

06

## Влияние водорода на коррозионную стойкость дуплексной нержавеющей стали

© А.И. Петров, М.В. Разуваева

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,  
194021 Санкт-Петербург, Россия  
e-mail: An.Petrov@mail.ioffe.ru, M.Razuvaeva@mail.ioffe.ru

Поступило в Редакцию 19 июля 2023 г.

В окончательной редакции 15 сентября 2023 г.

Принято к публикации 15 сентября 2023 г.

Рассмотрены особенности диффузии в двухфазной (дуплексной) нержавеющей стали (DSS), взаимодействие водорода с центрами захвата в различных структурах стали, влияние пластической деформации, локальных напряжений и концентрации водорода на локализованную коррозию и водородное охрупчивание. Имеющиеся данные показывают, что диффузионная способность DSS нечувствительна к пластической деформации и росту плотности дислокаций, но на нее влияют границы зерен и границы раздела  $\alpha/\gamma$ -фаз. Рассмотрено влияние водорода на стабильность  $\gamma$ -фазы, образование вторых фаз и захват водорода полукоррентными границами зерен. Обсуждены механизмы, обеспечивающие распространение трещин: хрупкой, связанной с декогезией в области максимальной величины гидростатического напряжения, и пластичной в аустенитной фазе — за счет сдвиговой декогезии вдоль плоскости скольжения. Рассмотрено влияние предела текучести дуплексной стали на склонность к водородному охрупчиванию, а также на корреляцию индекса охрупчивания стали с общим количеством абсорбированного водорода.

**Ключевые слова:** водородное охрупчивание, дуплексная нержавеющая сталь, микроструктура, ловушки для водорода, диффузия, границы зерен и фаз.

DOI: 10.61011/JTF.2023.11.56490.184-23

### Введение

Коррозионное растрескивание под напряжением (SCC) является серьезной проблемой для нефте- и газодобычи, особенно при разработке глубоких скважин. Среда в таких скважинах содержит значительное количество соленой воды, сероводорода и углекислого газа. Эта агрессивная среда в зависимости от температуры и состава может вызывать общую коррозию, локальную коррозию и коррозионное растрескивание сталей. Одним из способов борьбы с такими проблемами является использование в таких агрессивных средах дуплексных нержавеющих сталей (DSS). DSS характеризуются двухфазной микроструктурой с почти равными долями феррита (ОЦК,  $\alpha$ ) и аустенита (ГЦК,  $\gamma$ ). Микроструктура таких сталей, как правило, состоит из вытянутых в направлении прокатки аустенитных зерен, расположенных в ферритной матрице. Длина аустенитных зерен, имеющих цилиндрическую форму, в несколько раз превышает их диаметр.

Дуплексные нержавеющие стали обладают хорошим сочетанием механических свойств, стойкости к точечной коррозии и коррозионному растрескиванию. В кислых средах с  $H_2S$  коррозионные реакции приводят к образованию двухвалентных ионов железа на анодных участках и восстановлению ионов водорода на катодных участках. Присутствие  $H_2S$  подавляет молилизацию водорода, что облегчает проникновение атомов H в сталь и способствует охрупчиванию материала водородом. В процесс

водородного охрупчивания (HE) вносят свой вклад как внешние факторы (давление,  $H_2S$ , концентрация хлоридов, температура и кислотность pH-раствора), так и внутренние факторы (состав сплава, термическая и холодная обработка, уровень прочности, состояние поверхности). Кроме того, для того чтобы прогнозировать HE в DSS, необходимо учитывать, помимо перечисленных, и другие влияющие факторы. Например, локальную концентрацию водорода, распределение напряжений вблизи растущей трещины, устойчивость аустенита к воздействию водорода и т.д.

В настоящей работе рассматриваются данные, позволяющие оценить вклад некоторых из перечисленных факторов в коррозионную стойкость и охрупчивание дуплексных нержавеющих сталей типа SAF2205.

