

УДК 669-63:669.788

Сравнительный анализ стойкости к водородному охрупчиванию сталей для бесшовных труб

Худнев Алексей Александрович^{1,2(*)}

a.khudnev@tmk-group.com

Хаткевич Владимир Маркович¹

v.khatkevich@tmk-group.com

Гусев Алексей Антонович¹

gusev.a@tmk-group.com

Краснова Екатерина Константиновна¹

e.krasnova@tmk-group.com

Плохих Андрей Иванович²

plokhikh@bmstu.ru

¹ ООО «ИЦ ТМК», Москва, Россия² МГТУ им. Н.Э. Баумана, Москва, Россия

Аннотация. Проведен сравнительный анализ стойкости к водородному охрупчиванию 11-ти марок стали для бесшовных труб в различных структурно-фазовых состояниях. Для этого образцы сталей подвергли закалке и отпуску в диапазоне температур 300–700 °С и испытали на растяжение до и после электролитического наводороживания. Установлено влияние на стойкость к водородному охрупчиванию прочности, температуры отпуска, химического состава и параметров микроструктуры. Сформулированы рекомендации по обеспечению одновременно низкого индекса водородного охрупчивания и высокого уровня прочности трубной стали.

Ключевые слова: водородное охрупчивание, трубная сталь, сравнительный анализ, температура отпуска, испытание на растяжение, электролитическое наводороживание

Comparative analysis of resistance to hydrogen embrittlement of seamless pipe steels

Khudnev Alexey Alexandrovich^{1,2(*)}

a.khudnev@tmk-group.com

Khatkevich Vladimir Markovich¹

v.khatkevich@tmk-group.com

Gusev Alexey Antonovich¹

gusev.a@tmk-group.com

Krasnova Ekaterina Konstantinovna¹

e.krasnova@tmk-group.com

Plokhikh Andrey Ivanovich²

plokhikh@bmstu.ru

¹ TMK Research Center, Moscow, Russia² BMSTU, Moscow, Russia

Abstract. A comparative analysis of the resistance to hydrogen embrittlement of 11 grades of steel for seamless pipes in various structural and phase states was carried out. For this purpose, steel samples were quenched and tempered in the temperature range of 300–700 °C and tested for tension before and after electrolytic hydrogen charging. The influence of strength, tempering temperature, chemical composition and microstructure parameters on the resistance to hydrogen embrittlement was established. Recommendations

were formulated to ensure a simultaneously low hydrogen embrittlement index and a high strength level of pipe steel.

Keywords: hydrogen embrittlement, pipe steel, comparative analysis, tempering temperature, tensile test, electrolytic hydrogen charging

Введение. Водород является перспективным энергоносителем. Однако на пути его широкого применения стоит целый ряд препятствий, одно из которых — явление водородного охрупчивания (ВО) [1]. Обладая минимальным размером атома и высокой диффузионной подвижностью, водород способен проникать в металлы и накапливаться в определенных местах структуры, что может привести к падению пластичности, трещиностойкости и прочности изделия [2, 3]. Усугубляется это тем, что водород имеет минимальную теплоту сгорания на единицу объема, вследствие чего для достижения экономической эффективности водородной энергетики необходимо использовать высокие давления газообразного водорода при его транспортировке и хранении [4, 5]. Увеличение давления, в свою очередь, приводит к росту напряжений и количества поглощенного водорода в металле [6, 7]. Все это является факторами, способствующими интенсификации ВО. Поэтому актуальным является вопрос выбора материалов трубопроводов, обладающих одновременно высокими прочностью и стойкостью к ВО, однако известно, что эти два свойства считаются взаимоисключающими [8].

