту втомної тріщини стає знову градієнтно-змішаним (рис. 7c і d).

Під час цифрової обробки зображень поверхонь руйнування виявили місця реалізації зсувного механізму росту втомної тріщини. Кожне зображення мало площу 786432 пікселів або  $S = 42219 \mu\text{m}^2$ . Використовуючи спеціальну методику [21, 22], зафіксовані ділянки зсувного механізму росту втомної тріщини позначили прямокутниками (рис. 7). Виявили, що їх площа на рис. 7b, є більша, ніж на рис. 7a, c та d, що вказує на переважання цього механізму росту тріщини при  $C_H = 0,209$  ppm.

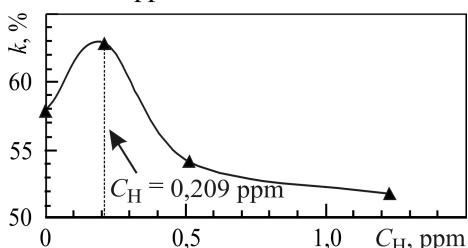


Рис. 8. Залежність характеристичного параметра поверхні руйнування  $k$  від концентрації водню  $C_H$  у зразках ( $\Delta K = 20 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ ).

Fig. 8. Fracture surface characterisation parameter  $k$  as a function of the initial hydrogen concentrations  $C_H$  in specimens ( $\Delta K = 20 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ ).

Щириності зміщується в область вищих значень КІН. Для досліджуваної сталі  $C_H^* = 0,209$  ppm. Необхідно зазначити, що це значення близьке до характеристичного  $0,227$  ppm, за якого змінюється механізм впливу водню на деформування сталі під квазістатичним навантаженням.

Отже, такі характеристичні (порогові) значення концентрації водню в матеріалі, що відповідають переходу від пластифікування до окрихчення, можна розглядати як ключові для оцінювання роботоздатності конструкційних матеріалів у воденьвмісних експлуатаційних середовищах.

**Вплив складу робочого середовища на особливості наводнювання та опір втомному руйнуванню низьколегованих сталей.** Концентрація водню у деформованому металі суттєво залежить від хімічного складу воденьвмісного середовища, з яким він взаємодіє. Внаслідок цього на межі поділу “матеріал–середовище” можуть протікати фізико-хімічні процеси різної природи, а отже, створюватимуться сприятливі умови для абсорбції водню сталями або, навпаки, виникатимуть певні бар’єри (пасивні плівки) для його проникнення в метал [23]. Захисна роль пасивних плівок відома під час корозійних процесів на відкритій гладкій металевій поверхні за дії воденьвмісних середовищ [24]. Також встановлено [25], що пружні та пластичні напруження знижують їх стабільність та збіль-

Для остаточного подання одержаних результатів використали параметр  $k$ , який є часткою площі зображення (у відсотках до загальної), де реалізується зсувний механізм росту втомної тріщини. На його залежності від концентрації  $C_H$  (рис. 8), чітко видно максимум при  $C_H \cong 0,209$  ppm, що додатково підтверджує висновки про неоднозначність впливу об’ємної концентрації водню на ріст втомної тріщини в сталі.

Отримані результати та їхній аналіз дають підставу для такого твердження [16]: існує певне значення об’ємної концентрації водню  $C_H = C_H^*$  у матеріалі, за якого опір поширенню тріщини в ньому зростає і діаграма циклічної трі-

шують дефектність, через що пришвидшується зародження мікротріщин. З іншого боку, за розвитку тріщини суцільні пасивні плівки знижують швидкість формування мікротріщин біля вершини макротріщини і, як результат, відчутно підвищують тріщиностійкість сталі [26].

