

УДК 669.017:669.788+620.194:621.791+504.062

В. Г. Старчак*, **С. О. Олексієнко**, **К. М. Іваненко**, **С. Д. Цибуля**

НЕБЕЗПЕКА ВПЛИВУ НЕМЕТАЛЕВИХ ВКЛЮЧЕНЬ НА ВОДНЕВУ ДЕГРАДАЦІЮ СТАЛІ

За критеріями оцінки хімічної та електрохімічної активності модельних плавок сталі із певними неметалевими включеннями (НМВ) визначена їх небезпечний вплив на руйнування та водневу деградацію металовиробів. Встановлені нові впливові фактори дії НМВ на корозійно-водневу деградацію сталі: негативний диференц-ефект, електросорбційна валентність. Оцінено різний ступінь небезпечного впливу НМВ на руйнування сталі за участю негативно і позитивно зарядженого водню.

Ключові слова: агресивні середовища, воднева деградація сталі, механізм впливу неметалевих включень на руйнування при статичному, циклічному навантаженні.

Вступ

Науково-технічний прогрес в сучасному машинобудуванні неможливий без конструкційних матеріалів високої якості, технологічності, довговічності, безпеки та надійності в процесі експлуатації, особливо в умовах дії агресивних наводнювальних середовищ і циклічних навантажень [1–9]. За участю водню відбуваються небезпечні корозійно-механічні руйнування (КМР) металоконструкцій: воднева крихкість (ВК), воднева втома, як багатоциклова, так і малоциклова (МЦВВ), розтріскування (КР) та ін. [1, 7–12]. Водень є причиною багатьох специфічних дефектів сталі: флокенів, поруватості, газових пухирів; він знижує пластичні та міцнісні властивості металів (як покриттів, так і основи), їх корозійну тривкість; пришвидшує анодне розчинення наводнюваного металу [1, 13–20].

На конструкційну міцність значно впливає чистота сталі (її забрудненість неметалевими включеннями (НМВ) та газами). Вона разом із структурою, розміром зерен, станом поверхні, визначає час проникнення водню в метал [1, 7, 8, 12–19, 21–29]. Неметалеві включення є ловушками водню, що сприяє розвитку високих тисків водню в металі, в околі НМВ [1, 8, 10–27].

Підвищення чистоти сталі за НМВ — один з основних напрямків подальшого прогресу конструкційних матеріалів та покращення їх якості. Ця характеристика, в значній мірі, визначає комплекс фізико-механічних, фізико-хімічних властивостей металу в агресивних середовищах. НМВ є осередками зародження тріщин в металі, основною причиною руйнування металовиробів при їх експлуатації в робочих розчинах. Вони грають ініціюючу роль в руйнуванні сталі при зварюванні, термічній обробці, динамічному навантаженні, втомних явищах, КР і ВК, утворенні пітингів [1, 7, 8, 12–19, 21–29]. Незважаючи на малий сумарний об’єм НМВ (на 3...4 порядки менше металевої матриці) і невеликі розміри, вони локалізують в своєму околі енергію деформації, яка прикладена до металу, та ініціюють процес руйнування.

*©*Старчак Валентина Георгіївна*, докт.техн.наук, професор, завідувача кафедрою екології та техногенної безпеки Чернігівського державного технологічного університету (ЧДТУ). Спеціалізується в проблемах екології.

Олексієнко Сергій Олександрович, канд.техн.наук, викладач кафедри технології машинобудування ЧДТУ.

Іваненко Костянтин Миколайович — асистент кафедри хімії, протикорозійного захисту і безпеки життєдіяльності ЧДТУ.

Цибуля Сергій Дмитрович, канд.техн.наук, доцент, декан ЧДТУ.

Тому дослідження, направлені на встановлення закономірностей впливу НМВ на гетерофазні реакції та міжфазні взаємодії, що в кінцевому рахунку, визначають технологічні властивості конструкційних матеріалів, а також можливості підвищення їх довговічності в агресивних середовищах, складає важливу задачу матеріалознавства.

В науковій літературі широко обговорюються питання металургійної та технологічної спадковості (технології та режими механічної обробки сталі, зварювання і т.п.), які суттєво впливають на довговічність, витривалість КМ в агресивних середовищах [1, 4–18, 21–27]. Однак багато аспектів цієї важливої проблеми все ще не з'ясовано: недостатньо показана роль НМВ, окремих зон зварного з'єднання (ОМ — основного металу, ЗТВ — зони термічного впливу, ЗШ — зварного шва) у фізичних, фізико-хімічних явищах в об'ємі, робочому шарі, на поверхні сталевих деталей в процесі експлуатації в наводнювальних середовищах.

Мета дослідження

Встановити закономірності впливу НМВ, режимів зварювання на довговічність сталі в агресивних середовищах.

Методичні аспекти

Методики, запропоновані в [2–4] для визначення поведінки КМ в агресивних середовищах (гравіметрія, випробування на КР), дають обмежену інформацію про їх роботоздатність, надійність та довговічність. У зв'язку з цим для вирішення задач, поставлених в дослідженні, залучена комплексна система контролю і оцінки технологічних та споживчих властивостей сталі таї зварних з'єднань (ЗЗ) з врахуванням їх окремих зон (ЗТВ, ЗШ, ОМ) і впливу НМВ [12–18, 21–27, 30, 31].

Результати експериментів та їх обговорення

Чистота сталі за НМВ суттєво впливає на її конструкційну міцність, надійність та довговічність. В цьому аспекті, насамперед, важливе значення має оцінка корозійної активності машинобудівних матеріалів в агресивних середовищах, яка потребує більш детального дослідження. До критеріїв оцінки хімічної та електрохімічної активності конструкційних матеріалів відносяться кінетичні та термодинамічні параметри фізико-хімічної взаємодії їх поверхні, поверхневих шарів з робочими середовищами, а також об'ємні явища, зокрема наводнювання, яке значно знижує довговічність сталі. Встановлення залежностей цих параметрів від хімічної природи НМВ — це один із шляхів до ефективного застосування матеріалів у машинобудуванні.

Досліджували вплив НМВ в сталі 20 і X18H10T програмного забруднення (ПЗ) з переважним вмістом (більше 85%) одного з НМВ: сульфіди — С (FeS·MnS), оксиди — О (глиноземисто-шпінельні фракції), пластичні силікати — ПС (MnO·SiO₂, FeO·SiO₂), нітриди — Н (TiN) на кінетичні та термодинамічні параметри спряжених реакцій взаємодії сталі з робочими середовищами екологічно-небезпечних виробництв: нафтогазового комплексу (двофазні, H₂S-вмісні середовища, NACE), енергетики (травильні розчини хімічної очистки), техніки хімволокна (H₂S-вмісні) та інші, з врахуванням ступеня деформації сталі. Проведено також дослідження стійкості зварних з'єднань (ЗЗ) сталі 09Г2ФБ в агресивних середовищах при кооперативній дії ЕМП (електромагнітного поля).

Катодне відновлення водню можна розглядати як гетерогенний каталітичний процес, де матеріал електроду виступає як каталізатор. Тому, треба знати, які саме властивості металу є найбільш важливими для водневої деполаризації, як на неї впливає електронний розподіл на його поверхні, з врахуванням впливу хімічної природи НМВ. Останнє дуже обмежено висвітлено в науково-технічній літературі [1–12, 17–32].

Як міру активності можна прийняти величину густини струму обміну i_0 , що є швидкістю реакції в будь-якому напрямку при рівновазі і оцінюється екстраполяцією тафелевої залежності до $\eta = 0$ (від i , порядку 1 mA/cm^2): $\lg i_0 = - (a/b) (1)$ або $i_0 = 10^{-(a/b)}$ (2)

Значення $\lg i_0$ наведені в [32] на рис. 1 і в табл. 1.

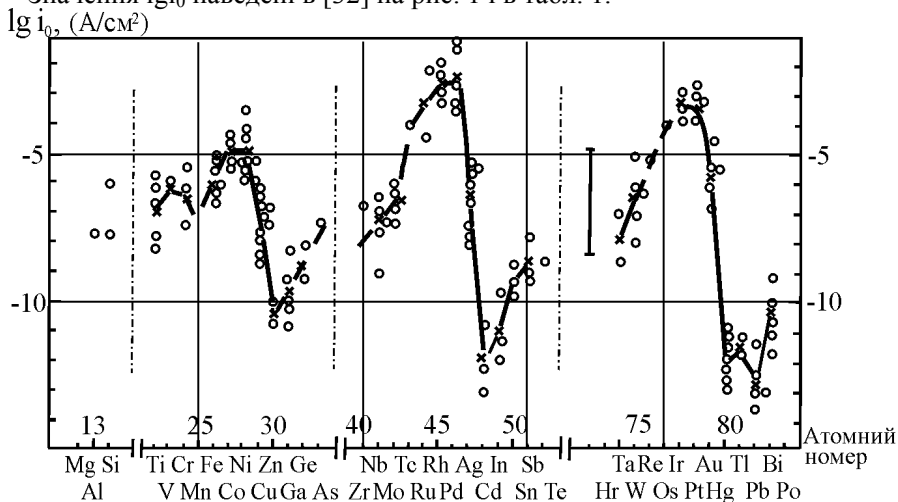


Рис. 1. Значення $\lg i_0$ для різних металів в кислому розчині (1н. HCl, 1н. H₂SO₄), PЗЕ – рідкоземельні елементи [32].