### 1. Взаимодействие водорода с дефектами структуры

Склонность сталей к водородному охрупчиванию напрямую связана с взаимодействием водорода с различными дефектами структуры, которые являются ловушками для водорода. Склонность ловушек захватывать водород определяется энергией связи  $E_b$  с ловушками [1]:

$$E_b = E_a - E_d, \quad (1)$$

где  $E_a$  — энергия активации высвобождения H из ловушки,  $E_d$  — энергия активации прыжка атома H

из узла ловушки в узлы решетки. Известно [1,2], что ловушки с энергиями активации  $E_a \leq 60$  kJ/mol характеризуются как обратимые ловушки. Такие ловушки существенно влияют на склонность сталей к водородному охрупчиванию, поскольку являются источниками атомов  $H$ . Согласно [3], обратимые ловушки с энергией до 20 kJ/mol относят к полю упругих напряжений; с энергией в диапазоне (20–30) kJ/mol относят к границам зерен; в диапазоне (40–55) kJ/mol — к аустенитно-ферритным интерфейсам. Необратимыми ловушками называют ловушки с энергией  $E_a \geq 60$  kJ/mol [4]. Такими ловушками в DSS являются, например,  $\epsilon$ -мартенсит или  $\alpha$ -мартенситная фаза. Роль необратимых мест захвата  $H$  состоит в предотвращении водородного охрупчивания.

## 2. Влияние водорода на структуру и разрушение дуплексной стали

В работе [1] исследовали взаимодействие  $H$  с различными центрами захвата, улавливание водорода в различных структурах DSS. Также рассматривается влияние локальных напряжений на фазовые превращения и водородное растрескивание. Зарядку стали водородом проводили при 18°C в водном растворе серной кислоты при постоянной плотности тока 500 A/m<sup>2</sup>. Механизмы захвата  $H$  в DSS (SAF2205) исследовали с использованием термодесорбционной спектроскопии (TDS). Было обнаружено, что после наводороживания и последующей выдержки образцов в течение месяца при комнатной температуре произошло образование  $\epsilon$ -мартенсита игольчатой формы и сильное растрескивание на поверхности образцов. Аналогичные данные о трансформации в DSS аустенита в  $\epsilon$ -мартенсит были получены и другими авторами [5].

В работе [6] показано, однако, что даже при пластической деформации 17.5% рентгенограммы образцов DSS показали отсутствие  $\epsilon$ -мартенсита. Возможная причина расхождения может быть обусловлена разной плотностью тока, используемого в процессе зарядки водородом: в работе [6] она составила всего 127 A/m<sup>2</sup>, что могло привести к уменьшению потока проникновения водорода в сталь.

Большинство трещин возникает внутри  $\gamma$ -фазы или на границе  $\alpha/\gamma$ -раздела фаз. Авторы [1] полагают, что образование трещин произошло вследствие больших растягивающих напряжений, возникающих в поверхностном слое и обусловленных низкой диффузией водорода внутри аустенитной фазы. Действительно, водород, диффундирующий в сталь, растворяется по-разному в феррите и аустените. Растворимость  $H$  в аустените на 2–3 порядка выше, чем в феррите, в то время как коэффициент диффузии водорода в феррите на четыре-пять порядков выше, чем в аустените [6,7].

Таким образом, десорбция водорода после состаривания гидрированных образцов привела к фазовому

превращению — образованию  $\epsilon$ -мартенсита внутри  $\gamma$ -фазы. При этом оказалось, что образцы с более высоким содержанием  $\epsilon$ -мартенсита имели минимальное растрескивание поверхности. Следовательно, высокая стабильность  $\gamma$ -фазы приводит к меньшему количеству  $\epsilon$ -мартенситной фазы и большей степени развития разрушения.

Исследование десорбции водорода позволило идентифицировать места захвата  $H$ . Ими оказались обратимые ловушки с энергиями активации 20 и 34 kJ/mol и необратимые ловушки с энергией 62 kJ/mol. Оказалось, что необратимый захват  $H$  связан с массовым образованием (~35% по массе)  $\epsilon$ -мартенситной фазы.

Делается вывод, что восприимчивость дуплексной стали 2205 к механизму водородного разрушения определяется микроструктурой, возникающей в  $\gamma$ -фазе при ее взаимодействии с водородом. Более низкая стабильность  $\gamma$ -фазы ведет к возникновению большего количества  $\epsilon$ -мартенсита и меньшей степени охрупчивания.

В работе [8] исследовали влияние вторых фаз, индуцированных водородом при двух различных способах наводороживания DSS: при катодной зарядке (при плотности тока 500 A/m<sup>2</sup> в растворе серной кислоты) и при газовой зарядке под давлением 60 МПа и температуре 300°C. Оценивали также энергию активации высвобождения водорода из ловушки при нагреве образцов до 500°C. При катодной зарядке, как и в предыдущей работе [6], наблюдали появление  $\epsilon$ -мартенсита в форме речного мартенсита после длительного пребывания образцов при комнатной температуре. В качестве причины появления  $\epsilon$ -мартенсита также можно назвать меньшую диффузию водорода внутри  $\gamma$ -фазы. Это вызывает большие напряжения внутри  $\gamma$ -фазы на поверхности образца, где, как показывали рентгеновские измерения, водород увеличивает параметр решетки. Методом TDS определено, что после 24 h катодной зарядки значения энергии активации десорбции водорода составили 20, 35 и 40 kJ/mol. В образце после длительной катодной зарядки в течение 72 h в интервале температур 300–400°C появляется дополнительный пик с энергией  $E_a = 63$  kJ/mol. Этот пик необратимого захвата  $H$  был отнесен к гидритной фазе  $\gamma^*$ , которая представляет собой обогащенную водородом аустенитную фазу с параметром решетки выше на 5%. Количество  $\gamma^*$ -фазы оценивали в 10% от всего образца.