В литературе имеются исследования влияния водорода на свойства трубных сталей, однако, как правило, они ограничиваются изучением 1–3 марок. Вместе с тем, для выявления основных влияющих на стойкость к ВО факторов необходимо проведение сравнительного анализа большого количества структурно-фазовых состояний стали. Результаты отдельно взятых опубликованных работ некорректно сравнивать между собой [9]. В связи со всем вышесказанным целью настоящей работы является проведение сравнительного анализа по единой методике стойкости к ВО ряда сталей для бесшовных труб и выявление влияния на этот параметр химического состава, структуры, уровня прочности и температуры отпуска.

Материалы и методы. В качестве материала для исследования использовали сталь для бесшовных труб 11 химических составов: 07C–1,1Mn–Mo–V–Nb, 09C–1,3Mn, 10C–0,5Mn–0,8Cr–V–Nb, 10C–0,5Mn–0,9Cr–Mo–V–Nb, 13C–0,8Mn–Nb, 13C–0,6Mn–0,6Cr–V, 16C–0,7Mn–0,7Cr–Nb, 18C–S–P, 20C, 34C–0,7Mn–1,0Cr–Mo, 42C–1,1Mn. Используемые условные обозначения сталей отражают наиболее важные особенности их химического состава. Для создания различных структурно-фазовых состояний исследуемые материалы подвергли закалке с температуры $A_{c3} + 30$ °C и отпуску при нескольких температурах в диапазоне от 300 до 700 °C. Всего было получено и испытано 52 состояния стали (под состоянием понимается совокупность химического состава и термической обработки).

Механические характеристики материалов определяли по результатам испытания на растяжение, которое проводили при комнатной температуре на

универсальной испытательной машине Zwick Roell Z1200 E со скоростью деформации $8 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}$. Для этого из середины толщины стенки труб после термической обработки вырезали пятикратные цилиндрические образцы с резьбовой захватной частью типа IV по ГОСТ 1497–84 и диаметром рабочей части 4 мм. Для каждого из 52 исследуемых состояний стали было испытано 10 образцов, половина из которых была подвергнута предварительному электролитическому наводороживанию. В качестве электролита при наводороживании использовали 5 %-ный раствор серной кислоты с добавлением 6 г/л тиомочевины. Процесс проводили при плотности тока 100 мА/см^2 в течение 24 ч. Методом плавления в потоке инертного газа-носителя с помощью системы газового анализа Bruker G8 GALILEO определили, что достигнутая концентрация водорода в металле варьировалась в диапазоне 3,5–5,3 ppm в зависимости от химического состава и термической обработки стали. Время между окончанием электролитического наводороживания и началом испытания на одноосное растяжение не превышало 5 мин. Для оценки стойкости к ВО для каждого исследуемого состояния рассчитывали индекс водородного охрупчивания $I_{\text{ВО}}^{\delta}$, равный

$$I_{\text{ВО}}^{\delta} = \frac{\delta - \delta_H}{\delta} \cdot 100 \%, \quad (1)$$

где δ и δ_H — относительное удлинение стали после разрыва в исходном и наводороженном состоянии соответственно.

Фрактографический анализ испытанных образцов на растяжение выполняли на оптическом стереомикроскопе Carl Zeiss Stemi 508 и сканирующем электронном микроскопе JEOL JSM IT 500 с ускоряющим напряжением 20 кВ. Детальные особенности микроструктуры ряда выбранных материалов изучали методом дифракции отраженных электронов (ДОЭ) на сканирующем электронном микроскопе. На каждом из образцов, представляющих собой специально подготовленные шлифы, получали не менее трех карт распределения зерен, которые затем анализировали с применением программного комплекса Thixomet для определения среднего значения и дисперсии σ^2 размеров зерен, а также параметра их вытянутости, рассчитанного по отношению максимального диаметра Ферета к перпендикулярному ему размеру в центральной части каждого зерна.

Результаты. Присутствие в образцах стали растворенного водорода при испытании на растяжение приводит к падению их относительного удлинения δ и сужения ψ при разрыве. В зависимости от химического состава и термической обработки разрушение наводороженного материала может происходить на любой из трех стадий деформации — упругой, равномерной или сосредоточенной (рис. 1). В соответствии с этим механизм разрушения образцов варьируется от хрупкого скола либо квазискола до полностью вязкого микроямочного.