Густина струму обміну змінюється в 1010 разів при переході від найбільш активних до найменш активних металів (від Pd до Pb від мінус 2,4 до –12,6). Необхідно підкреслити, що таку аномальну зміну каталітичної активності металів можна продемонструвати лише за допомогою електрохімічних досліджень.

В основному, значення $\lg i_0$ для Me є періодичною функцією атомного номеру. На $\lg i_0$ впливає попередня обробка електродів, але при ретельній підготовці поверхні різними способами каталітична активність ($\lg i_0$) одного і того ж порядку. На $\lg i_0$ впливає специфічна адсорбція аніонів [32] та має значення природа розчинника (табл. 2).

Таблиця 1

Середні значення $\lg i_0$ (A/cm²) в кислих розчинах [32]

ЕЛЕМЕНТ	-LGI ₀	ЕЛЕМЕНТ	-LGI ₀	ЕЛЕМЕНТ	-lg ₀	ЕЛЕМЕНТ	-LGI ₀
PD	2,4	NI	5,2	TI	6,9	GA	9,8
RH	2,5	AU	5,7	AS	(7,3)	BI	10,2
RU	3,3	FE	5,8	NB	7,3	ZN	10,5
IR	3,3	V	6,2	CU	7,4	IN	10,9
PT	3,3	CR	6,4	TE	(7,5)	TL	11,5
OS	4,0	W	6,4	TA	7,8	HG	11,9
TC	4,1	AG	6,4	SB	(8,7)	CD	12,0
CO	4,9	MO	6,5	GE	(8,7)	PB	12,6
RE	5,1	ZR	6,7	SN	9,2		

Таблиця 2

Вплив розчинників на $lg i_0$ (A/cm²) [32]

РОЗЧИННИК	$lg i_0$	V, мВ	РОЗЧИННИК	$lg i_0$	V, мВ	A, В
РТУТЬ (0,1Н.НCl)			ЗАЛІЗО (1Н. НCl)			
H ₂ O	-11,8	117	H ₂ O	-6,9	120	0,69
CH ₃ OH	-11,5	107	CH ₃ OH	-7,3	120	0,51
C ₂ H ₅ OH	-10,8	104	C ₂ H ₅ OH	-5,9	110	0,62
n-C ₃ H ₇ OH	-10,8	102	ЕТИЛЕНГЛІКОЛЬ	-5,1	100	0,55
			ГЛІЦЕРИН	-6,8	100	0,58

Важливу роль грає спорідненість металів до водню: одні з них утворюють сплави проникнення (Fe–H), інші — нестійкі гідриди, що реагують з водою з утворенням водню — рис. 2; деякі не проявляють активності і навіть не адсорбують водень. Із збільшенням адсорбції (абсорбції) водню протягом 30 годин η зменшується, а потім досягає постійного значення при насиченні воднем і утворенні β -фази (нестехіометричних гідридів $MeH < 1$) з параметром ґратки 3,44 кХ. Таке зменшення η (~ на 120 мВ) відповідає зростанню на порядок каталітичної активності. Значення $lg i_0$ залежить також від кристалічної модифікації: спостерігається 10-кратна різниця i_0 .

На каталітичну активність Me впливають три групи їх фізичних, фізико-хімічних та фізико-механічних властивостей: 1 — $r_{ат}$, ρ_{Me} , стисливість та інші, 2 — $\Delta H_{пл.}$, $\Delta H_{вип.}$, $T_{кип.}$, $T_{пл.}$ та інші, 3 — $\Delta \Phi_M$ — зміна роботи виходу електрону \bar{e} , потенціал нульового заряду $E(0)$.

Для першої групи властивостей Me η стає мінімальною при відстані між атомами $2,67 \cdot 10^{-10}$ м, що еквівалентно відстані між молекулами H₂O в твердому стані [32]. Для об'ємноцентрованих, ґранецентрованих кубічних ґраток Me максимальна величина $lg i_0$ відповідає $r_{ат} = 1,37 \cdot 10^{-10}$ м. Разом з тим, для Pt, W, Mo, які мають близькі $r_{ат}$ ($1,34$ — $1,38 \cdot 10^{-10}$ м) i_0 відрізняються в 10^5 разів. Але $lg i_0$ має тенденцію до зменшення із збільшенням $r_{ат}$. Відмічається [32] про лінійну залежність між константою Тафеля "а" і зворотною величиною квадратного кореня із стисливості, а також модулями Юнга і зсуву. Таким чином, із збільшенням $r_{ат}$, ρ , стисливості, твердості $lg i_0$ монотонно зменшується.

Залежність $lg i_0$ від $T_{кип.}$, $T_{пл.}$, $\Delta H_{пл.}$, $\Delta H_{вип.}$ має вулканоподібний характер. Завдяки участі \bar{e} металу в реакції утворення водневої частинки (H, H₂), можна зазначити, що на каталітичну активність впливає легкість виходу \bar{e} з металу і спорідненість металу до водню. Встановлена лінійна залежність тафелевої константи "а" від Φ_M , при цьому Me з низькою і високою перенапругою η виявляють різну залежність "а" від Φ_M . На рис. 3 показана залежність $lg i_0$ від Φ_M для різних Me [32, 33], ϵ і лінійної залежності тафелевої константи від $E(0)$ для Me з високою та низькою η з однаковим нахилом v_k [32]. На рис. 4 приведена залежність η від типу Me (sp-, d-Me) в кислому та лужному розчинах.

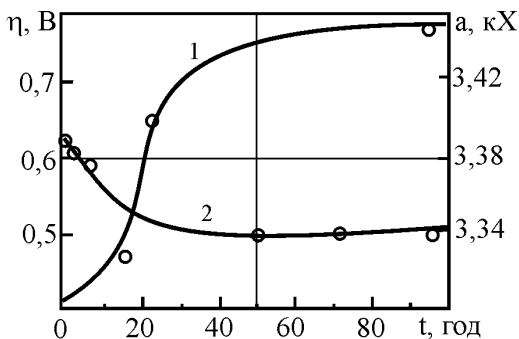


Рис. 2. Зміна η (крива 1), параметра решітки (крива 2) при катодній поляризації Nb (5mA/cm²) в 1н.Н₂SO₄.

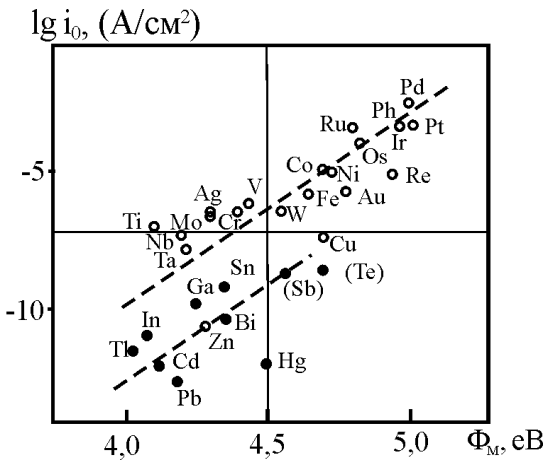


Рис. 3. Залежність $\lg i_0 = f(\Phi_M)$ [32].

Отже, встановлення кінетичних та термодинамічних параметрів катодного відновлення водню, анодного розчинення сталі в різних агресивних середовищах в залежності від ступеня її деформації та хімічної природи НМВ представляє важливу задачу визначення механізму електрохімічних спряжених реакцій і причин руйнування конструкційних матеріалів.

Кореляційну залежність $\lg i_0$ від роботи виходу електрону Φ_M показано на рис. 5. Мінімальні I_H спостерігаються на сталі 20 ПЗ і X18H10T з Н (0,036 і 0,069 А/м²), що відповідає найменшим значенням Φ_M (5,25 і 5,29еВ). Максимальні I_H , Φ_M на сталях з С (0,74, 1,0А/м² і 5,44 5,46еВ). Мінімальні значення Φ_M на сталі з Н можуть сприяти активізації поверхневої модифікації сталі за рахунок інтенсифікації π -дативної взаємодії з переносом заряду з металу на ліганд.