Нижче проаналізували утворення на поверхні металу пасивних плівок. Їх міцність оцінювали залежно від концентрації пасивувального компонента у воденьвмісному середовищі, а також встановили кореляцію між швидкістю росту втомної тріщини та міцністю пасивної плівки у її вершині та інтенсивністю наводнювання сталі. Досліджували балкові зразки зі сталі 20 прямокутного поперечного перерізу. Початкові тріщини довжиною  $a_0 = 6 \pm 0,1$  mm ініціювали за циклічного навантаження чистим згином у повітрі. Як базове корозивне воденьвмісне середовище використали 3%-й водний розчин NaCl, а як пасивувальний компонент – домішки  $\text{NaNO}_2$  п'яти різних концентрацій  $C_{\text{NaNO}_2}$  (0,007; 0,03; 0,07; 0,14 та 0,21 mol/l). На спеціальному устаткуванні [27] вимірювали електрохімічні умови біля вершини тріщини.

Перед випробами камеру заповнювали воденьвмісним середовищем визначеного складу і реєстрували залежність зміни електродного потенціалу  $E_t$  біля вершини тріщини від часу експозиції  $\tau$ . Стабілізація значень  $E_t$  на деякому рівні  $E_t^{stab}$  вказувала на закінчення формування окисної плівки біля вершини тріщини. Після цього зразок монотонно навантажували згинальним моментом  $M$  і одночасно реєстрували діаграму “прикладений згинальний момент  $M$ –електродний потенціал у вершині тріщини  $E_t$ ” (рис. 9), яка слугувала основою для визначення критичного навантаження  $M^*$ , яке відповідає руйнуванню пасивної плівки у вершині тріщини. Як індикатор цього явища використали факт різкої зміни потенціалу  $E_t$  проти стабілізованого значення  $E_t^{stab}$  (див. рис. 9, точка  $A$ ). Таким чином, міцність пасивної плівки у вершині тріщини можна оцінити як  $\Delta M^* = M^* - M_0$ .

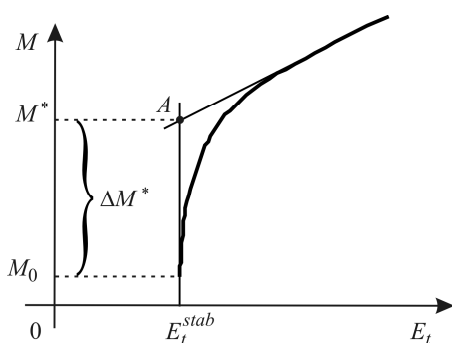


Рис. 9. Fig. 9.

Рис. 9. Діаграма “прикладений згинальний момент  $M$ –електродний потенціал у вершині тріщини  $E_t$ ”.

Fig. 9. Diagram “applied bending moment  $M$  vs. electrode potential at the crack tip  $E_t$ ”.

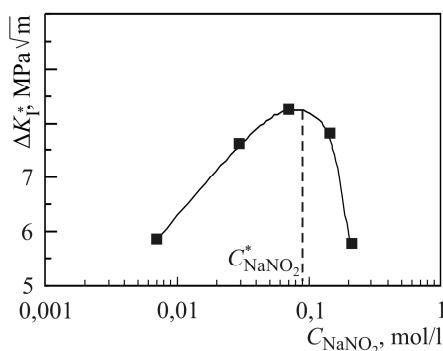


Рис. 10. Fig. 10.

Рис. 10. Залежність параметра  $K_1^*$  від концентрації  $C_{\text{NaNO}_2}$ .

Fig. 10. Dependence of the parameter  $K_1^*$  on the concentration  $C_{\text{NaNO}_2}$ .

Маючи значення  $\Delta M^*$  та довжину тріщини  $a_0$ , за відомою формулою [28] вдається підрахувати критичне значення КІН  $K_1^*$ , яке визначає міцність пасивної плівки у вершині тріщини. Його можна розглядати як базове під час досліджень руйнування конструкційних сталей у воденьвмісних середовищах. Встановили