Сопоставление индексов ВО всех исследованных материалов с уровнем их прочности, химическим составом, термической обработкой и микроструктурой позволило сделать выводы о влиянии этих факторов на стойкость к ВО.

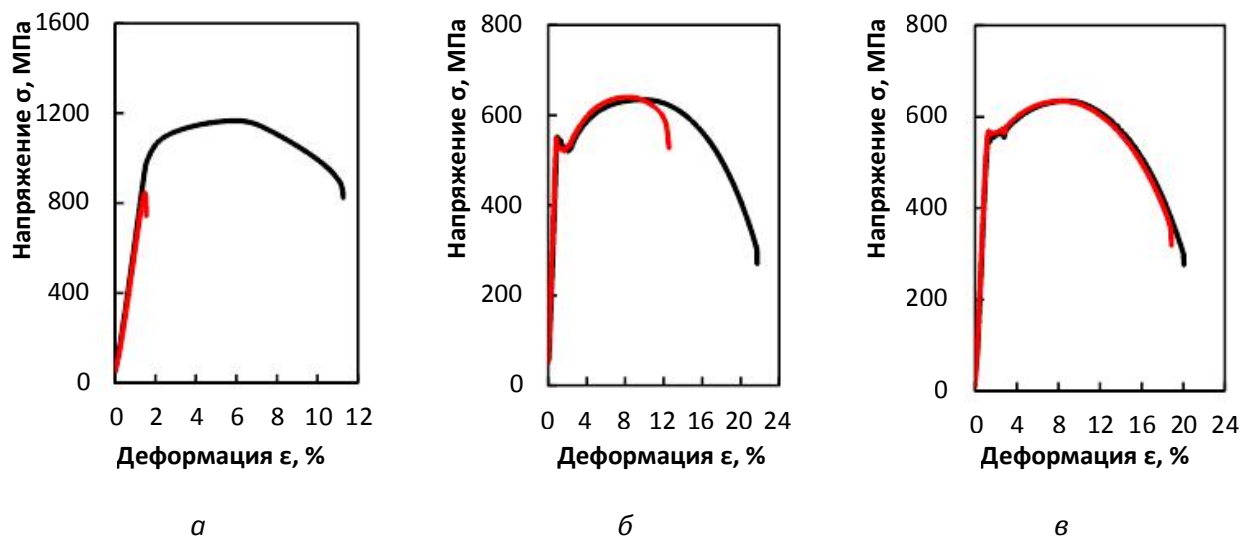


Рис. 1. Примеры диаграмм деформации исследуемых сталей:

а — сталь 34C–0,7Mn–1,0Cr–Mo, температура отпуска 550 °C; *б* — сталь 18C–S–P, температура отпуска 400 °C; *в* — сталь 13C–0,6Mn–0,6Cr–V, температура отпуска 680 °C. Черный цвет — исходное состояние, красный — после наводороживания

На рис. 2 показано сопоставление значений индекса I_{BO}^{δ} и предела прочности σ_B всех исследованных состояний стали. Такое представление результатов эксперимента наглядно демонстрирует, что прочность оказывает сильное влияние, но склонность материала к ВО определяется скорее сочетанием механизмов упрочнения, обеспечивающих этот уровень прочности. Наибольшему эффекту ВО, вероятно, способствует твердорастворное упрочнение элементами внедрения и дислокационное упрочнение, а предпочтительными для обеспечения удовлетворительной водородостойкости являются дисперсионный и зернограницный механизмы упрочнения.

На базе проведенных испытаний удалось установить эмпирическую зависимость минимального возможного индекса ВО по относительному удлинению I_{min}^{δ} (%) от предела прочности σ_B (МПа) для низколегированных сталей при данной концентрации водорода и скорости деформации (рис. 2), которая описывается формулой:

$$I_{min}^{\delta} = 0,15\sigma_B - 90, \text{ при } \sigma_B \geq 600 \text{ МПа} \quad (2)$$

Также эмпирически установлено, что иметь $I_{BO}^{\delta} \approx 0$ при данных условиях испытаний материал может, если он обладает пределом прочности $\sigma_B \leq 600$ МПа.

