

ОБЗОРЫ АКТУАЛЬНЫХ ПРОБЛЕМ

Физические комплексные проблемы старения, охрупчивания и разрушения металлических материалов водородной энергетики и магистральных газопроводов

Ю.С. Нечаев

Рассмотрены эффективные пути решения ряда актуальных технологических проблем на основе разработки фундаментальных (физических) аспектов, раскрытия микромеханизмов и взаимосвязи технологических процессов старения и водородного охрупчивания металлических материалов водородной энергетики и магистральных газопроводов (МГП). Анализируется роль этих механизмов и процессов в деградации эксплуатационных свойств и технологическом ресурсе материалов и конструкций. Рассматривается сопутствующий фундаментальный процесс образования карбогидридоподобных и других наносегрегаций на дислокациях (с сегрегационной емкостью на один-полтора порядка выше, чем в широко используемой модели "облаков" Коттрелла) и границах зерен, а также влияние таких наносегрегаций на технологические процессы (старение, водородное охрупчивание, стресс-коррозия и разрушение) и физико-механические свойства металлических материалов, в том числе на технологический ресурс сталей МГП.

PACS numbers: 62.20. – x, 81.40. – z, 89.20.Bb

DOI: 10.3367/UFNr.0178.200807b.0709

Содержание

1. Введение (709).
 2. Современное состояние исследований (709).
 3. Анализ основных эмпирических фактов, моделей и проблемных вопросов (713).
3.1. Недостаточность предлагаемой модели старения сталей магистральных газопроводов для интерпретации причин их стресс-коррозионного поражения и оценки их ресурса. 3.2. Локальное наводороживание сталей магистральных газопроводов при их старении.
 4. Некоторые сопоставления и дополнения (719).
 5. Заключение (724).
- Список литературы (724).

1. Введение

Исследование физических механизмов водородного охрупчивания и деградации физико-механических свойств металлических материалов является фундаментальной научной проблемой, интенсивно изучаемой в мире на протяжении последних нескольких десятков

лет. В этой связи возникают актуальные научно-технологические "открытые" вопросы, касающиеся:

1) металлургических аспектов водородной энергетики — технологической совместимости металлических материалов с водородом (вследствие водородного охрупчивания и деградации их физико-механических свойств);

2) физических аспектов, микромеханизмов и взаимосвязи технологических процессов старения с водородным охрупчиванием металлических материалов; роли этих процессов в деградации эксплуатационных свойств и технологическом ресурсе сталей МГП и водородной инфраструктуры, в том числе конструкций (изделий) автотранспортной, авиационной и космической индустрии.

В рамках указанной проблемы конкретная задача, рассматриваемая в настоящем аналитическом обзоре, заключается в дальнейшем развитии необходимых, возмещаемых в технологическом плане физических аспектов и раскрытии микромеханизмов и взаимосвязи технологических процессов старения с водородным охрупчиванием металлических материалов водородной энергетики и МГП. Важен также анализ роли этих процессов в деградации эксплуатационных свойств и технологическом ресурсе материалов и конструкций.

2. Современное состояние исследований

Как сформулировано в Трудах конференции по фундаментальным основам производства, хранения и использования водорода (в главе "Безопасность водородной экономики"), проведенной в 2003 г. Министерством энергетики США [1], коррозия и водородное охрупчива-

Ю.С. Нечаев, ФГУП "ЦНИИЧермет" им. И.П. Бардина,
Институт металловедения и физики металлов им. Г.В. Курдюмова,
2-я Бауманская ул. 9/23, 105005 Москва, Российская Федерация
Тел./Факс (495) 777-93-50
E-mail: netchaev@online.ru

Статья поступила 4 февраля 2008 г.,
после доработки 6 марта 2008 г.