неоднозначну залежність (рис. 10) параметра  $K_I^*$  від концентрації  $\text{NaNO}_2$  у середовищі: існує деяке значення  $C_{\text{NaNO}_2}^*$ , за якого він максимальний, тобто досягається найвища міцність пасивної плівки у вершині тріщини. Це можна пов'язати з кінетичними особливостями формування пасивних плівок. Аналіз їх зображень на поверхні сталі засвідчує таке (рис. 11). За низьких концентрацій  $\text{NaNO}_2$  пасивна плівка утворюється доволі повільно і через електрохімічну неоднорідність матеріалу у вершині тріщини існують певні мікроділянки з потенціалом, негативнішим, ніж рівноважний утворення окислу [23]. У цьому випадку реакція відбувається у зворотному напрямку і метал відновлюється з окисної плівки. У результаті така плівка достатньо тонка і пошкоджена. За високих концентрацій  $\text{NaNO}_2$  формується товста пасивна плівка, однак, через високу швидкість процесу достатньо пориста, що впливає на характеристики її міцності. Отже, є певна оптимальна концентрація  $C_{\text{NaNO}_2}^*$ , що забезпечує максимальну міцність пасивної плівки у вершині тріщини (параметр  $K_I^*$ ). Для розглянутої системи “матеріал–середовище” – це 0,095 mol/l.

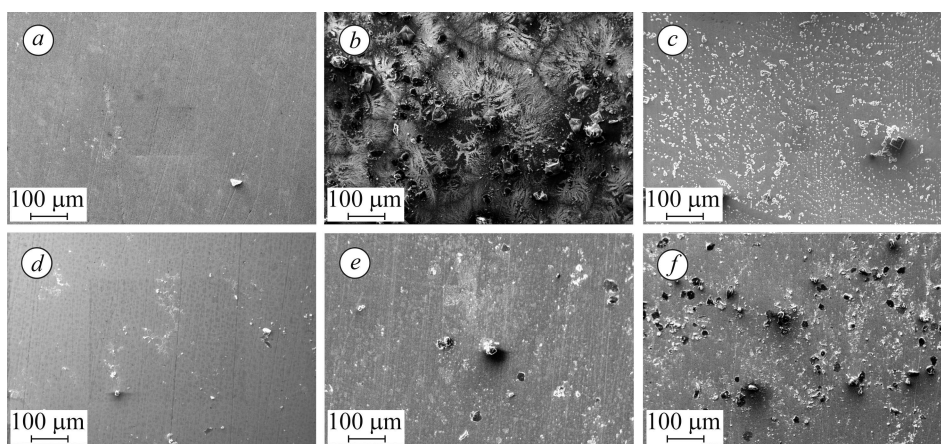


Рис. 11. Зображення пасивних плівок на поверхні сталі, сформованих за різних концентрацій  $\text{NaNO}_2$  у базовому воденьвмісному середовищі ( $\times 100$ ):  
*a* –  $C_{\text{NaNO}_2} = 0$  mol/l (повітря); *b* – 0,007; *c* – 0,03; *d* – 0,07; *e* – 0,14; *f* – 0,21 mol/l.

Fig. 11. Images of passive films on the steel surface, formed under different concentration of  $\text{NaNO}_2$  in the basic hydrogen-containing solution ( $\times 100$ ):  
*a* –  $C_{\text{NaNO}_2} = 0$  mol/l (air); *b* – 0.007; *c* – 0.03; *d* – 0.07; *e* – 0.14; *f* – 0.21 mol/l.

Для виявлення можливої кореляції між швидкістю росту втомної тріщини та міцністю пасивної плівки у її вершині досліджували швидкість росту втомної тріщини у середовищі з різною концентрацією  $\text{NaNO}_2$  за частоти циклічного навантаження  $\nu = 0,33$  Hz та коефіцієнта асиметрії циклу навантаження  $R = 0$ . Виявили (рис. 12), що швидкість росту втомної тріщини  $da/dN$  також неоднозначно залежить від вмісту  $C_{\text{NaNO}_2}$ . Більше того, максимальний опір її розвитку (максимальне уповільнення швидкості) зафіксували за концентрації  $C_{\text{NaNO}_2}^* \cong 0,095$  mol/l (рис. 13). Тобто можна зробити висновок про взаємозв'язок між швидкістю росту втомної тріщини і міцністю пасивних плівок у її вершині. Таким чином, цілеспрямовано змінюючи склад середовищ, можна уповільнити ріст втомної тріщини, тобто загальмувати втомне руйнування матеріалу у заданих експлуатаційних умовах.