Одним из ключевых факторов, влияющих на склонность к ВО всех исследованных материалов, является температура отпуска. Как правило, чем она выше, тем большую стойкость к ВО демонстрирует материал (рис. 3). Большинство структурных состояний, полученных при отпуске 300 °C, критически теряют пластичность в присутствии водорода, что связано с повышенным содержанием углерода в твердом растворе, высоким уровнем микронапряжений, а также с низкой исходной пластичностью и трещиностойкостью. В общем

случае повышение температуры отпуска приводит структуру в более равновесное состояние, что снижает $I_{\text{ВО}}^{\delta}$, однако степень влияния зависит от химического состава. Увеличение температуры отпуска до 600–650 °С обеспечивает высокую стойкость к ВО всех исследованных низкоуглеродистых сталей (при условии их достаточной чистоты по неметаллическим включениям), в то время как для среднеуглеродистых сталей требуется более высокая температура. При дальнейшем увеличении температуры отпуска упомянутая закономерность может нарушаться, и у некоторых исследованных материалов стойкость к ВО может не меняться либо даже немного упасть.

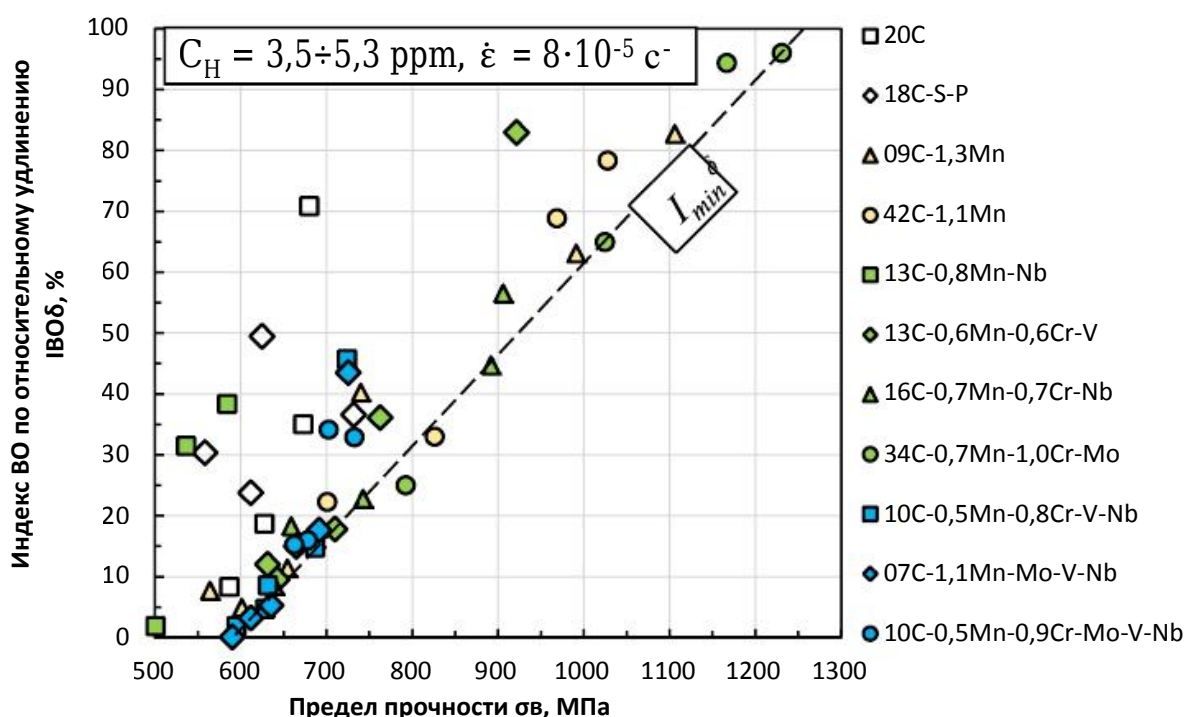


Рис. 2. Зависимость индекса водородного охрупчивания по относительному удлинению $I_{\text{ВО}}^{\delta}$ от предела прочности σ_B всех исследованных материалов во всех структурно-фазовых состояниях