После газовой зарядки под давлением десорбция  $H$  показала пик в интервале 55–100°C с энергией активации высвобождения  $H$  около 20 kJ/mol и основной пик в диапазоне температур 340–390°C с  $E_a = 70$  kJ/mol. Этот пик был приписан к  $\sigma$ -фазе интерметаллического соединения состава Fe(CrMo) [2,4,8]. При последующем охлаждении до комнатной температуры обнаруженный в результате прогрева пик исчезал.

Таким образом, было обнаружено, что в DSS при больших температурах прогрева происходит образование вторичной  $\sigma$ -фазы или гидрита  $\gamma^*$  в зависимости от условий зарядки. В настоящей работе рассматривается

также влияние энергии необратимого захвата и содержание вторых фаз на охрупчивание DSS. В катодно-заряженных образцах после прогрева было выявлено сильное растрескивание поверхности образца. В образцах, заряженных под давлением, признаков растрескивания обнаружено не было. Наблюдаемое растрескивание после катодной зарядки было интерпретировано как водородно-индуцированное растрескивание на границах  $\alpha/\gamma$  из-за разницы диффузии водорода в обеих фазах дуплексной стали.

### 3. Взаимодействие водорода с границами фаз и зерен

Как отмечалось выше, исследование диффузии водорода и взаимодействие с ловушками имеет решающее значение для понимания механизма водородного охрупчивания DSS. В литературе отмечается, что роль ловушек водорода, и особенно межфазных границ, изучено недостаточно. В работе [9] показано, что ядро дислокации несоответствия на границе раздела феррит–NbC действует как глубокие ловушки. Авторы [6] предположили, что аналогичный механизм захвата может присутствовать на полукогерентных границах раздела аустенит–феррит. С целью проверки этого предположения было изучено взаимодействие с различными структурными дефектами, создаваемыми пластической деформацией DSS.

Исследовали образцы, предварительно деформированные растяжением до деформаций 4,6, 8,6, 17,5%. Зарядку водородом проводили в растворе  $H_2SO_4$  с концентрацией 0,05 mol/l при плотности тока 127 A/m<sup>2</sup>. После наводороживания образцы помещали на воздух для выделения водорода.

Показано, что объемная доля аустенита (43%) осталась неизменной, что свидетельствует о механической стабильности аустенита. Кроме того, рентгеновские измерения показали отсутствие  $\epsilon$ -мартенсита. Обнаружено, что коэффициент диффузии водорода в стали мало меняется с ростом деформации и плотности дислокаций  $\rho_d$ . С ростом деформации до 17,5% величина  $\rho_d$  возрастает примерно в 3 раза, при этом плотность дислокаций в аустените была выше, чем в феррите. Был сделан вывод, что диффузионная способность DSS 2205 нечувствительна к пластической деформации и увеличению плотности дислокаций, но на нее влияют границы зерен феррита и границы раздела  $\alpha/\gamma$ -фаз.

Известно, что по мере увеличения деформации локальная разориентация вблизи границ зерен увеличивается. В настоящей работе при максимальном увеличении плотности дислокаций средние локальные разориентировки увеличились с 0,1 до 0,3°.

Для оценки распределения водорода в микроструктуре стали использовали метод водородного микропринта, основанного на принципе восстановления ионов серебра из эмульсии AgBr атомами водорода. Показано, что дислокации оказывают незначительное влияние на

сегрегацию частиц Ag. В то же время на границе фаз и границе зерен феррита наблюдаются крупные и плотные частицы серебра. Таким образом, интерфейсные границы и границы зерен феррита являются основными ловушками водорода в DSS.

Природа захвата  $H$  этими границами может быть связана с когерентными границами раздела, пограничными дислокациями или искаженными междоузлиями. Атомная структура дислокаций несоответствия и доля когерентной площади границ раздела аустенит–феррит сильно зависят от угла разориентировки. Энергия связи интерфейса увеличивается с уменьшением когерентности интерфейса с (15–30) kJ/mol для когерентной границы до (36–71) kJ/mol для полукогерентной границы [9,10]. Значение энергии связи границы раздела феррит–аустенит находятся в пределах (40–50) kJ/mol, а среднее значение энергии связи по оценке авторов [6] составляет 43,6 kJ/mol.