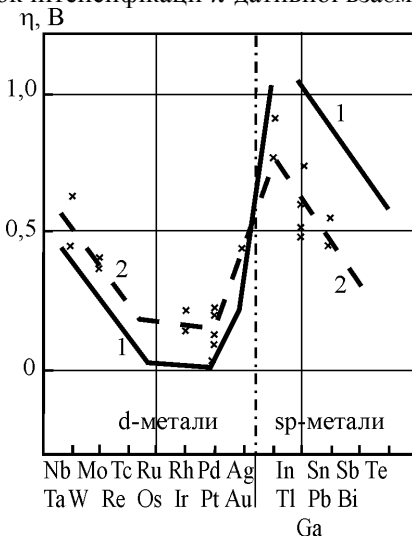


Рис. 4. η на d- і sp-металах. 1 – кислий, 2 – лужний розчин ($i = 1 \text{ А/см}^2$) [135, 202].

Вплив температури, ступеня деформації сталі ПЗ на струм обміну за воднем, показано в табл. 3 на прикладі нітридів (Н) і сульфідів (С) в 0,1н. H₂SO₄. Сульфідні включення у всіх випадках підвищують i_H^0 — максимальне значення спостерігається при 313К ($i_H^0 = 6,31 \text{ А/м}^2$). З підвищенням температури i_H^0 зростає. Більш чутливі НМВ до температури — нітриди титану: коефіцієнт Вант-Гоффа вище за С в 1,3 рази при $\epsilon = 0$ і в 3,4 рази при $\epsilon = 0,4\%$ (табл. 3).

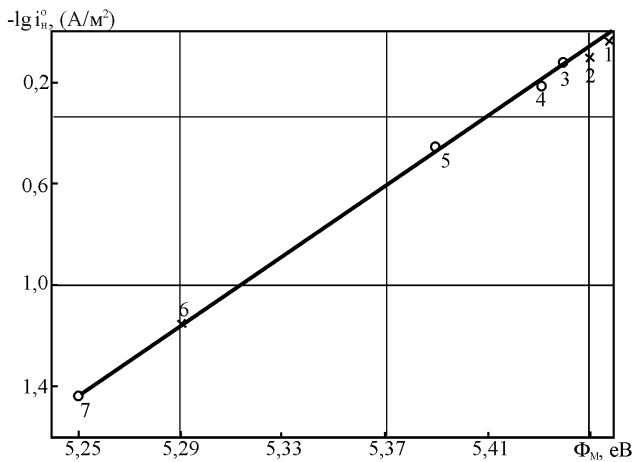


Рис. 5 Кореляційна залежність $lg i_0 = f(\Phi_m)$ сталі 20 ПЗ (o) та X18H10T (x), $\epsilon = 0$, в NACE; 1,3 – С, 2,4 – О, 5 – ПС, 6,7 – Н.

Таблиця 3

Вплив ступеня деформації ($\epsilon, \%$) і температури (Т) на струм обміну за воднем i_H (А/м²) на сталі 20 ПЗ в 0,1н. Н₂SO₄

НМВ	E, %	$i_H^0, A/m^2$			E _{акт} , кДж/моль
		293	303	313	
Н	0	0,032	0,182	0,955	141,71
	0,4	0,036	0,398	4,365	199,16
С	0	0,100	0,407	1,660	116,82
	0,4	0,63	1,995	6,310	95,75

З підвищенням Т струм обміну за воднем на деформованій сталі 20 з Н зростає за експоненціальною залежністю, в порівнянні з $\epsilon = 0$ (від 1,1 до 4,6), а на сталі з С знижується від 6,3 (при 293 К) до 3,8 (при 313 К) за прямолінійною залежністю.

Кратність підвищення i_H на сталі 20 з С проти Н складає:

T	293	303	313
E = 0	3,1	2,2	1,7
E = 0,4	17,5	5,0	1,5

Найбільша чутливість до деформованого стану сталі спостерігається при T = 293 К. Вона знижується при підвищенні температури від 293 К до 313 К в 11,7 разів. На недеформованій сталі ($\epsilon = 0$) із зростанням T кратність підвищення $i_H(C) / i_H(H)$ зменшується в 1,8 рази. В HCl i_H менше, ніж в H₂SO₄. Кратність зменшення складає:

НМВ	Н	О	ПС	С
pH1	1,3	1,8	1,5	2,0
pH0	2,6	6,0	3,3	7,0

Таким чином, i_H в H₂SO₄ зростає проти HCl з підвищенням кислотності розчину від 2,0 у Н до 3,5 у С.

Кінетичні і термодинамічні параметри спряжених процесів на сталі 20ПЗ, X18H10T в різних агресивних середовищах представлені в табл. 4, 5, рис. 6, 7.

Швидкість саморозчинення сталі з різними НМВ в нейтральному середовищі менше, ніж в 0,1н. HCl в 5—25,9 разів. За небезпекою НМВ в сталі 20 ПЗ 3% NaCl можна скласти такі ряди (табл. 4, 5):

за i_c, i_k : ПС > С > Н > О, за i_a : ПС > С > О > Н.

в 0,1н. HCl за i_c, i_a : С > О > ПС > Н, за i_k : О > ПС > С > Н.

Величина потенціалу саморозчинення E_c помітно залежить від типу середовища 1–4. Він максимальний в середовищі 1 (3% NaCl), де E_c зменшується на 30 мВ (від Н до С). Додаток C_6H_{14} , CH_3OH (середовище 3) обумовлює максимальний зсув E_c (на 40 мВ), також від Н до С. Присутність H_2S в середовищах 2 і 4 значно зменшує E_c : на 150–160 мВ (максимально у Н). Розбіг між E_c сталі з НМВ зменшується до 20 мВ в (2) і до 25 мВ — в (4).

Мінімальні значення i_c були на сталі X18H10T ПЗ в середовищі 1 (3% NaCl), максимальні — в (4) у двофазному середовищі з добавками до 3% NaCl: C_6H_{14} , CH_3OH і H_2S , 1,7 г/л. За i_c у всіх середовищах (1–4) максимальна небезпека НМВ — на сталі з С:

	C > O > H (1)	C > H > O (2-4)
за i_k	C > H > O (1,3)	H > O > C (2,4)
за i_a	C > O > H (4)	

В (1) і (3), при відсутності H_2S , мінімальну небезпеку мають О. В (2) і (4), з добавкою H_2S мінімальну небезпеку становлять Н. Це пов’язано, насамперед, з механізмом катодної реакції, водневої перенапруги (рис. 6), який наближується в (2) і (4) до уповільненої рекомбінації за порядком реакції за іонами H^+ — “п”:

	C	O	H
(2)	0,52	0,58	0,56
(4)	0,55	0,60	0,59

Таблиця 4

Кінетичні і термодинамічні параметри електрохімічної поведінки сталі 20 (1), X18H10T (2), $\epsilon = 0$ в 3% NaCl

НМВ	i_c	i_k	i_a	E_c	R_p	Сталь
О	0,017	0,75	0,30	0,34	1323,5	1
Н	0,028	1,5	0,27	0,28	803,6	1
С	0,051	1,7	0,45	0,29	441,2	1
ПС	0,063	2,2	0,63	0,28	357,1	1
Н	0,018	0,40	0,22	0,21	1250,0	2

$x/b_k = 0,20$; $b_a = 0,07$ В; E_c, B ; $i_c, i_k, i_a, A/M^2$; $R_p, мОм \cdot M^2$

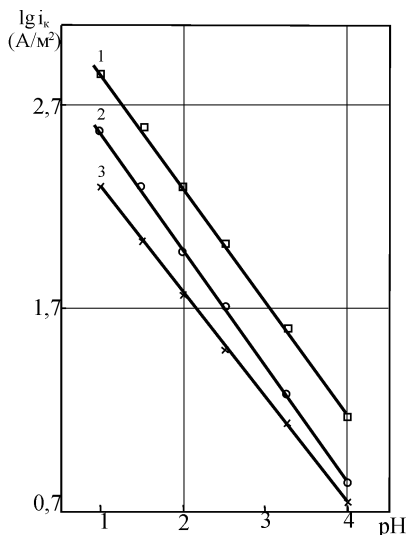


Рис. 6. Кінетичні параметри катодного відновлення водню в середовищі 2; 1–Н, 2–О, 3–С.

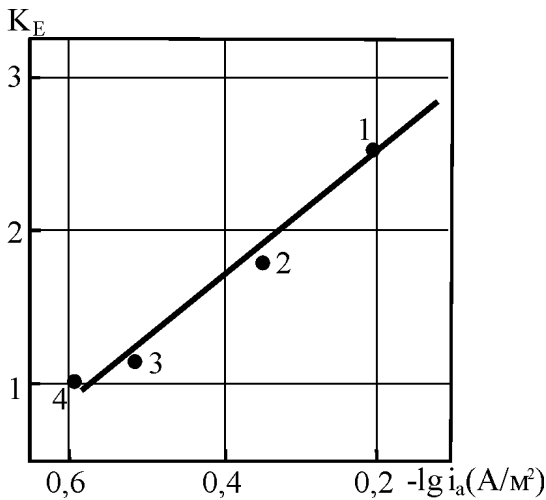


Рис. 7. Кореляційна залежність анодного струму від відносного коефіцієнта концентрації механічних напружень K_E : $K_E = K_{\alpha, \text{НМВ}} / K_{\alpha, \text{мін}}$ (4) $K_{\alpha} = 3E_M / (E_M + 2E_B)$ (5) E_M, E_B – модуль Юнга матриці (м) і включень (в). 1 – ПС, 2 – С, 3 – О, 4 – Н (сталь 20 в 3%NaCl) [17, 18, 25, 26, 34–36].