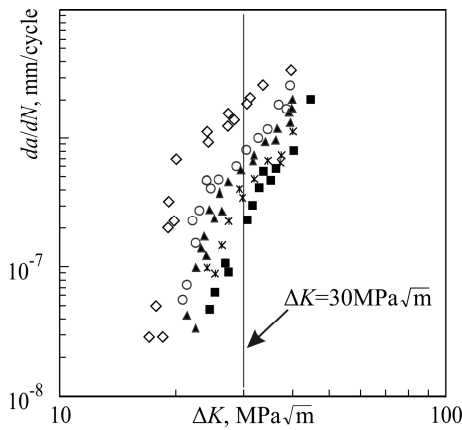


Рис. 12. Fig. 12.

Рис. 12. Діаграми росту втомної тріщини у сталі 20 за різних концентрацій  $\text{NaNO}_2$  у базовому воденьвмісному середовищі (3% розчин  $\text{NaCl}$ ) за  $\Delta K_{\max} = \text{const}$ :  
 $\diamond$  –  $C_{\text{NaNO}_2} = 0,007 \text{ mol/l}$ ;  $\circ$  – 0,03;  $\blacksquare$  – 0,07;  $\times$  – 0,14;  $\blacktriangle$  – 0,21 mol/l.

Fig. 12. Fatigue crack growth diagrams of the 20 steel for  $\Delta K_{\max} = \text{const}$  in the basic hydrogen-containing environment (3% NaCl solution) with addition of  $\text{NaNO}_2$ :

$\diamond$  –  $C_{\text{NaNO}_2} = 0.007 \text{ mol/l}$ ;  $\circ$  – 0.03;  $\blacksquare$  – 0.07;  $\times$  – 0.14;  $\blacktriangle$  – 0.21 mol/l.

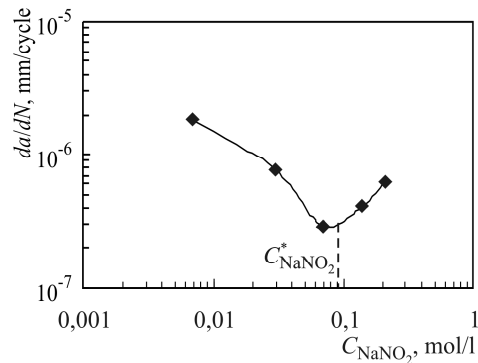


Рис. 13. Fig. 13.

Рис. 13. Залежність швидкості росту втомної тріщини  $da/dN$  у сталі 20 від концентрації  $C_{\text{NaNO}_2}$  за випробувань у воденьвмісному середовищі при  $\Delta K = 30 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ .

Fig. 13. Dependence of the fatigue crack growth rate  $da/dN$  in pipeline steel on the concentration  $C_{\text{NaNO}_2}$  in hydrogen-containing environment for  $\Delta K = 30 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ .

Щоб встановити вплив характеристик пасивних плівок на наводнювання металу, вивчали абсорбцію водню сталлю за їх присутності на поверхні. Виконали п'ять серій випробувань плоских зразків завтовшки 5 mm, на поверхні яких сформували пасивні плівки в розчинах з різною концентрацією  $\text{NaNO}_2$ : 0,007; 0,03; 0,07; 0,14 і 0,21 mol/l. Поверхню наводнювали 2 h за постійного потенціалу катодної поляризації  $E_{\text{cath}} = \text{const}$ , який був дещо негативніший, ніж потенціал корозії  $E_{\text{corr}}$ , для кожного випадку. Використовували методику, описану раніше [13, 16]. Виявили (рис. 14) неоднозначний вплив концентрації  $C_{\text{NaNO}_2}$  у базовому воденьвмісному середовищі на вміст водню у сталі. Деяке мінімальне значення  $C_{\text{H}}$  чітко зафіксували на кривій  $C_{\text{H}} = F(C_{\text{NaNO}_2})$ . Отже, існує деяке характеристичне значення концентрації  $C_{\text{NaNO}_2}$ , за якого на поверхні сталі формуються пасивні плівки з найбільшим опором абсорбції електрохімічно утвореного водню. Це значення дуже близьке до  $\cong 0,095 \text{ mol/l}$ .