Значимое влияние на стойкость к ВО оказывает степень загрязненности стали серой и кислородом, так как на образованных ими включениях (сульфидах и оксидах) развивается разрушение по хрупкому механизму. Накапливаясь на межфазной границе металл/включение, водород вызывает ее ослабление. Влияние загрязненности стали на склонность к ВО было оценено на примере материалов 20C и 18C-S-P [10]. Показано, что увеличение размеров и суммарной объемной доли неметаллических включений с 0,08 до 0,15 % приводит к значительному росту $I_{\text{ВО}}^{\delta}$ даже после проведения высокого отпуска (600 °С). Поэтому для обеспечения высокой стойкости к воздействию водорода следует ограничивать содержание вредных примесей, контролировать объемную долю и размер неметаллических включений.

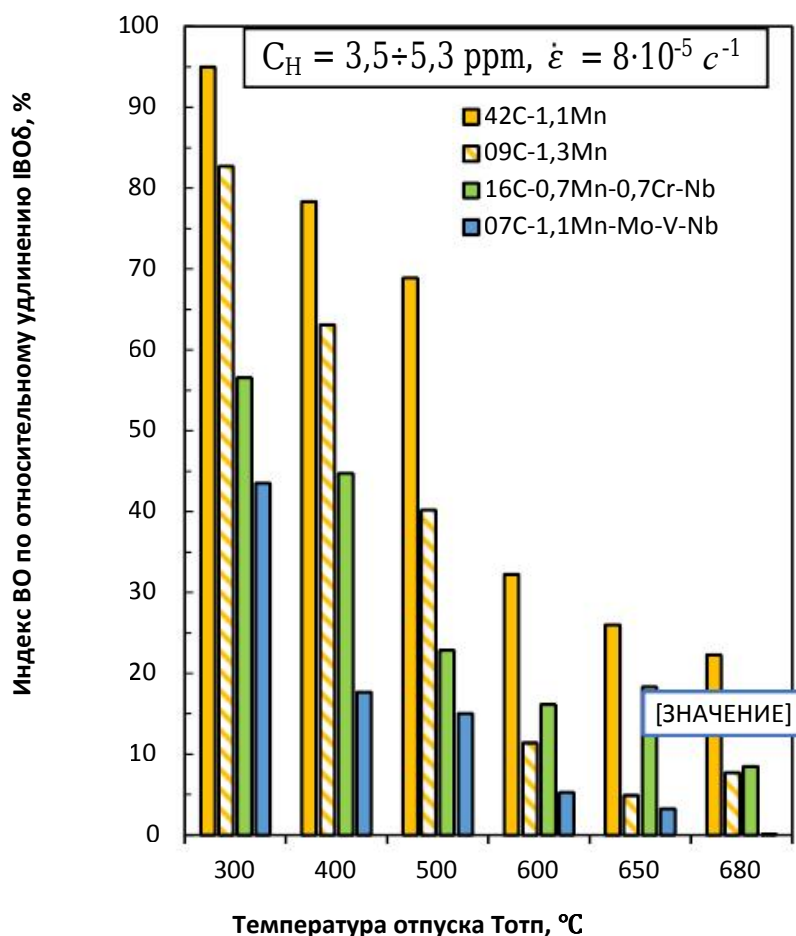


Рис. 3. Индекс ВО по относительному удлинению I_{BO}^{δ} при различной температуре отпуска для некоторых исследуемых материалов