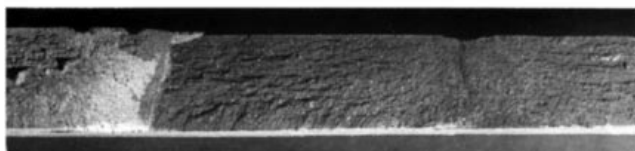


Рис. 1. Аварийное разрушение (1983 г.) стального баллона для транспортировки газообразного водорода при высоком давлении. Показано водородное растрескивание, инициированное "язвенной" коррозией [2].

ние металлических материалов тесно связаны с определенными элементами их микроструктуры и, в частности, с сегрегационными и диффузионными процессами, протекающими на внутренних структурно-фазовых поверхностях раздела (границах зерен и др.) и ассоциированных дефектах дислокационного типа; отмечается, что микромеханизмы таких процессов мало изучены. В главе "Потенциальные воздействия" [1] также указывается, что фундаментальные знания о природе водородного охрупчивания металлов и сварочных соединений (конструкций) необходимы для стандартизации материалов, применяемых при создании водородной инфраструктуры. В главе "Основные исследовательские проблемы в аккумулировании (хранении) водорода" подчеркивается [1], что необходимы фундаментальные исследования механизмов процессов водородной деградации и разрушения металлов и сплавов с целью усовершенствования конструкционных материалов для резервуаров, контейнеров и баллонов для хранения водорода (рис. 1–3).

В этой связи Министерством энергетики США сформулированы и рекомендованы [1] основные направления



Рис. 2. Аварийное разрушение взрывного типа стального водородного цилиндрического баллона. Показано, в частности, межзеренное (водородное) растрескивание материала [2].



Рис. 3. Аварийное разрушение взрывного типа стального резервуара для хранения газообразного водорода при высоком давлении [2].

фундаментальных исследований по раскрытию физических микромеханизмов процессов массопереноса водорода в металлах и инициируемых водородом процессов деградации свойств и разрушения металлических материалов.

Следует также особо отметить начало серийного производства ведущими автомобильными компаниями США, Японии, Германии и Китая водородных автомобилей и автобусов на топливных элементах, в которых хранение водорода осуществляется, главным образом, в баллонах высокого давления (до 80 МПа) и имеется разветвленная инфраструктура стальных разводящих трубопроводов для транспорта водорода при повышенном давлении.

Таким образом, проблема технологической совместимости металлических материалов с водородом приобрела особую актуальность. Она, например, обсуждалась в ряде докладов на 2-й Международной конференции "Водородная безопасность" (Испания, 11–13 сентября 2007 г.), а также в ключевом докладе Х. Бартеlemi (H. Barthelemy) [2] на 16-й Всемирной конференции по водородной энергетике. В докладе [2] были представлены результаты вероятностно-следственного анализа промышленных (технологических) данных по аварийным ситуациям (см. рис. 1–3) для металлических материалов и конструкций водородной энергетике.

В докладах Ю.С. Нечаева с соавторами [3, 4] были рассмотрены эффективные пути решения данной проблемы на основе систематизации и причинно-следственного анализа соответствующих экспериментальных, теоретических и технологических данных, т.е. на основе раскрытия микромеханизмов процессов, чему в значительной мере посвящен настоящий обзор.

Имеются основания (см., например, [1–34]) полагать, что микромеханизмы процессов водородного охрупчивания, пластифицирования, деградации свойств, а также технологических процессов водородной обработки металлических материалов изучены недостаточно. Особенно ярко эта ситуация проявляется в отношении важных научно-технологических проблем старения, водородного охрупчивания, стресс-коррозии и разрушения сталей МГП (рис. 4–12), в которых давление природного газа (метана) достигает 8 МПа [13–27].