В работе [6] отмечается, что границы фаз действуют не только как сильные ловушки водорода, но также делают пути диффузии  $H$  более извилистыми из-за диффузионного энергетического барьера на границе раздела феррит–аустенит.

Этот барьер связан с перескоками атома водорода из узла интерфейса в узел решетки аустенита, и его значение оценивается величиной, близкой к 100 kJ/mol.

### 4. Влияние водорода на локализованную коррозию

Рассмотрим особенность локализованной коррозии дуплексной стали (DSS). Прежде всего, отметим, что в силу своего двухфазного состава эти стали подвергаются селективной коррозии (SD), для изучения которой часто используют анодно-поляризационные испытания.

В работе [11] приведены данные по активной коррозии сплава 2205 в сильно кислом растворе, содержащем HCl и  $H_2SO_4$  с большим количеством хлоридов и сульфидов, в диапазоне температур 25–60°C. Результаты испытания показали, что в таком растворе скорость коррозии стали была особенно высокой —  $17,57 \cdot 10^{-3}$  m/year. Увеличение количества Cr и Mo улучшает пассивирующие способности дуплексной стали, а добавление хлоридов ухудшает пассивирующие свойства. При переходе от активной к пассивной коррозии наблюдаются два пика плотности тока. Такие пики, согласно [11,12], связаны с селективным растворением ферритной и аустенитной фаз. В работе [13] отмечается, что селективное растворение инициируется и в отсутствие внешнего напряжения при  $\sigma = 0$ , т.е. оно обусловлено нестабильностью пассивной пленки. Во время испытания SCC дуплексной нержавеющей стали SD одной фазы наблюдается в средах с высоким содержанием хлоридов, низким pH, в присутствии  $H_2S$ .

Чаще всего корродирующей фазой является феррит, но в кислых средах также возможно растворение аусте-

нита [14]. Согласно [15], содержание азота может сильно влиять на природу преимущественно корродирующей фазы. Так, при высоком содержании азота в аустените эта фаза устойчива к ионам хлора, поэтому при высоком уровне хлоридов феррит преимущественно подвергается коррозии. Наоборот, при низком содержании хлорида более высокое легирование феррита Cr и Mo повышает его коррозионную стойкость. В работе [16] было установлено, что относительная благородность каждой фазы зависит от тестовой среды.

В работе [17] методом потенциостатической поляризации рассмотрено влияние упругого напряжения в диапазоне 0.5–0.9 от величины  $\sigma_{02}$  и пластической деформации (5, 10, 15%) на сопротивление однородной и питтинговой коррозии DSS 2205 в растворе 3.5% NaCl и 2 mol/l HCl. Показано, что упругое напряжение незначительно влияет на величину анодного тока и плотность тока коррозии в диапазоне пассивации.

Плотность тока коррозии увеличивается с увеличением уровня предварительной деформации. В диапазоне пассивации плотность тока коррозии увеличивается по мере смещения потенциала в положительном направлении в случае предварительной деформации, однако величина питтингового потенциала сохраняет одно и то же значение при различных уровнях преддеформации. Показано, что упругие напряжения и предварительная пластическая деформация не влияют на однородную коррозию и на точечную коррозию.

Установлено также, что питтинговая коррозия DSS всегда локализуется в аустенитных зернах, когда деформация ниже 5%. В случае, когда уровень деформации превышает 5%, питтинги локализуются на пересечении ферритных и аустенитных зерен.

Основываясь на механизме деформации дуплексной структуры, авторы [17] объясняют поведение питтинговой коррозии DSS при пластической деформации следующим образом. Согласно [18], при термической обработке дуплексной стали в феррите возникают сжимающие микронапряжения, а в аустените — уравновешивающие растягивающие микронапряжения. Явление текучести происходит преимущественно в аустенитной фазе. При деформации не выше 5% аустенитная фаза находится под действием растягивающих напряжений, что может объяснить расположение питтингов в аустенитной фазе. Накопление дислокаций вблизи границ зерен при деформациях свыше 5% приводит к высокой концентрации напряжений, что ведет к локализованной коррозии на пересечении ферритных и аустенитных зерен.