Степень влияния содержания углерода на склонность к ВО зависит от формы его присутствия в стали. Все исследованные материалы демонстрируют критическую потерю пластичности при наводороживании после отпуска при 300 °C, когда значимая часть углерода находится в твердом растворе, а структура содержит отпущенный мартенсит или бейнит. В связи с этим очевидно, что твердорастворное упрочнение углеродом неприменимо для водородостойких материалов. Вместе с тем, углерод не оказывает столь негативного влияния, если связан в цементит или специальные карбиды, что достигается проведением среднего или высокого отпуска. Сравнение результатов испытаний высокоотпущенных сталей 09C-1,3Mn и 42C-1,1Mn, отличающихся содержанием углерода, показало, что увеличение доли цементита в структуре хоть и сопровождается увеличением I_{BO}^{δ} , но также приводит и к росту прочности материала [11]. Таким образом, дисперсионное упрочнение цементитом допустимо для водородостойких материалов, но наиболее низкий индекс I_{BO}^{δ} достигается на составах с содержанием углерода $\leq 0,10 \%$. А для обеспечения при этом повышенной прочности требуется дополнительный комплекс легирования.

Влияние присутствующих в составе стали легирующих элементов многогранно и может проявляться, в том числе в увеличении прокаливаемости,

торможении процессов разупрочнения при отпуске, сдерживании роста аустенитного зерна при нагреве под закалку и т. д. Все это в той или иной степени приводит к упрочнению материала при заданной температуре отпуска. Попарное сопоставление результатов испытаний ряда исследованных сталей показало, что, как и в случае с углеродом, увеличение прочности при равной температуре отпуска, благодаря присутствию легирующих элементов, почти всегда в той или иной степени сопровождается ростом индекса I_{BO}^{δ} . Однако максимальным пределом прочности при наименьшей склонности к ВО ($I_{BO}^{\delta} \leq 10\%$) обладают лишь те стали, которые комплексно легированы Cr и/или Mn и двумя или тремя сильными карбидообразующими элементами.

Проведенные эксперименты показали, что с точки зрения структур их можно расположить в следующий ряд в порядке увеличения стойкости к ВО: мартенсит отпуска – троостит отпуска – сорбит отпуска или высокоотпущенный бейнит, в зависимости от прокаливаемости материала. Влияние параметров сорбита отпуска или отпущенного бейнита на стойкость к ВО определяли путем сравнения четырех различных химических составов, обладающих примерно равной прочностью ($\sigma_B = 590\text{--}600$ МПа), но разным индексом I_{BO}^{δ} (от 0,1 до 8 %). Согласно данным ДОО, различия в склонности к ВО в этих материалах связаны не с величиной среднего размера зерна, так как она у них приблизительно одинаковая (2,1–2,4 мкм), а с такими морфологическими параметрами, как дисперсия размера зерна σ^2 , характеризующая однородность структуры, и доля зерен с параметром вытянутости > 2 , отражающая степень равноосности. Чем более однородной и равноосной структурой обладает материал, тем выше его стойкость к водородному охрупчиванию.

Заключение. При испытании на растяжение со скоростью $8 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}$ образцов с содержанием водорода 3,5–5,3 ppm их разрушение может происходить на любой из трех стадий деформации — упругой, равномерной или сосредоточенной в зависимости от химического состава и термической обработки. Прочность стали оказывает сильное влияние, но не является единственным определяющим степень ВО фактором. Важен вклад каждого из механизмов, которыми эта прочность обеспечивается. Также эмпирически установлено, что иметь $I_{BO}^{\delta} \approx 0$ при использованных условиях испытаний может материал с пределом прочности $\sigma_B \leq 600$ МПа. Повышение температуры отпуска вплоть до 600–650 °С (или выше, в случае среднеуглеродистых сталей) сопровождается уменьшением I_{BO}^{δ} . При дальнейшем увеличении температуры отпуска упомянутая закономерность может нарушаться, и у некоторых исследованных материалов стойкость к ВО может не меняться либо даже немного упасть. С точки зрения химического состава на стойкость к ВО негативно влияет увеличение содержания вредных примесей — S, P и O, а также C. Легирование стали такими элементами, как Mn, Cr, Nb, Mo, V, позволяет повысить прочность стали при высоком отпуске, несколько снижая склонность к ВО. Для обеспечения максимального предела прочности при наименьшей склонности к ВО ($I_{BO}^{\delta} \leq 10\%$) сталь необходимо комплексно легировать Cr и/или Mn и двумя или тремя сильными карбидообразующими