Так, в работе [13] отмечается следующее: "Анализ аварийных разрушений магистральных газопроводов показывает, что наряду с действием многих факторов (коррозия, пульсация температуры и давления газа) одним из весомых является наводороживание труб". Согласно данным [13] содержание водорода в стенках аварийных труб на участке разрушения газопровода составляет 9–12 см³ на 100 г стали (0,045–0,06 ат.%), что в несколько раз превышает исходное содержание водорода (до 3 см³ на 100 г стали (0,015 ат.%)), а также содержание водорода в запасных трубах, не бывших в эксплуатации. На внутренних поверхностях стенок труб наблюдали [13] отложения сажи (углерода) и сернистые отложения толщиной до 1 мм. Перечисленные факты указывают на возможность диссоциативного растворения водорода в стали из метана и содержащегося в природном газе сероводорода. Содержание последнего в природном газе достигает 0,0047 г м⁻³ [13]. Отметим, что в работе [27] получены более низкие значения содержания водорода (до 0,032 ат.%) в стенках аварийных, т.е. с выраженной коррозионной поврежденностью,

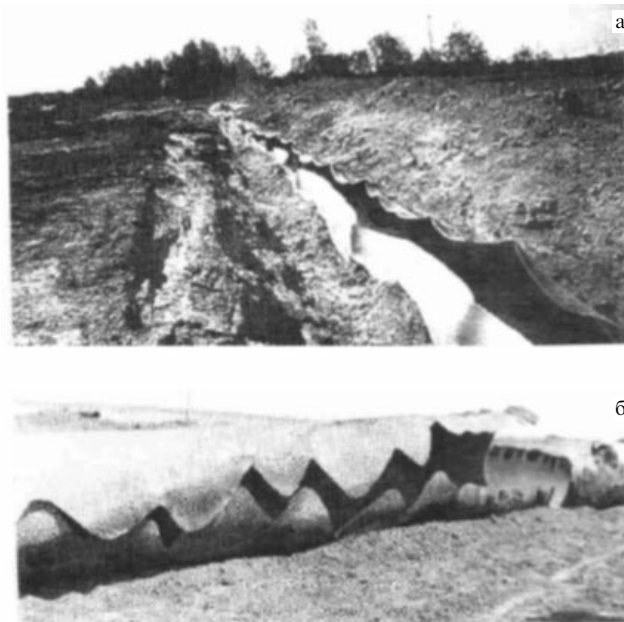


Рис. 4. Аварийные случаи [22] лавинных хрупких и протяженных вязких разрушений участков МГП длиной в несколько километров, введенных в эксплуатацию в 1960-е годы.

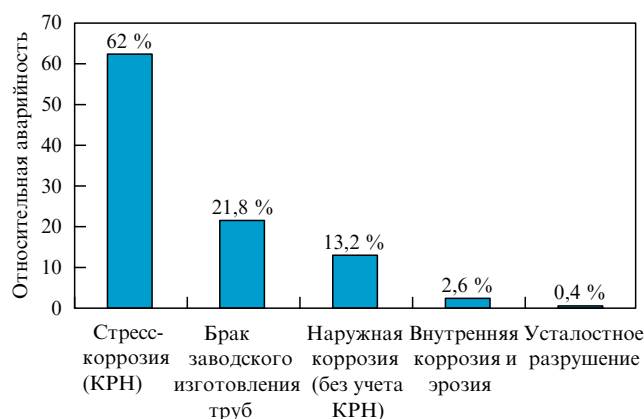


Рис. 5. Относительная аварийность МГП по различным причинам. Данные ОАО "Газпром" за период 1991–2005 гг. (из [21]).

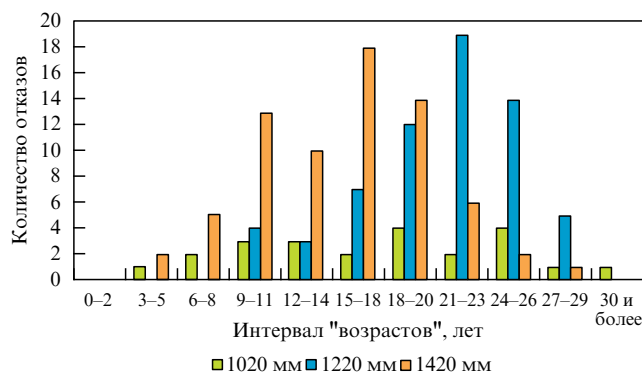


Рис. 6. "Возрастное" распределение стресс-коррозионных аварий для МГП различных диаметров [20].