Выше было показано, что предварительная деформация образцов DSS снижает стабильность защитной пленки, что способствует образованию питтингов. Исходя из этих данных, можно предположить, что предварительная пластическая деформация может заметно повлиять и на склонность дуплексной стали к водородному охрупчиванию. В этой связи рассмотрим данные работы [19] по влиянию предварительной деформации и последующей катодной зарядки образцов DSS на восприимчивость к

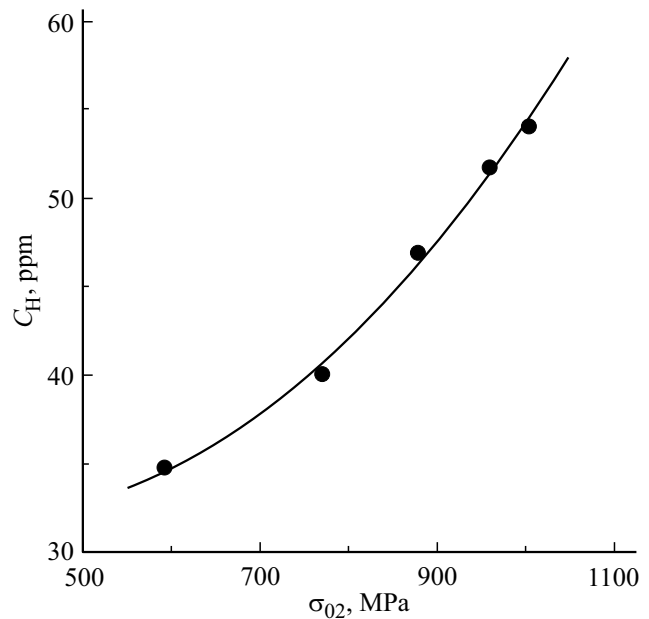


Рис. 1. Зависимость концентрации водорода от предела текучести дуплексной стали 2205.

развитию разрушения при SCC. Образцы дуплексной стали 2205 с различной степенью деформации в пределах 0–20% катодно заряжались водородом в 0.5 mol/l растворе  $H_2SO_4$  при плотности тока  $100 A/m^2$  в течение 48 h при  $18^\circ C$ . Затем образцы немедленно нагружались до разрыва при скорости постоянной деформации  $2.7 \cdot 10^{-4} s^{-1}$  при комнатных условиях. В качестве контрольных испытывали преддеформированные образцы, но без зарядки водородом.

Была проведена оценка изменения прочностных характеристик ( $\sigma_{02}$  и  $\sigma_B$ ) исходных деформированных образцов, величины деформации до разрыва образцов ( $\epsilon_0$ ) и после наводороживания ( $\epsilon_H^f$ ) и величины потери пластичности:

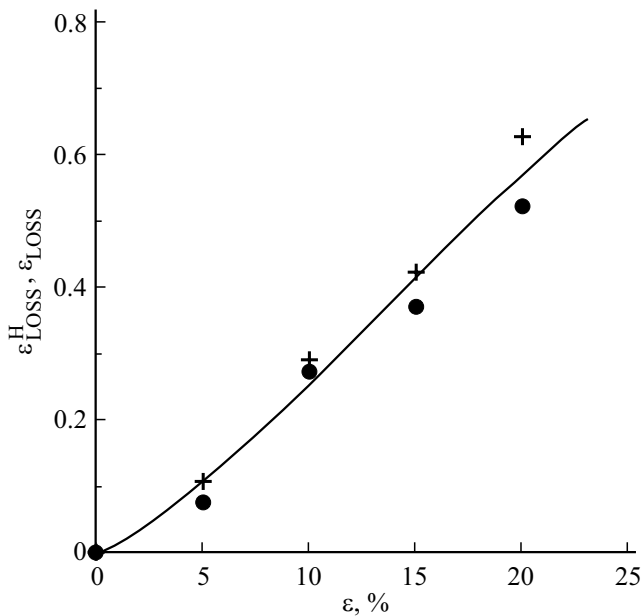
$$\epsilon_{LOSS}^H = \frac{\epsilon_0 - \epsilon_H^f}{\epsilon_0}. \quad (2)$$

Для сравнения была проведена оценка потери пластичности предварительно деформированных образцов, но без насыщения водородом:

$$\epsilon_{LOSS} = \frac{\epsilon_0 - \epsilon^f}{\epsilon_0}, \quad (3)$$

где  $\epsilon^f$  — деформация до разрыва.

Показано, что в процессе преддеформации сталь заметно упрочняется: так, величина предела текучести  $\sigma_{02}$  возрастает с 590 до 1000 МПа. С ростом  $\sigma_{02}$  заметно (с 35 до 54 ppm) возрастает и концентрация захваченного водорода (рис. 1). Из данных рис. 2 следует, что величина потери пластичности практически линейно увеличивается с ростом степени предварительной деформации. Видно, что величина  $\epsilon_{LOSS}^H$  для наводороженных образцов заметно превышает величину  $\epsilon_{LOSS}$  для ненаводороженных образцов.