элементами. Наибольшей стойкостью к ВО обладает сталь с однородной мелкозернистой структурой сорбита отпуска (либо высокоотпущенного бейнита) с равноосным зерном и равномерно распределенными дисперсными карбидами.

Список источников

- [1] Пумпянский Д.А., Пышминцев И.Ю., Хаткевич В.М., Худнев А.А. Водородное охрупчивание трубных сталей. *Металлы*, 2023, № 3, с. 36–46. <https://doi.org/10.31857/S0869573323030059>
- [2] Bhadeshia H.K.D.H. Prevention of hydrogen embrittlement in steels. *ISIJ international*, 2016, vol. 56 (1), pp. 24–36. <https://doi.org/10.2355/isijinternational.ISIJINT-2015-430>
- [3] Nikulin S.A., Rogachev S.O., Rozhnov A.B. et al. The mechanism and kinetics of the fuel cladding failure during loading after high-temperature oxidation. *Journal of Nuclear Materials*, 2014, vol. 452, pp. 102–109. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2014.05.006>
- [4] Ишков А., Нестеров Н., Романов К. Риски использования газотранспортной системы для водородной энергетики. *Энергетическая политика*, 2024, № 2 (193), с. 56–67. https://doi.org/10.46920/2409-5516_2024_2193_56
- [5] Алексеева О.К., Козлов С.И., Фатеев В.Н. Транспортировка водорода. *Транспорт на альтернативном топливе*, 2011, № 3 (21), с. 18–24.
- [6] Bolobov V.I., Latipov I.U., Popov G.G. et al. Estimation of the influence of compressed hydrogen on the mechanical properties of pipeline steels. *Energies*, 2021, vol. 14 (19), art. no. 6085. <https://doi.org/10.3390/en14196085>
- [7] Пышминцев И.Ю., Хаткевич В.М., Худнев А.А. Влияние условий наводороживания низколегированной трубной стали на сорбционный процесс. *Металлы*, 2025, № 1, с. 41–50. <https://doi.org/10.31857/S0869573325014150>
- [8] Lynch S. Hydrogen embrittlement phenomena and mechanisms. *Corrosion reviews*, 2012, vol. 30 (3–4), pp. 105–123. <https://doi.org/10.1515/corrrev-2012-0502>
- [9] Цветков А.С., Николаева А.Г., Дагаев С.Е. Влияние давления и концентрации водорода на изменение механических характеристик трубной стали класса прочности К52. *Металлург*, 2025, № 2, с. 25–31. https://doi.org/10.52351/00260827_2025_2_25
- [10] Худнев А.А., Хаткевич В.М., Гусев А.А., Плохих А.И. Водородное охрупчивание сталей 20 и 20А при электролитическом наводороживании. *Будущее машиностроения России. XVI Всерос. конф. мол. ученых и специалистов (с междунар. участ.): сб. докл.* Москва, Изд-во МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2024, с. 137–144.
- [11] Худнев А.А., Плохих А.И., Хаткевич В.М., Краснова Е.К. Факторы, влияющие на стойкость к водородному охрупчиванию углеродистых и низколегированных трубных сталей. *Материаловедение, формообразующие технологии и оборудование 2024 (ICMSSTE 2024): матер.* Симферополь, Крымский федеральный университет им. В.И. Вернадского, 2024, с. 58–64.