Таблиця 5

Кінетичні і термодинамічні параметри електрохімічної поведінки сталі 20 (1), X18H10T (2), $\epsilon = 0$ в 0,1н. HCl

НМВ	i_c	i_k	i_a	E_c	R_p	Сталь
О	0,44	6,9	1,6	0,16	52,5	1
Н	0,27	3,2	1,0	0,20	85,5	1
С	0,59	3,7	1,8	0,16	39,1	1
ПС	0,32	4,4	1,3	0,19	72,2	1
Н	0,42	6,3	0,63	0,15	55,0	2

$x / b_k = 0,22; b_a = 0,07B$

Це обумовлює більшу небезпеку С і О, причому швидкість катодного відновлення водню на цих сталях менше, ніж з Н в 2,2–2,7 разів в (2) і в 2,2–2,5 рази в (4). Уповільнення реакції рекомбінації приводить до накопичення водню на поверхні металу і збільшенню наводнювання цих сталей. Навпаки, високі i_k на сталі з Н, сприяють відводу водню:



і значно зменшують небезпеку НМВ щодо наводнювання і можливого водневого окрихнення.

Отже, небезпека НМВ, як у маловуглецевій сталі 20 ПЗ, так і у високолегованій нержавіючій сталі X18H10T ПЗ пов'язана з підвищенням електрохімічної гетерогенності, що зменшує корозійну стійкість сталі.

Разом з тим, важливу роль грають термічні (мозаїчні) внутрішні залишкові напруження IV роду [17, 18, 25, 26, 34–36], що виникають внаслідок різних значень модулів пружності E і коефіцієнтів термічного розширення α сталеві матриці та НМВ, а також концентрація механічних напружень в матриці на міжфазній границі Ме-НМВ за рахунок їх дії як концентраторів напружень.

Аналіз можливої концентрації механічних напружень в матриці на міжфазній границі Ме-НМВ за K_E [17, 18, 25, 26, 34–36] (рис. 7) дав можливість встановити кореляційну залежність $\lg i_a = f(K_E)$: із зростанням K_E — відносного коефіцієнта концентрації механічних напружень (від 1,0 у Н, до 2,5 у ПС), анодний струм збільшується від 0,27 у Н до 0,63 А/м² у ПС — табл. 4, рис. 7.

Корозійна стійкість сталі 20 ПЗ в більш агресивному середовищі (0,1н.HCl) — табл. 5, рис. 8, більше корелює з внутрішніми залишковими термічними напруженнями (σ_{tang}) [3, 17, 18, 25, 26, 34–36]: із зростанням σ_{tang} в

матриці на границі НМВ-Ме від 160 (Н) до 498МПа (О) підвищуються струми саморозчинення i_c (крива 1), анодного розчинення i_a (крива 2), катодного відновлення водню i_k (крива 3) — рис. 8.

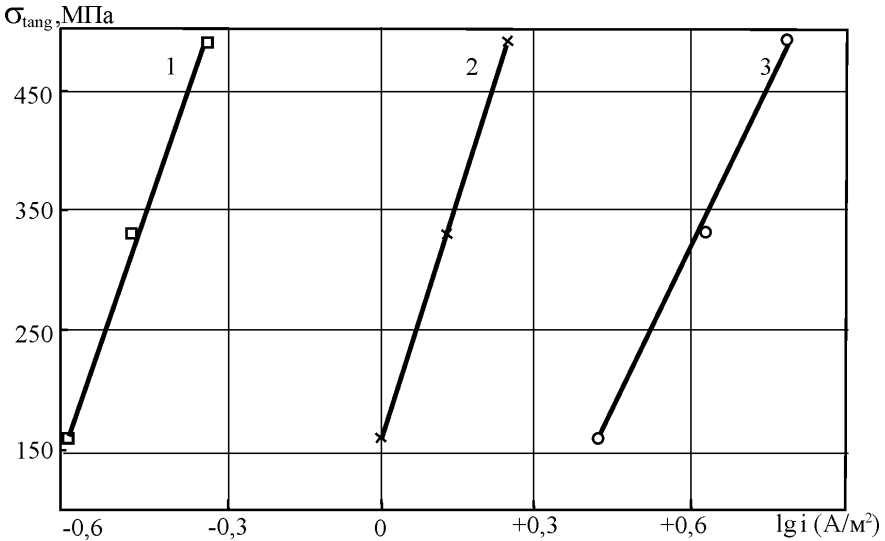


Рис. 8. Кореляційна залежність $lg i = f(\sigma_{tang})$ на сталі 20ПЗ в HCl (0,1n): 1—3 — $lg i_c$, $lg i_a$, $lg i_k = f(\sigma_{tang})$.

Відомо, що небезпека наводнювання часто перевищує корозійну небезпеку [1, 7–19, 21–31]. Неметалеві включення є ловушками водню, тому на міжфазній границі Ме-НМВ можуть виникати великі тиски P, які часто перевищують напруження руйнування [1, 7–19, 21–31].

З вирішенням проблеми погіршення властивостей конструкційних матеріалів при взаємодії з воднем пов'язана практично більшість галузей промисловості, бо водень є неминучим компонентом технологічних середовищ на всіх стадіях одержання і обробки металів. При виплавці він попадає в метал із шихтових матеріалів, пічної атмосфери; при зварюванні — із гігроскопічної вологи електродних покриттів, флюсів. Наводнювання відбувається і при нагріванні під обробку металів тиском, при термічній обробці (джерела водню — продукти згоряння та вологе повітря), при загартуванні сталі у воді. Водень може утворювати гідриди металів, що є зародками внутрішніх тріщин, які полегшують руйнування, а з неметалами — CH₄, H₂S, PH₃, NH₃, що є стимуляторами наводнювання, крім того, вони, послаблюючи когезійні сили, сприяють руйнуванню. Наводнювання відбувається при хімічній та електрохімічній обробці сталі, при нанесенні гальванічних та емалевих покриттів. В цих умовах можуть виникати в приповерхневому шарі пухирі, що приводить до його відшаровування від основного металу. Такі випадки водневої крихкості мають місце в радіотехнічній, приладобудівній промисловості, де широко використовуються гальванопокриття різних деталей, що працюють на згин та скручування. Відомі випадки водневої крихкості сталевих деталей з Cd-покриттям і в авіації [1, 7, 8, 10–16]. Великі збитки завдає водень обладнанню нафтогазового комплексу, трубопровідному транспорті. Раптові поламки в цій галузі часто приводять до техногенних аварій і супроводжуються суттєвим забрудненням довкілля, людськими втратами. Руйнування бурових обсадних колон під впливом водню призводить до втрати нафтових і газових свердловин, а інколи і до всього геологічного горизонту.

Водень є причиною передчасного виходу з ладу різного технологічного обладнання в процесі корозії, виділяючись з багатьох органічних речовин при їх одержанні (синтез вуглеводнів, переробка нафти) і використанні (при терті в органічних мастилах, при механічній обробці із застосуванням мастильно-охолоджувальних рідин).

Розробка нових високоміцних матеріалів та удосконалення відомих, що здатні певний заданий час витримувати значні навантаження при дії водню, сприяють вирішенню нагальної глобальної проблеми, яка стоїть перед людством, по забезпеченню паливно-енергетичними ресурсами в рамках концепції атомно-водневої енергетики. Необхідність підвищення міцності, довговічності конструкційних матеріалів, що використовуються, висуває проблему водневої крихкості металів в розряд найбільш актуальних. Багато перспективних конструкційних матеріалів, що вже використовуються, потребують перевірки на сумісність з воднем з врахуванням конкретних умов експлуатації, параметрів навантаження і робочих середовищ, хімічного складу сталі за основними легуючими елементами, хімічною природою НМВ. Комплексне дослідження поведінки сталі з різними НМВ в наводнювальних середовищах дає основу для прогнозування роботоздатності конструкційних матеріалів в реальних конструкціях, а також створює можливість розробки принципів створення нових модифікованих воденьстійких матеріалів із заданими властивостями.

В рамках цього дослідження дуже важливим є воденьпроникність НМВ, їх спорідненість до водню, можливості накопичення водню на міжфазній границі Ме-НМВ, де в околі НМВ, як правило, є мікропустоти, що відіграють значну роль в розподілі водню в сталі.