**Рис. 2.** Зависимость потери пластичности от величины предварительной деформации для образцов DSS без водорода  $\epsilon_{LOSS}$  (●) и после насыщения водородом  $\epsilon_{LOSS}^H$  (+).

С потерей пластичности наводороженных образцов меняется и механизм разрушения от ямочного разрушения при  $\epsilon = 0$  до разрушения по механизму квазирасщепления при  $\epsilon = 20\%$ . Отметим, что связь между величиной  $\sigma_{02}$  и некоторыми параметрами при испытании на SCC в растворе NACE 13% Сг и высокопрочных слаболегированных сталей рассмотрена в [20].

Показано, что водородные микротрещины в слабдеформированных образцах (0–5%) образуются преимущественно в ферритных зернах, тогда как в сильно деформированных образцах (10–20%) микротрещины возникают в аустенитных зернах.

## 5. Механизмы разрушения при коррозионном растрескивании под напряжением

Существует несколько микромеханизмов, обеспечивающих распространение хрупких трещин, вызванных SCC [21]. Одним из них является подход, связанный с декогезией, усиленной водородом (HEDE), а другой связан с пластичностью, усиленной водородом (HELP).

Первый механизм основан на гипотезе о том, что внедренный водород снижает когезивную прочность за счет расширения атомной решетки и, следовательно, снижения энергии разрушения. Это означает, что  $H$  снижает энергетический барьер для декогезии либо по границе зерен, либо по плоскости спайности. При этом предполагается, что разрушение начинается в области максимального гидростатического напряжения  $\sigma_m$  на некотором расстоянии от вершины исходной трещины.

Гидростатическое напряжение является главной силой для диффузии  $H$  из материала к вершине трещины. Диффундирующий  $H$  аккумулируется в местах захвата и вызывает дилатацию решетки. Способность мест захвата удерживать атомы  $H$  связана с энергией связи и энергией активации диффузии водорода. Предполагается, что местами захвата являются дислокации, границы зерен, границы фаз, включения и осадки, образующиеся при термомеханической обработке. В DSS низкое значение энергии активации диффузии в феррите ( $E_g = 12.5 \text{ kJ/mol}$ ) определяет высокую скорость диффузии и низкую растворимость  $H$ . Для аустенита величина  $E_g = 42 \text{ kJ/mol}$  определяет низкую скорость диффузии и соответственно высокую растворимость  $H$  в аустените из-за плотной упаковки атомов в решетке ГЦК.

Другой механизм [22,23] связан с повышенной водородом локальной пластичностью. Частицы атомарного водорода, адсорбированные на поверхности трещины, диффундируют в решетке ГЦК в область, расположенную перед вершиной трещины, и занимают октаэдрические междоузлия. Присутствие водорода в решетке уменьшает модуль сдвига и, следовательно, напряжение течения.

Показано, что две параллельные дислокации с одинаковыми векторами Бюргерса в ГЦК решетке будут стягиваться, создавая более высокую плотность дислокаций в плоскости скольжения. Инициирование хрупкой трещины в механизме HELP происходит за счет сдвиговой декогезии вдоль плоскости скольжения. Данный механизм, действующий на остром надрезе или трещине, подтверждается увеличением плотности дислокаций на границе зерна в аустенитной нержавеющей стали при введении газообразного водорода [24]. Следует отметить, что поле напряжений вблизи вершины трещины будет способствовать зарождению вторичной трещины в точке максимального напряжения сдвига у препятствия и последующему распространению микротрещины к вершине макротрещины по хрупкому механизму из-за высокой плотности дислокаций между препятствием и вершиной трещины. Кроме того, это поле напряжений будет активировать системы скольжения соседних зерен, вследствие чего трещина будет двигаться зигзагообразно в аустенитной фазе. Отметим, что, согласно [21], трещина будет распространяться в аустенитной фазе только в том случае, если эта фаза ослаблена водородом перед деформацией аустенита. В противном случае аустенитная фаза действует как барьер для распространения трещины. Например, в дуплексной стали трещина в этом случае распространяется по интерфазной границе между аустенитом и ферритом.

В работе [25] при исследовании мест образования микротрещин вблизи U-образного надреза в образцах DSS катодно наводороженных при токе  $100 \text{ A/m}^2$  при внешнем растягивающем напряжении  $\sigma = 0.9\sigma_{02}$  был отмечен случай зарождения трещин в аустенитных зернах, если их размер был значительно меньше, чем средний по образцу.