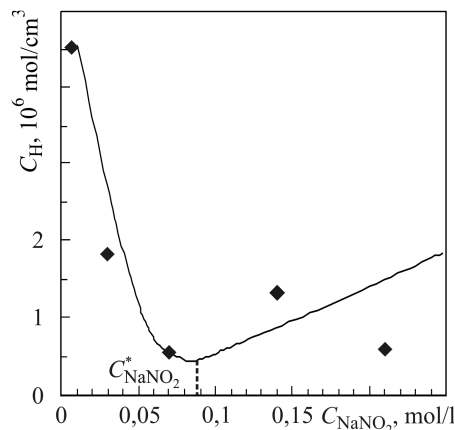


Рис. 14. Залежність вмісту водню  $C_{\text{H}}$  у сталі від концентрації  $C_{\text{NaNO}_2}$  у воденьвмісному середовищі.

Fig. 14. Dependence of hydrogen concentration  $C_{\text{H}}$  in steel on the concentration  $C_{\text{NaNO}_2}$  in hydrogen-containing environment.

Це підтверджує факт, що властивості пасивних плівок визначають проникнення водню у метал. Загалом такий висновок очікуваний та відомий у літературі (див. наприклад, працю [29]), проте отримані результати містять нову інформацію для кількісної оцінки цього явища. Зокрема, свідчать про оптимальні властивості пасивних плівок, які перешкоджають проникненню водню у матеріал. Це підтверджує їх важливість для оцінювання руйнування конструкційних металів в умовах дії наводнювальних середовищ.

### ВИСНОВКИ ТА НАПРЯМКИ ПОДАЛЬШИХ ДОСЛІДЖЕНЬ

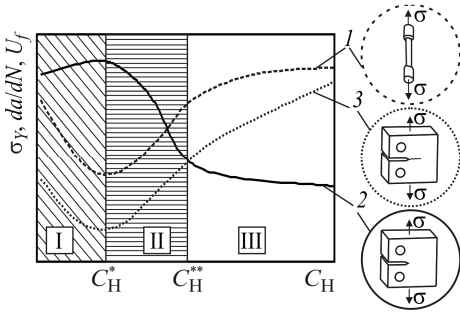


Рис. 15. Діаграма впливу концентрації водню в металі на зміну характеристик міцності низьколегованих конструкційних сталей: 1 –  $\sigma_{YS} = f_1(C_H)$ ; 2 –  $U_f = f_2(C_H)$ ; 3 –  $da/dN = f_3(C_H)$ .

Fig. 15. Hydrogen concentration vs. strength behaviour of low-alloyed structural steels:

$$1 - \sigma_{YS} = f_1(C_H); 2 - U_f = f_2(C_H); 3 - da/dN = f_3(C_H).$$

ки у вершині тріщини, що створює основу для ефективних бар'єрів проникнення водню у матеріал. Основним підсумком аналізу одержаних результатів є те, що за малих об'ємних концентрацій водню в металі ( $C_H = 0,2 \dots 0,3$  ppm) пластичне деформування низьколегованих сталей полегшується. Це явище спостерігається (рис. 15) за різних випробувань: під час визначення границі плинності  $\sigma_Y$  циліндричних зразків (крива 1); встановлення роботи руйнування  $U_f$  [6, 7] зразків із концентратором напружень (крива 2); оцінювання швидкості росту втомної тріщини  $da/dN$  (крива 3). Тобто вплив водню на міцність і довговічність конструкційних металевих матеріалів має декілька механізмів, які можуть реалізуватись і діяти незалежно або співіснувати одночасно (рис. 15, зони I, II, III). Це твердження узгоджується із результатами недавніх досліджень, які виявили [30], що в мало-вуглецевих конструкційних сталях залежно від концентрації водню можуть одночасно діяти два механізми його впливу: спричинені ним підвищені декогезія (HEDE – hydrogen-enhanced decohesion) та локальна пластичність (HELP – hydrogen enhanced localized plasticity). Тому слід розробити та обґрунтувати концепції умов реалізації цих механізмів під час деформування та руйнування низьколегованих сталей феритно-перлітного класу.