Максимальне наводнювання має сталь 20 ПЗ із С (у всіх агресивних середовищах), що вказує на їх найбільшу небезпеку при експлуатації металовиробів в технологічних агресивних середовищах. Мінімальні показники — у сталі з Н. Характерно, що порядки реакцій за іонами водню “n” корелюють в H_2SO_4 з σ_{tang} (рис. 9, крива 2), а в NACE — з K_E (рис. 9, крива 1). Вони наближаються до механізму уповільненої рекомбінації:

	О	ПС	Н	С
в H_2SO_4	0,60	0,55	0,50	0,50
в NACE	0,52	0,58	0,51	0,55

Як видно з рис. 10, із збільшенням σ_{tang} зростає V_H , особливо для більш агресивного середовища, яким є NACE. Із підвищенням показника впливу НМВ на наводнювання β_V ($\beta_V = V_{H,НМВ}/V_{H,2ВДП}$) збільшуються показники впливу НМВ на водневу крихкість та корозійне розтріскування. Більша небезпека сульфідів та оксидів підтверджується при випробуваннях на ВК, КР. В H_2SO_4 (з $i_k = 0,05$ А/см²) дещо змінюється ряд НМВ за небезпекою [17, 25, 26]: С > ПС > О > Н, в інших випадках: С > О > ПС > Н.

Вплив НМВ на КР більший в сталі Х18Н10Т, ніж в сталі 20. Відносний коефіцієнт концентрації механічних напружень K_E (4) на міжфазній границі Ме-НМВ збільшується максимально для О-НМВ (оксидних НМВ): кратність перевищення K_α (5) в сталі Х18Н10Т проти сталі 20 складає:

С	О	Н
1,32	1,41	1,15

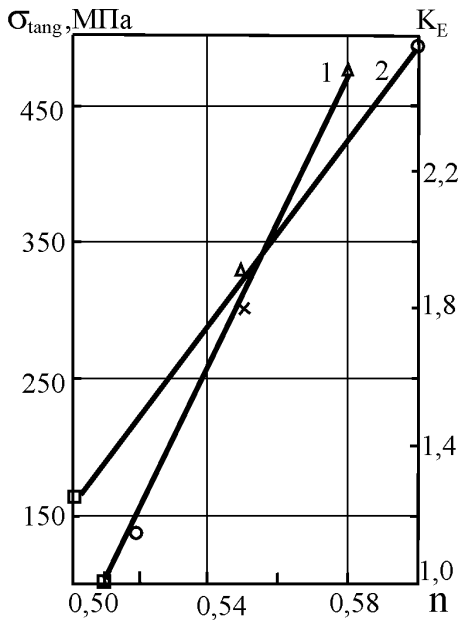


Рис. 9. Кореляційна залежність порядків реакцій за іонами водню “n” від концентрації механічних, термічних напружень на міжфазній границі Me-NMB в сталі 20 ПЗ; 1 — $n = f(K_E)$ в NACE ($\rho=0,94$); 2 — $n = f(\sigma_{tang})$ в H_2SO_4 ($\rho=0,97$).

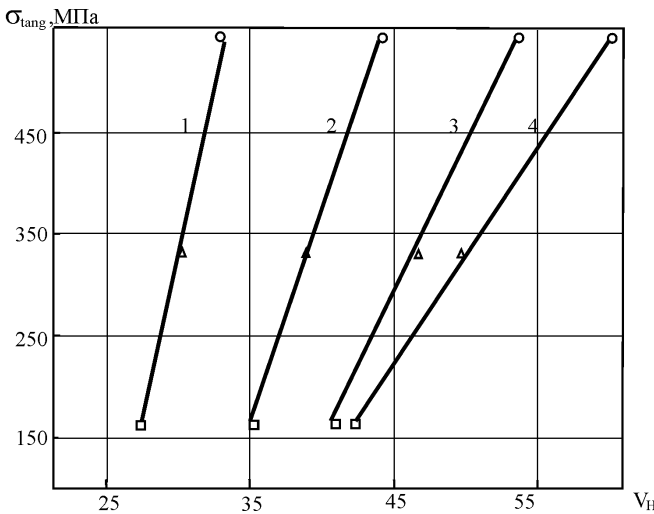


Рис. 10. Кореляційна залежність $V_H = f(\sigma_{tang})$ на сталі 20 ПЗ: 1 — HCl, 2 — H_2SO_4 (0,1н.), 3, 4 — NACE; 1, 2, 4 — $\epsilon = 0,4\%$, 3 — $\epsilon = 0,2\%$, ($\rho=0,98$).

Відзначимо, що за значенням K_a для сталі X18N10T він максимальний у С-НМВ (сульфідних):

С	О	Н
1,37	0,93	0,67

Досить велика чутливість оксидних включень в сталі X18N10T до концентрації механічних напружень обумовлює підсилення негативного диференц-ефекту НДЕ [32, 37] на цій сталі при анодній її поляризації, що пришвидшує КР та МЦВ за рахунок зростання виходу водню за струмом: $\Delta V = V_0 - V_a$ (6), $\Delta V < 0$, $V_a > V_0$. Отже, можливим є прояв водневої крихкості, як в умовах статичного, так і малоциклового навантаження за рахунок так званої водневої втоми (рис. 11).

Стать доцільними рекомендації японських дослідників, що цитуються в роботі [38] (табл. 6), по виведенню із сталі саме дуже небезпечних оксидних включень, та водню, які сприяють корозійно-механічним руйнуванням при статичному та циклічному навантаженні в агресивних середовищах.

Таблиця 6

Задачі позаагрегатної обробки сталей масового призначення

Призначення, вид сталі	Основна мета обробки	Вплив на якість сталі
Конструкційна вуглецева	Зменшення кількості оксидних включень	збільшення пластичності, зменшення кількості макродефектів
Конструкційна низьколегована	Розкислення, зменшення кількості НМВ, видалення Н ₂	зменшення кількості макродефектів, регулювання розмірів зерен, стабілізація прогартовуваності
Товстолистова	Видалення Н ₂ , зменшення кількості оксидних включень	Підвищення чистоти, спрощення ТО, покращання механічних властивостей
Тонколистова	Зневуглицювання, зменшення кількості О-НМВ	зменшення поверхневих дефектів, підвищення пластичності
Для труб, проволочи	зменшення кількості О-НМВ	зменшення числа макродефектів, підвищення пластичності
Рейкова	Видалення водню	Спрощення термообробки
Для лиття та поковок	Видалення водню	Запобігання створенню раковин

Як видно з рис. 11, коефіцієнти впливу середовища при малоцикловому навантаженні β_a^N також вище на сталі X18H10T проти сталі 20, особливо з О-НМВ ($\beta_a^N = 3,90$ проти 3,37). Для них спостерігається максимальний НДЕ ($n_{ef} = 1,40$ проти 1,65 у сталі 20). НДЕ зростає на сталі X18H10T в ряду НМВ: $O > C > H$, на сталі 20: $C > O > PC > H$.

Таким чином, НДЕ сприяє не тільки КР неіржавіючих сталей [37], але й малоцикловій втомі. Його величина залежить від хімічної природи НМВ (рис. 11).

В табл. 7, на рис. 12 показано залежність коефіцієнтів впливу корозійного середовища — β_C , корозійно-наводнювального NACE (β_{NACE}^N) і числа циклів до руйнування K_E при малоцикловому навантаженні від хімічної природи НМВ в сталі 20 ПЗ та їх зв'язок з σ_{tang} .

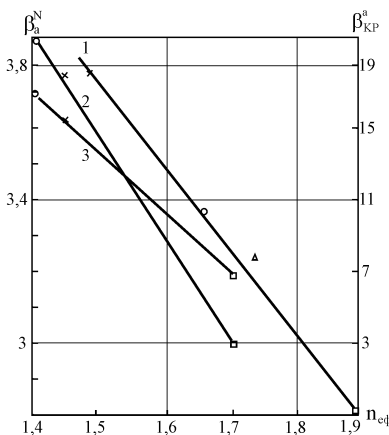


Рис. 11. Кореляційна залежність коефіцієнтів впливу середовища (NACE) при малоцикловому навантаженні β_a^N (1,2), коефіцієнтів впливу НМВ в сталі 20 ПЗ (1) і X18H10T ПЗ, $\varepsilon = 0,4\%$ (3) при статичному навантаженні — $\beta_{кр}^a$ від негативного диференц-ефекту (НДЕ) — n_{ef} [32, 37], $n_{ef} = Q/mF$ (7)