Авторы [25] также отмечают, что воздействие внешнего напряжения ускоряет диффузию водорода и увеличивает концентрацию водорода вблизи вершины трещины. Максимальная концентрация водорода достигается в области максимального значения гидростатического напряжения  $\sigma_m$ . Также делается вывод, что водород уменьшает критическое напряжение зарождения трещин, поскольку в отсутствие водорода при той же величине  $\sigma$  образование трещин не происходит. Приложение напряжения также ускоряет зарождение поверхностных трещин.

## 6. Влияние водорода на охрупчивание дуплексной стали

В заключение рассмотрим вопрос о связи концентрации водорода с охрупчиванием дуплексной стали.

Водородное охрупчивание во многих работах связывают с содержанием водорода в дуплексной стали [26]. Проверка этого предположения была проведена в работах [27]. Для проведения испытаний на растяжение авторы применяли метод медленной скорости деформации (SSRT) в различных растворах. Первоначально образцы были подвержены катодному наводороживанию при плотности тока  $200 \text{ A/m}^2$  в течение двух недель без деформации. Затем включали деформацию и продолжали катодную зарядку до разрушения образца: концентрацию водорода определяли сразу после разрушения образца. Дополнительное испытание на растяжение было проведено на воздухе на незаряженных образцах. Концентрация водорода в разорванных образцах находилась в пределах от 13 до 250 ppm(w). Местами захвата водорода, по мнению авторов, могли быть ферритные или интерфазные границы.

Степень охрупчивания образцов (индекс охрупчивания) определяли по отношению  $t_{f,H}/t_{f,air}$  или по уменьшению площади сечения разорванных образцов  $RA_H/RA_{air}$ , где буквы  $H$  и  $air$  относятся к образцам, разорванным с водородом и без него ( $t_f$  — время до разрушения).

Показано, что интенсивность водородного охрупчивания сильно зависит от концентрации абсорбированного водорода. Выявлена линейная корреляция между логарифмом индекса охрупчивания и логарифмом общей концентрации водорода:

$$t_{f,H}/t_{f,air} = 0.032 \cdot C_H^{-0.34}, \quad (4)$$

$$RA_H/RA_{air} = 0.013 \cdot C_H^{-0.36}. \quad (5)$$

Экстраполяция полученных логарифмических зависимостей на индекс охрупчивания, равный единице, позволила определить величину безопасной концентрации водорода ( $1 - 5 \text{ ppm}$ ), при которой потери пластичности не происходит.

## Заключение

На основании вышеизложенного можно сделать следующее заключение.

Большинство трещин в DSS зарождаются и распространяются в феррите. При столкновении трещин с аустенитом они останавливаются.

Границы фаз в DSS действуют не только как сильные ловушки, но также делают пути диффузии более извилистыми из-за диффузионного энергетического барьера на границе раздела.

Диффузия водорода и взаимодействие водорода с ловушками имеют решающее значение для понимания устойчивости стали к водородному охрупчиванию.

Спротивление питтинговой коррозии зависит от степени легирования аустенита азотом и феррита — хромом и молибденом.

Предварительная пластическая деформация снижает пассивность пленки и ускоряет растворение DSS.

Содержание вторых фаз, инициированных водородом, и их энергия связи с водородом оказывает заметное влияние на механизм водородного охрупчивания.

Показано, что интенсивность водородного охрупчивания сильно зависит от концентрации абсорбированного водорода. В ряде случаев наблюдается корреляция степени охрупчивания DSS с величиной предела текучести.

## Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## Список литературы

- [1] R. Silverstein, D. Eliezer. J. Alloys Comp., **720**, 451 (2017). DOI: 10.1016/j.jallcom.2017.05.286
- [2] R. Silverstein, D. Eliezer. J. Alloys Comp., **644**, 280 (2015). DOI: 10.1016/j.jallcom.2015.04.176
- [3] E. Barel, G. Ben Hamu, D. Eliezer, L. Wagner. J. Alloys Comp., **468** (1–2), 77 (2009). DOI: 10.1016/j.jallcom.2007.12.104
- [4] R. Silverstein, D. Eliezer, B. Glain, D. Moreno. J. Alloys Comp., **648**, 601 (2015). DOI:10.1016/j.jallcom.2015.07.029
- [5] L. Claeys, I. De Graeve, T. Depover, K. Verbeken. Mater. Sci. Eng.: A, **797**, 140079 (2020). DOI: 10.1016/j.msea.2020.140079
- [6] W. Wu, X. Zhang, W. Li, H. Fu, S. Liu, Y. Wang, J. Li. Corrosion Science, **202**, 110332 (2022). DOI: 10.1016/j.corsci.2022.110332
- [7] E. Owczarek, T. Zakroczymski. Acta Mater., **48**, 3059 (2000). DOI: 10.1016/S1359-6454(00)00122-1
- [8] R. Silverstein, D. Eliezer, E. Tal-Gutelmacher. J. Alloys Comp., **747**, 511 (2018). DOI: 10.1016/j.jallcom.2018.03.066
- [9] R. Shi, Y. Ma, Z. Wang, X.-S. Yang, L. Qiao, X. Pang. Acta Mater., **200**, 686 (2020). DOI: 10.1016/j.actamat.2020.09.031
- [10] D. Di Stefano, R. Nazarov, T. Hickel, J. Neugebauer, M. Mrovec, C. Elsässer. Phys. Rev. B, **93**, 184108 (2016). DOI: 10.1103/PhysRevB.93.184108

- [11] T. Bellezze, G. Giuliani, G. Roventi, R. Fratesi, F. Andreatta, L. Fedrizzi. *Mater. Corrosion*, **67** (8), 831 (2016). DOI: 10.1002/maco.201508708
- [12] Wen-Ta Tsai, Jhen-Rong Chen. *Corrosion Science*, **49** (9), 3659 (2007). DOI: 10.1016/j.corsci.2007.03.035
- [13] C. Mendibide, C. Dessolin. *Corrosion*, **79** (2), 174 (2023). DOI: 10.5006/4225
- [14] A.A. EL-Yazgi, D. Hardie. *Corrosion Science*, **40** (6), 909 (1998). DOI: 10.1016/S0010-938X(98)00022-5
- [15] N. Sridhar, J. Kolts. *Corrosion*, **43** (11), 646 (1987). DOI: 10.5006/1.3583843
- [16] T. Bellezze, G. Giuliani, A. Vicere, G. Roventi. *Corrosion Science*, **130**, 113 (2018). DOI: 10.1016/j.corsci.2017.10.012
- [17] J. Yang, Q. Wang, K. Guan. *Intern. J. Pressure Vessels and Piping*, **110**, 72 (2013). DOI: 10.1016/j.ijpvp.2013.04.025
- [18] R. Dakhlaoui, A. Baczmański, C. Braham, S. Wroński, K. Wierzbowski, E.C. Oliver. *Acta Mater.*, **54** (19), 5027 (2006). DOI: 10.1016/j.actamat.2006.06.035
- [19] P. Tao, F. Ye, W. Cen, J. Zhao, Y. Wang, J. Gong. *Results in Physics*, **16**, 102820 (2020). DOI: 10.1016/j.rinp.2019.102820
- [20] А.И. Петров, М.В. Разуваева. *ЖТФ*, **92** (10), 1588 (2022). DOI: 10.21883/JTF.2022.10.53251.154-22 [A.I. Petrov, M.V. Razuvaeva. *Tech. Phys.*, **67** (10), 1366 (2020). DOI: 10.21883/TP.2022.10.54364.154-22]
- [21] V. Olden, C. Thaulow, R. Johnsen. *Mater. Design*, **29**, 1934 (2008). DOI: 10.1016/j.matdes.2008.04.026
- [22] P. Sofronis, Y. Liang, N. Aravas. *Europ. J. Mechanics—A/Solids*, **20** (6), 857 (2001). DOI: 10.1016/S0997-7538(01)01179-2
- [23] M.L. Martin, M. Dadfarnia, A. Nagao, S. Wang, P. Sofronis. *Acta Mater.*, **165**, 734 (2019). DOI: 10.1016/j.actamat.2018.12.014
- [24] D.P. Abraham, C.J. Altstetter. *Metall. Mater. Trans. A*, **26**, 2849 (1995). DOI: 10.1007/BF02669643
- [25] P. Tao, J. Gong, Y. Wang, W. Cen, J. Zhao. *Intern. J. Pressure Vessels and Piping*, **180**, 104031 (2020). DOI: 10.1016/j.ijpvp.2019.104031
- [26] F. Iacoviello, M. Habashi, M. Cavallin. *Mater. Sci. Eng.: A*, **224**, 116 (1997). DOI: 10.1016/S0921-5093(96)10545-1
- [27] T. Zakroczymski, A. Glowacka, W. Swiatnicki. *Corrosion Science*, **47**, 1403 (2005). DOI: 10.1016/j.corsci.2004.07.036