**РЕЗЮМЕ.** Установлены основные закономерности влияния концентрации водорода на сопротивление разрушению низколегированных трубных сталей. В частности, найдено характеристическое её значение, когда изменяется механизм влияния на деформирование образцов одноосным квазистатическим растяжением: ниже этого значения водород способствует повышенной пластичности материала, а выше – его охрупчиванию. Впервые выявлена неоднозначная зависимость между скоростью роста усталостной трещины и

Виявлено основні закономірності впливу концентрації водню на опірність руйнуванню феритно-перлітних низьколегованих трубних сталей. Зокрема, встановлено характеристичне її значення, за якого змінюється механізм його впливу в умовах одноосного квазистатичного розтягу матеріалу: нижче цього значення водень сприяє підвищеній пластичності матеріалу, а вище – його окрихченню. Вперше виявлено неоднозначну залежність між швидкістю росту втомної тріщини та об'ємною концентрацією водню за циклічного навантаження низьколегованих сталей у воденьмісних середовищах та існування певного значення його об'ємної концентрації, коли циклічна тріщиностійкість сталі підвищується. Встановлено кореляцію між інтенсивністю наводнювання сталей та міцністю пасивної плівки

объемной концентрацией водорода в металле при циклическом нагружении низколегированных сталей в водородсодержащих средах и установлено определенное значение объемной концентрации водорода, при котором циклическая трещиностойкость стали повышается. Выявлена корреляция между интенсивностью наводороживания сталей и прочностью пассивной пленки в вершине трещины, что создает инструментарий для создания эффективных барьеров для проникновения водорода в материал.

*SUMMARY.* The basic regularities of hydrogen concentration effect in the metal on fracture resistance of low-alloyed pipeline steels are established. In particular, the existence of some characteristic value of hydrogen concentration at which the mechanism of hydrogen influence changes, namely: below this value the enhanced plasticity takes places and above – the hydrogen embrittlement occurs, is shown. For the first time, the ambiguous relationship between fatigue crack growth rate and hydrogen concentration in the bulk of steel under cyclic loading of the low-alloyed steels in hydrogen-containing environments is found: there is a certain hydrogen concentration value at which the crack growth resistance of steel increases. The correlation between the intensity of hydrogenation of steels and strength of the passive film at the crack tip was found that gives the instrument for developing the effective barriers against hydrogen permeation into material.