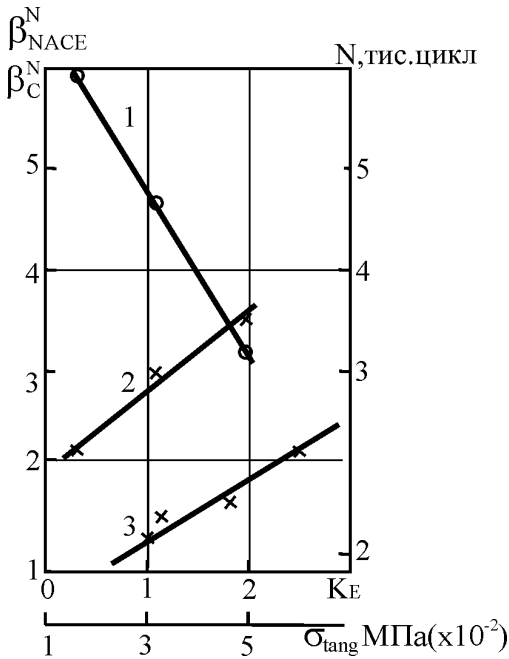


Рис. 12. Кореляційна залежність коефіцієнтів впливу середовища, N , циклів до руйнування при малоцикловому навантаженні (50 цикл/хв) від механічних і термічних напружень: 1,2 — N , $\beta_{NACE}^N =$

$$f(\sigma_{tang}), 3 — \beta_C^N = f(K_E).$$

Таблиця 7

Коефіцієнти впливу середовища на малоциклово втому (МЦВ) сталі 20 ПЗ ($\epsilon = 0,4\%$; 50 цикл/хв)

ПОКАЗНИКИ	НМВ			
	С	О	ПС	Н
N_{II}	13,2	11,0	13,7	12,5
N_C	8,1	7,4	6,5	9,5
N_{NACE}	2,9	3,2	4,6	5,9
β_C^N	1,63	1,49	2,10	1,31
β_{NACE}^N	4,5	3,4	3,0	2,1

Як видно з рис. 12, спостерігаються кореляційні залежності коефіцієнтів впливу середовища β_{NACE}^N і числа циклів до руйнування N (тис. циклів) сталі 20 ПЗ (О, ПС, Н) від термічних (мозаїчних) напружень розтягу σ_{tang} (внутрішні залишкові напруження IV роду) і β_C^N (впливу корозійного середовища) від концентрації механічних напружень на міжфазних границях Ме-НМВ (С, О, ПС, Н) в сталі 20 ПЗ [1, 17, 25, 34–36]. З підвищенням σ_{tang} (МПа) на міжфазній границі Ме-НМВ (від Н до О) зростають в 1,6 рази, β_{NACE}^N , знижується в 1,8 разів число циклів до руйнування. Слід відмітити, що у О-НМВ σ_{tang} перевищують σ_T і наближаються до σ_B . Коефіцієнт впливу корозійного середовища (3%NaCl) β_C^N при випробуваннях на МЦВ збільшується із зростанням відносного коефіцієнту концентрації механічних напружень K_E . Він максимальний на міжфазній границі Ме-НМВ (ПС) — $\beta_C^N = 2,1$, що відповідає $K_{E_{max}} = 2,5$.

Отже, наводнювання грає суттєву роль при руйнуванні сталі як при статичному, так і при циклічному навантаженні. Його прояв безпосередньо пов'язаний з хімічною природою НМВ.

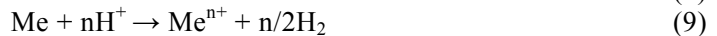
Із збільшенням R_b і зменшенням розміра зерна матриці R_m максимальні напруження розтягу підвищуються. Хоча про наявність термічних напружень, що виникають в околі частинок другої фази при охолодженні металу, відомо давно, але експериментально перевірити цей факт й виміряти такі напруження поки ще не вдалось [17, 25, 34–36]. Спроби виміряти залишкові напруження у НМВ рентгенівським методом були невдалі [8, 17] з причини труднощів розділення цих напружень та напружень II роду, що зрівноважуються в розмірі зерна. В роботах [8, 17, 25] для такої оцінки використаний метод виміру мікротермоелектрорушійної сили (мікротермо-ЕРС). Було показано, що зсув мікротермо-ЕРС в позитивну область вказує на присутність напружень в матриці в околі НМВ, які досягають значних величин.

Крім термічних (мозаїчних) напружень, що виникають під час кристалізації, проката, ковки, термічної обробки, суттєве значення має концентрація механічних напружень у НМВ (максимальні значення K_E мають ПС і С).

Встановлені кореляції коефіцієнтів впливу НМВ β_V , K_P — β_{KP} , β_{NACE} з K_E , σ_{tang} на наводнювання підтверджують їх суттєве значення для визначення експлуатаційної надійності конструкційних матеріалів у металовиробах.

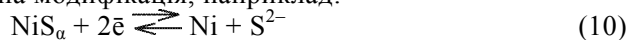
Разом з тим, мінімальна витривалість сталі із С в умовах малоциклового навантаження та корозійного розтріскування (рис. 5–12, табл. 3–5) примушує шукати інші причини такого впливу С-НМВ, насамперед, при взаємодії агресивного середовища з поверхнею металу.

Так, в NACE наводнювання стає ще більш активним за рахунок присутності ще одного стимулятора — ацетат-іонів (CH_3COO^-). Крім того, H_2S сприяє наводнюванню за хімічним механізмом в процесі хімічної корозії [21, 26, 27]. В цих умовах водень більш здатний проникати в глиб металу і утворювати з ним міцні зв'язки, що приводить до ускладнення десорбції, а іноді й незворотної сорбції водню :



Експерименти, проведені нами в HCl, H_2SO_4 , NACE, показали досить значний вклад хімічного механізму (проти електрохімічного) в загальний корозійний процес (в HCl сталь 20 з НМВ — O, $\varepsilon = 0$, $D_x = 0,55$), причому він збільшується при деформації сталі за рахунок дії механохімічного ефекту, а в H_2SO_4 і NACE він вище за HCl.

Хімічному відновленню водню сприяє широкий діапазон редокс-потенціалів (E^0) ОВР, в яких можуть брати участь чисельні іони, молекули, присутні в розчині (та адсорбовані на металі), а також у вигляді сульфідів на поверхні сталі. Наприклад, для заліза: $E^0 = -0,44... + 1,70V$, Ni: $-0,718... + 1,977V$, Cr: $-0,91... + 1,40V$, O_2 : $+ 0,401... + 1,23V$ і т.і. Характерно, що має навіть значення кристалічна модифікація, наприклад:



При цьому E^0 дорівнює $+0,76 V$ (10) та $-0,99 V$ (11).

Локальне анодне розчинення та воднева крихкість (що стимулюється H_2S) сприяють сірководневному (сульфідному) розтріскуванню [21–31].

Отже, зважаючи на важливість поверхневих явищ, зокрема адсорбцію іонів, бажано визначити вплив НМВ на так звану електросорбційну валентність f_N і коефіцієнт часткового переносу заряду λ , що залежить від різниці електронегативностей ($\Delta\chi$) металу та адсорбату [39]. Розраховані значення f_N наведені в табл. 8.

Таблиця 8

Вплив НМВ на електросорбційну валентність f_N (сталь 20ПЗ), адсорбент — Fe

АДСОРБАТ	LG F_N			
	О	ПС	Н	С
H^+	1,73	1,63	0,58	0,28
H^-	-0,74	-0,42	-0,53	-0,21
*/ ДЛЯ ПОРІВНЯННЯ РОЗРАХОВАНА F_N ДЛЯ Fe_3C : ДЛЯ H^+ : LG $F_N = 0,15$, ДЛЯ H^- : LG $F_N = -0,14$				

На основі даних табл. 8 можна зробити висновок також щодо гіпотетичної участі негативно заряджених іонів водню H^- в процесах адсорбції, наводнювання та руйнування сталі. Одержані дані підтверджують нову гіпотезу водневої крихкості [1], пов’язану саме з дією H^- при умові його присутності на поверхні металу. Дані табл. 8 дають можливість стверджувати, що згідно з новою гіпотезою ВК [1], максимальну активність руйнування має сталь 20 ПЗ із сульфідами (С), що підтверджено в табл. 3–8, рис. 3–12.

Ряд активності НМВ на поверхні сталі за f_N :

ЗА H^+	О > ПС > Н > С
ЗА H^-	С > ПС > Н > О

який практично співпадає з рядами небезпеки НМВ за σ_{tang} , K_E , β_{NACE}^N , β_a^N , β_v , $\beta_{кр}$.

Треба зауважити, що важливу роль грають також карбіди, зокрема, цементит (Fe_3C), для H^+ — мінімальну, в порівнянні з НМВ, для H^- — значну. Інтенсивна емісія H^- з насичених воднем зразків, що спостерігалась в [1], підтверджує його участь в утворенні та розвитку тріщини не тільки на поверхні, але й в об’ємі сталі. В останньому випадку, роль НМВ в процесі руйнування металовиробів підсилюється, бо вже в середині металу суттєве значення відіграють границі зерен, де розташовані НМВ.

Корозійностійка хромонікелева сталь X18N10T проявляє, як показали наші експерименти, досить високу чутливість до водню, як в умовах електролітичного наводнювання, так і за даними [8] — в середовищі газоподібного водню. Водневе окрихчення проявляється (статичне навантаження) при низьких швидкостях деформування (максимально при 10^{-2} мм/хв), в діапазоні швидкостей 5–10 мм/хв, практично не відбувається [8]. Максимальний вплив водню при $P_{H_2} = 0,1-35$ МПа, кімнатній температурі (мінімальний — при 473 К). Значне зменшення довговічності сталі при малоцикловому навантаженні відбувається при $P_{H_2} = 0,1-3$ МПа. З підвищенням

амплітуди деформації ($\varepsilon = 0,8\text{--}1,6\%$) негативний вплив водню знижується [8].

В інтерпретації явищ водневої крихкості, водневої втоми сталей, особливо аустенітних, дотепер немає чіткості. При наводнюванні сталі утворюються пересичені тверді розчини водню в металі. Розчинений в кристалічній ґратці, водень створює великі внутрішні тиски (до 1000 МПа) [12–19]. Цей тиск перешкоджає пластичній деформації, обумовлюючи підвищену крихкість і викликаючи появу розтягуючих напружень, достатніх для утворення первинної мікротріщини. Цьому сприяє різниця в розчинності і дифузійній рухомості водню в аустеніті і фериті. Так, підвищення дифузійної рухомості і зменшення розчинності водню при $\gamma \rightarrow \alpha$ -перетворенні, з одного боку, пришвидшує видалення водню з металу, з другого боку — полегшує накопичення водню в локальних ділянках, в околі НМВ. При високотемпературному перетворенні превалує перший процес, а при $T \leq 473\text{--}573\text{ K}$ — другий, що приводить до утворення мікротріщини. Але $\gamma \rightarrow \alpha$ -перетворення відбуваються при деформації сталі як при статичному, так і при малоцикловому навантаженні. При статичному навантаженні гладких зразків характерною особливістю руйнування є наявність поверхневих тріщин. Макробудова зламів свідчить, що відбувається зустрічне зростання тріщин з середини і з поверхні зразку. Поверхневі тріщини утворюються після її зародження і зростання в середині металу. Є фасетки квазісколу при в'язкій серцевині з ямочним мікрорельєфом. При малоцикловому навантаженні з наводнюванням, як і при статичному, спостерігаються фасетки “мартенситного” квазісколу, на фоні типових втомних елементів — бороздок. Автор роботи [8] з використанням рентгеноструктурного аналізу підтвердив суттєве збагачення зламів α -мартенситом як при малоцикловому, так і статичному навантаженні: траєкторія розвитку тріщини слідує за траєкторією утворення мартенситу. Аустеніт діє як акумулятор водню (розчинність водню в ньому на декілька порядків вище ніж в мартенситі, але значно нижча дифузійна рухомість). Безперервне виділення мартенситу (чому сприяють високі тиски водню) утворює нібито “короткозамкнутий ланцюг” [40] для переносу водню, концентрація якого підвищена на міжфазних границях Ме-НМВ, які грають роль осередків зародження мікротріщин в присутності водню. Отже, мартенсит деформації негативно впливає на стійкість сталі X18N10T до ВК, завдяки швидкого локального переносу водню в аустенітній сталі. Термічні, механічні напруження на міжфазних границях Ме-НМВ будуть пришвидшувати локалізацію водню в околі НМВ. Автор [15] зробив аналіз різних гіпотез водневого окрихчення сталі. При збільшенні параметра решітки Fe під дією розчиненого в ній водню на 5% виникають, як відмічається в роботі [15], незначні — до 40 МПа — напруження розтягу. Але ж автор [8] повідомив про зниження пластичності сталі X18N10T (за ψ , δ) при статичному навантаженні вже при $P_{H_2} = 0,1\text{--}35\text{ МПа}$, а при малоцикловому — при 0,1–3 МПа. Приділяється увага і високошвидкісному (вибухоподібному) динамічному крихкому руйнуванню під дією водню.

Накопичення водню на міжфазній границі Ме-НМВ пов'язано з реакцією рекомбінації атомів Н в молекули H_2 , яка є екзотермічною ($-\Delta H_f = 430\text{ кДж/моль}$). Енергія, що звільнюється, може викликати підсилення термічних напружень в матриці у НМВ, які грають роль внутрішніх надрізів, і підсилувати крихке руйнування. При молізації наступних порцій водню, підвищується P_{H_2} , що може легко розширити тріщину; крім того, тиск на границі Ме-НМВ може зростати завдяки можливому утворенню CH_4 :



Фактично ж іде реакція:



Використовуючи рівняння для константи хімічної рівноваги реакції:

$$K = P_{\text{CH}_4} / P_{\text{H}_2}^2 \cdot a_{\text{C}} \quad (14)$$

Можна показати, що тиск

$$P_{\text{CH}_4} = K \cdot P_{\text{H}_2}^2 \cdot a_{\text{C}} \quad (15)$$

значно залежить від P_{H_2} і різко зростає при його збільшенні і підвищенні термодинамічної активності Fe_3C (вуглецю — a_{C}) за рахунок також екзотермічності реакції утворення CH_4 .

Розрахунки ΔG_{298}^0 енергії Гіббса ентальпії ΔH_{298}^0 для реакцій (12), (13) та (16), (17):



показують, що водень *in statu nascendi* (в момент виділення в атомарному стані) дуже хімічно активний, тому термодинамічна ймовірність реакції (16) та (17) значно вища за ймовірність реакцій (12), (13):

	(11)	(12)	(16)	(17)
$-\Delta G_{298}^0$	150,51	80,51	359,86	866,01
$-\Delta H_{298}^0$	99,85	74,85	535,68	946,45

Звертає увагу значення ΔH_{298}^0 реакцій (16), (17), які значно — в 1,25–2,2 рази перевищують екзотермічний ефект при рекомбінації атомів водню. Це сприяє додатковим напруженням матриці, накопиченню дислокацій, вакансій, домішкових атомів, різних дефектів на міжфазній границі Ме-НМВ, що підвищує хемосорбцію водню саме в цих місцях, де спостерігаються чисельні петлі призматичних дислокацій, збільшення густини фігур травлення на 1—2 порядки в наближенні до НМВ [17]. Разом з тим, дислокаційні розетки відсутні у НМВ, розміром менше 5–8 мкм. Можлива генерація нових дислокаційних джерел, вакансій. В металі може існувати достатньо потужний вакансійний потік з напрямком до НМВ, матриця в околі НМВ стає нібито акумулятором вакансій. При їх коагуляції утворюються первинні тріщини, мікрокаверни. Таким чином, НМВ є своєрідним резервуаром, який постійно живить локалізовану у НМВ втомну тріщину вакансіями, що значно впливає на втому сталі. У НМВ, в локальному полі дислокаційних ансамблей, зароджуються субмікротріщини, що виникають в процесі пластичної деформації [1]. Водень заповнює зворотні ловушки — дислокації, що транспортують водень до місця зародження субмікротріщини. Водень, що звільняється з дислокацій, хемосорбується на поверхні зародишевої тріщини та змінює її енергетичний стан (поверхнева енергія знижується). Під впливом водню субмікротріщина далі може розповсюджуватись автокаталітично в полі напружень, утворюючи макротріщину [1, 5–8, 10–19, 21, 25–27].

Таким чином, НМВ грають суттєву роль в поверхневих явищах на металі та в об’ємних, що визначають рівень довговічності сталі в агресивних середовищах, в залежності від встановлених параметрів їх активності в

утворенні механічних та термічних напружень, в збільшенні електрохімічної гетерогенності, адсорбційних та абсорбційних ефектів.

Крім того, експерименти показали, що певний вплив на стійкість окремих зон зварних з'єднань сталі 09Г2ФБ в агресивних середовищах чинить електромагнітне поле, її складові допустимих рівнів ЕП ($f = 100$ кГц, $E = 100$ В/м) і МП ($f = 100$ кГц, $H = 5$ А/м). За більшістю показників (за i_k , i_a) режим зварювання з охолодження більш раціональний, як при відсутності ЕМП, так і в ЕП, МП. Так, в ЕП i_k на ОМ в цьому випадку в 5 разів, а на ЗШ — в 4 рази менше, ніж за режимом без охолодження; i_a на ОМ — в 1,6, на ЗТВ — в 1,5 рази нижче проти режиму без охолодження. В МП i_k знижується на ОМ — в 1,6, а на ЗТВ — в 2 рази; i_a зменшується на ОМ, ЗТВ, СШ в 3; 6,7 і 2,5 рази.

Висновки

Встановлені кореляційні залежності анодних струмів від відносного коефіцієнта концентрації механічних напружень, струмів саморозчинення та анодного розчинення сталі, катодного відновлення водню, показників наводнювання, від термічних напружень (σ_{tang}) на міжфазних границях “НМВ-Ме”.

Визначені коефіцієнти сумісного впливу середовища та НМВ при статичному та циклічному навантаженні на негативний диференц-ефект.