1. *Mulder G., Hetland J., and Lenaers G.* Towards a sustainable hydrogen economy: Hydrogen pathways and infrastructure // *Int. J. Hydrogen Energy.* – 2007. – **32**, № 10–11. – P. 1324–1331.
2. *Effects of Hydrogen on Materials* / Eds.: B. Somerday, P. Sofronis, R. Jones. – Ohio (USA): ASM Int. – Materials Park, 2009. – 766 p.
3. *Hydrogen-Materials Interaction* / Ed.: B. P. Somerday, P. Sofronis. – New York: ASME Press., 2014. – 822 p.
4. *Capelle J., Dmytrakh I., and Pluvinage G.* Comparative assessment of electrochemical hydrogen absorption by pipeline steels with different strength // *Corr. Sci.* – 2010. – **52**, № 5. – P. 1554–1559.
5. *Evaluation of electrochemical hydrogen absorption in welded pipe with steel API X52* / J. Capelle, I. Dmytrakh, Z. Azari, and G. Pluvinage // *Int. J. Hydrogen Energy.* – 2013. – **38**, № 33. – P. 14356–14363.
6. *The effect of hydrogen concentration on fracture of pipeline steels in presence of a notch* / J. Capelle, J. Gilgert, I. Dmytrakh, and G. Pluvinage // *Eng. Fract. Mech.* – 2011. – **78**, № 2. – P. 364–373.
7. *Sensitivity of pipelines with steel API X52 to hydrogen embrittlement* / J. Capelle, J. Gilgert, I. Dmytrakh, and G. Pluvinage // *Int. J. Hydrogen Energy.* – 2008. – **33**, № 24. – P. 7630–7641.
8. *Relationship between fatigue crack growth behaviour and local hydrogen concentration near crack tip in pipeline steel* / I. M. Dmytrakh, O. D. Smiyan, A. M. Syrotyuk, and O. L. Bilyy // *Int. J. Fatigue.* – 2013. – **50**. – P. 26–32.
9. *Dmytrakh I. M., Smiyan O. D., and Syrotyuk A. M.* Experimental study of fatigue crack growth in pipeline steel under hydrogenating conditions [Електронний ресурс] // *Fracture of Materials and Structures from Micro to Macro Scale: 18<sup>th</sup> European Conf. on Fracture (ECF-18).* – Dresden (Germany): DVM. – 2010.
10. *Панасюк В. В.* Концепція декогезивного впливу водню на метали // *Фіз.-хім. механіка матеріалів.* – 2014. – **50**, № 2. – С. 7–15.  
(*Panasyuk V. V.* Decohesive concept of the interaction of hydrogen with metals // *Materials Science.* – 2014. – **50**, № 2. – P. 161–169.)
11. *Вплив об'ємної концентрації водню в металі на особливості деформування низьколегированої трубопровідної сталі* / I. M. Дмитрах, Р. Л. Лещак, А. М. Сиротюк, О. Л. Лутицький // *Фіз.-хім. механіка матеріалів.* – 2014. – **50**, № 2. – С. 16–23.  
(*Influence of the bulk concentration of hydrogen in the metal on the specific features of deformation of low-alloy pipe steel* / I. M. Dmytrakh, R. L. Leshchak, A. M. Syrotyuk, and O. L. Lutyts'kyi // *Materials Science.* – 2014. – **50**, № 2. – P. 170–178.)
12. *Дмитрах І., Сиротюк А., Лещак Р.* Особливості наводнювання та опір руйнуванню низьколегированих сталей для трубопроводів // *Зб. пр. 5-ої Міжнар. наук.-техн. конф. “Механіка руйнування матеріалів і міцність конструкцій”, 24–27 червня 2014 р. / Під заг. ред. В. В. Панасюка.* – Львів: Фіз.-мех. ін-т ім. Г. В. Карпенка, 2014. – С. 581–592.