За електросорбційною валентністю визначено небезпеку НМВ щодо участі H^+ , H^- в процесах адсорбції, наводнювання, руйнування сталі за рахунок водневої деградації.

За кінетичними параметрами корозії (i_c , i_k , i_a) на окремих зонах зварних з’єднань (ОМ, ЗТВ, ЗШ), при сумісній дії агресивного середовища та ЕМП, встановлено раціональний режим автоматичного дугового зварювання трубною сталі (09Г2ФБ та ін.) з охолодженням.

С использованием критериев оценки химической и электрохимической активности при модельных выплавках стали с определенными нематричными включениями определено их опасное влияние на разрешение и водородную деградацию металлоизделий. Установлены новые важные факторы воздействия вышеуказанных включений на коррозионно-водородную деградацию стали: отрицательный дифференц-эффект, электросорбционная валентность. Оценена различная степень опасности влияния включений при разрешении стали при участии отрицательно и положительно заряженного водорода.

Ключевые слова: агрессивные среды, водородная деградация стали, механизм влияния нематричных включений на разрушение при статическом, циклическом нагружении.

Using estimation criteria for chemical and electrochemical activity in model steel fusions with defined non-metallic inclusions, it was defined their dangerous influences on metal products' destruction and hydrogen degradation. New important factors of mentioned above inclusions' influence were established for corrosion-hydrogen degradation of steel: negative difference-effect, electrocells, electrosorption, valency. Various danger grade of influence on inclusion with negatively and positively charged hydrogen was demonstrated.

Keywords: aggressive mediums, hydrogen degradation of steel, mechanism of non-metal inclusions influence on failure at static and cyclic load.

1. Сучасне матеріалознавство XXI сторіччя / Відповід. редактор – І.К. Походня. – Київ: Наук. думка, 1998. – 658 с.
2. Лахтин Ю. М., Леонтьева В. П. Материаловедение. – М.: Машиностроение, 1980. – 493 с.
3. Геллер Ю. А., Рахитадт А. Г. Материаловедение. – М.: Металлургия, 1984. – 384 с.
4. Материаловедение / Под. ред. Б. Н. Арзамасова. – М.: Машиностроение, 1986. – 384 с.
5. Прочность материалов и элементов конструкций в экстремальных условиях / Под. ред. Г. С. Писаренко. – К.: Наук. думка, 1980. – Т. 1. – 535 с., Т. 2. – 271 с.
6. Сопротивление материалов деформированию и разрушению / В. Г. Трошенко, А. Я. Красовский, В. В. Покровский и др. – К.: Наук. думка, 1993. – Т. 1. – 286 с., Т. 2. – 701 с.
7. Механика руйнувань матеріалів і міцність конструкцій / Під ред. акад. В. В. Панасюка. – Львів: Каменяр, 1999. – Т. 1. – 352 с., Т. 2. – 346 с., Т. 3. – 286 с.
8. Ткачев В. И., Холодный В. И., Левина И. Н. Работоспособность сталей и сплавов в среде водорода. – Львов: НАНУ ФМИ им. Г.В.Карпенка, 1999. – 255 с.
9. Попович В. В. Технология конструктивных материалов і матеріалознавство. – Львів: НМЦ ВО МОНУ, 2000. – 264 с.
10. Швед М. М. Изменение эксплуатационных свойств железа и стали под влиянием водорода. – К.: Наук. думка, 1985. – 120 с.

11. *Андрейкив А. Е., Панасюк В. В., Харин В. С.* Теоретические аспекты кинетики водородного охрупчивания металлов // Физ.-хим. механика материалов. – 1978. – № 3. – С. 3–23.
12. *Бабей Ю. И., Сопрунок Н. Г.* Защита стали от коррозионно-механического разрушения. – К.: Техника, 1981. – 126 с.
13. *Василенко И. И., Мелехов Р. К.* Коррозионное растрескивание сталей. – К.: Наук. думка, 1977. – 264 с.
14. *Колачев Б. А.* Водородная хрупкость металлов. – М.: Metallurgia, 1985. – 216 с.
15. *Шаповалов В. И., Трофименко В. В.* Флоконы и контроль водорода в стали. – М.: Metallurgia, 1987. – 160 с.
16. *Корозійно-механічне руйнування зварних конструкцій / В. І. Похмурський, Р. К. Мелехов, Г. М. Круцан та ін.* – К.: Наук. думка, 1995. – 262 с.
17. *Куслицкий А. Б.* Неметаллические включения и усталость стали. – К.: Техника, 1976. – 126 с.
18. *Старчак В. Г.* Влияние неметаллических включений на окклюзию водорода стали: Автореф. дис. ... канд. техн. наук. – М., 1969. – 19 с.
19. *Vocris J. O'M., Subramanyan P. K.* Thermodynamic analysis of hydrogen in metals in the presence of an applied stress field // Acta met. – 1971. – **19**, No. 11. – P. 1205–1208.
20. *Gainer L. J., Wallwork G. R.* The effect of nonmetallic inclusions on the pitting of mild steel // Corrosion. – 1979. – **35**, No. 10. – P. 435–443.
21. *Старчак В. Г.* Комплексная система контроля и оценки эффективности защиты сталей от коррозионно-механических разрушений в наводороживающих средах. – Чернигов: ВСНТО, 1983. – 69 с.
22. *Старчак В. Г.* Влияние неметаллических включений на водородное охрупчивание стали // Наводороживание металлов и сплавов при нанесении металлопокрытий и борьба с водородной хрупкостью. – М.: Знание РСФСР, 1973. – С. 107–114.
23. *Старчак В. Г.* Оценка неспецифичности влияния водорода на свойства стали в ингибированных средах // Защита металлов. – 1995. – Т. 31, № 6. – С. 640–642.
24. *Андрієвський Р. А., Уманський Я. С.* Фазы внедрения. – М.: Наука, 1977. – 240 с.
25. *Куслицкий А. Б.* Влияние загрязненности включениями на усталость стали: Автореф. дис. ... докт. техн. наук 05.02.01. – Москва, 1980. – 28 с.
26. *Старчак В. Г.* Повышение стойкости стали в электрохимических процессах: Автореф. дис. ... докт. техн. наук: 05.17.14, 05.17.03 / КПИ. – Киев, 1989. – 37 с.
27. *Старчак В. Г.* Резервы экономии металлоресурсов. – Киев: Знания УССР, 1983. – 48 с.
28. *Качество металлопродукции из конструкционной стали / Ю. А.Шульте, Э. И. Цивирко, А. Н. Улитенко и др.* – К.: Техника, 1990. – 176 с.
29. *Лунев В. В.* Неметаллические включения и газы в литейных сплавах. – Запорожье: Запорожский гос. техн. универ., 1997. – 211 с.
30. *Наукові основи підвищення екологічної безпеки металоконструкцій модифікацією їх поверхні / В. Г. Старчак, С. О. Олексієнко, К. М. Іваненко та ін.* // Фіз.-хім. механіка матеріалів – Спецвипуск № 4. – 2004. – Т. 2. – С. 853–859.
31. *Походня И. К.* Проблемы сварки высокопрочных низколегированных сталей. – В кн. Сучасне матеріалознавство ХХІ сторіччя. – К.: Наук. думка, 1998. – С. 31–69.
32. *Electrochemistry. The Past Thirty and the Next Thirty Years / Ed. by H. Bloom, F. Gutmann.* — NY and London Plenum Press, 1981. – 367 p.
33. *Trassati S.* Correlation of the electrochemical parameters with Φ_m // J. Electroanal. Chem. – **138**, No. 3. – P. 449–457.
34. *Laszlo F.* Tesselated stresses // JISI. – 1975. – **152**. – P. 207.
35. *Späth W.* Mechanische Verformung und thermische Ausdehnung // Metall. – 1962. – **16**, No. 2. – S. 115.
36. *Kiessling R.* The influence of the inclusions on the properties of steel // Jernkontorets annaler. – 1969. – **153**, No. 2. – P. 79; No. 7. – P. 295.
37. *Фокин М. Н., Старосветский Д. И., Бару Р. Л., Тимонин В. А.* Отрицательный дифференц-эффект на Cr–Ni–сталих, склонных к хлоридному КР // Доклады АН СССР. – 1980. – Т. 251, № 5. – С. 1182–1185.
38. *Найдек В. Л.* Процессы внеагрегатной обработки металлических расплавов массового использования. – В кн. Сучасне матеріалознавство ХХІ сторіччя. – К.: Наук. думка, 1998. – С. 133–154.
39. *Маричев В. А.* Методологические аспекты частичного переноса заряда при адсорбции анионов // Защита металлов. – 2003. – Т. 39, № 6. – С. 565–582; Т. 40, № 2. – С. 184–201.
40. *Охрупчивание конструкционных сталей и сплавов / Под ред. К. Л. Брайента, С. К. Бенерджи.* – М.: Metallurgia, 1988. – 551 с.