13. *Dmytrakh I. M., Leshchak R. L., and Syrotyuk A. M.* Effect of hydrogen concentration on strain behaviour of pipeline steel // *Int. J. Hydrogen Energy*. – 2015. – **40**, № 10. – P. 4011–4018.
14. *Сиротюк А. М., Дмитрах І. М.* Методи оцінювання руйнування та міцності трубопроводних сталей та конструкцій за дії робочих середовищ. Ч. II. Вплив водневовмісних середовищ // *Фіз.-хім. механіка матеріалів*. – 2014. – **50**, № 4. – С. 7–17.  
(*Syrotyuk A. M. and Dmytrakh I. M.* Methods for the evaluation of fracture and strength of pipeline steels and structures under the action of working media. P. II. Influence of hydrogen-containing media // *Materials Science*. – 2015. – **50**, № 4. – P. 475–487.)
15. *Критерії міцності та працездатності конструкційних сталей у водневому середовищі із урахуванням їх наводнювання біля дефектів – концентраторів напружень* / І. М. Дмитрах, М. Г. Стащук, А. М. Сиротюк, О. Л. Білий, М. І. Дорош // *Водень в альтернативній енергетиці та новітніх технологіях* / За ред. В. В. Скорохода, Ю. М. Солоніна. – К.: КІМ, 2015. – С. 339–348.
16. *Effect of hydrogen concentration on fatigue crack growth behaviour in pipeline steel* / I. M. Dmytrakh, R. L. Leshchak, A. M. Syrotyuk, and R. A. Barna // *Int. J. Hydrogen Energy*. – 2017. – **42**, № 9. – P. 6401–6408.
17. *Scanning Electron Microscope Zeiss EVO-40XVP. User Manual (Version: 1.0)*. – Cambridge (England): Carl Zeiss SMT Ltd, 2005. – 52 p.
18. *Fracture mechanics defect assessment diagram on pipe from steel P264GH with a notch* / H. Moustabchir, C. I. Pruncu, Z. Azari, S. Hariri, and I. Dmytrakh // *Int. J. Mech. and Mater. on Design*. – 2016. – **12**, № 2. – P. 273–284.
19. *Paris P. and Erdogan F.* A critical analysis of crack propagation laws // *J. Basic Eng.* – 1963. – **85**, № 4. – P. 528–533.
20. *Murakami Y., Kanezaki T., and Mine Y.* Hydrogen effect against hydrogen embrittlement // *Metallurg. and Mater. Transact.: A*. – 2010. – **41**, № 10. – P. 2548–2562.
21. *Комп'ютерний аналіз характерних елементів фрактографічних зображень* / Р. Я. Косаревич, О. З. Студент, Л. М. Свірська, Б. П. Русин, Г. М. Никифорчин // *Фіз.-хім. механіка матеріалів*. – 2012. – **48**, № 4. – С. 53–60.  
(*Computer analysis of characteristic elements of fractographic images* / R. Ya. Kosarevych, O. Z. Student, L. M. Svirs'ka, B. P. Rusyn, and H. M. Nykyforchyn // *Materials Science*. – 2013. – **48**, № 4. – P. 474–481.)
22. *Image segmentation based on the evaluation of the tendency of image elements to form clusters with the help of point field characteristics* / R. J. Kosarevych, B. P. Rusyn, V. V. Korniy, and T. I. Kerod // *Cybernetics and Systems Analysis*. – 2015. – **51**, № 51. – P. 704–713.
23. *Encyclopedia of Electrochemistry*. [V. 4]: *Corrosion and Oxide Films* / Ed.: A. J. Bard, M. Stratmann, and G. S. Frankel. – Wiley-VCH, 2003. – 756 p.
24. *Kaesche H.* *Corrosion of Metals: Physicochemical Principles and Current Problems*. – Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag, 2003. – 598 p.
25. *Zhu Y., Li L., and Wang C.* Effects of tensile stresses on the oscillatory electrodisolution of X70 carbon steel in sulfuric acid solution // *Corr. Sci.* – 2015. – **94**. – P. 445–451.
26. *Effect of passive film on mechanical properties of martensitic stainless steel 15-5PH in a neutral NaCl solution* / Qiang Guo, Jianhua Liu, Mei Yu, and Songmei Li // *Appl. Surf. Sci.* – 2015. – **327**. – P. 313–320.
27. *Dmytrakh I. M.* Corrosion fracture of structural metallic materials: effect of electrochemical conditions in crack // *Strain*. – 2011. – **47**, № 2 (Issue Supplement). – P. 427–435.
28. *Дмитрах І. М., Панасюк В. В.* Вплив корозійних середовищ на локальне руйнування металів біля концентраторів напружень. – Львів: Фіз.-мех. ін-т ім. Г. В. Карпенка, 1999. – 342 с.
29. *Meng G. Z., Zhang C., and Cheng Y. F.* Effects of corrosion product deposit on the subsequent cathodic and anodic reactions of X-70 steel in near-neutral pH solution // *Corr. Sci.* – 2008. – **50**, № 11. – P. 3116–3122.
30. *Hydrogen embrittlement of low carbon structural steel* / M. B. Djukic, V. Sijacki Zeravcic, G. Bakic, A. Sedmak, and B. Rajcic // *Proc. Mat. Sci.* – 2014. – **3**. – P. 1167–1172.

Одержано 16.03.2018