труб МГП после их эксплуатации в течение 20–34 лет; при этом содержание водорода в запасных трубах не превышало 0,014 ат.%, а в трубах текущего производ-

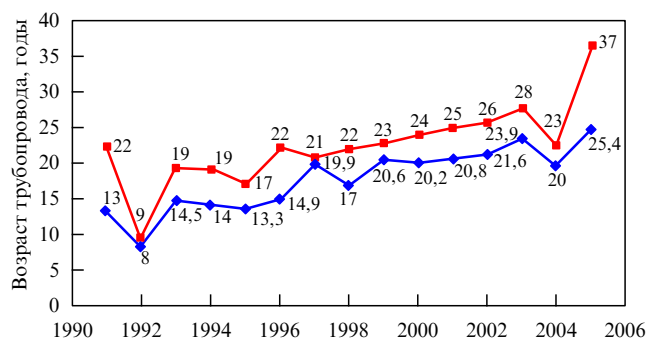


Рис. 7. Динамика изменений аварийного возраста МГП (20 ± 10 лет), потерпевших КРН-аварии в период 1991–2005 гг. [21].

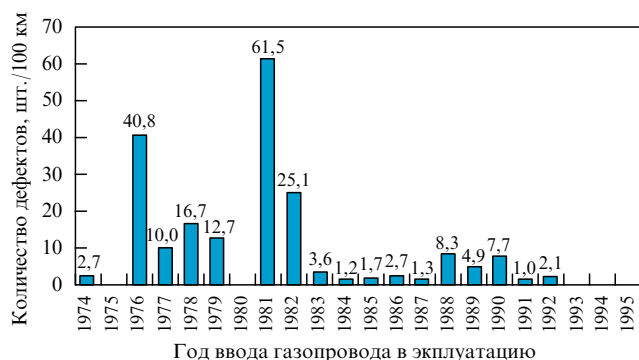


Рис. 8. Зависимость стресс-коррозионной дефектности МГП от длительности их эксплуатации; показано, что "инкубационный период" образования большого количества КРН-дефектов составляет около 13 лет [23].

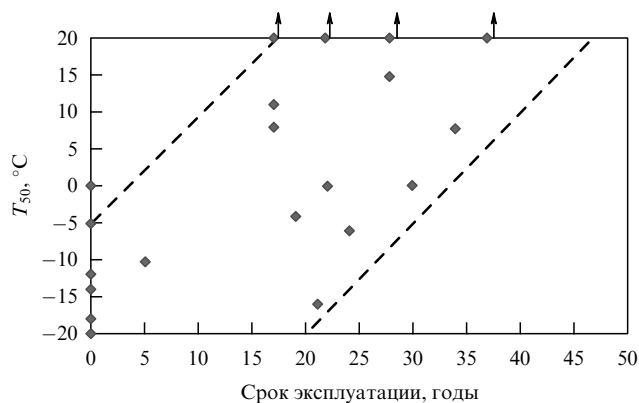


Рис. 9. Влияние длительности эксплуатации МГП на температуру перехода в хрупкое состояние (T_{50}) металла труб из стали 17ГС. Знак ↑ означает, что наблюдаются случаи такого перехода при температуре выше 20°C [27].

ва 0,013 ат.%. Данные работ [13, 27] определенно доказывают наличие процесса наводороживания сталей МГП при их длительной эксплуатации, очевидно, приводящей к аварийным, во многих случаях стресс-коррозионным поражениям материала (см. рис. 4–12).

В работе [14] отмечается: "Механизм явления стресс-коррозии трубных сталей до сих пор является предметом дискуссии; в качестве двух основных моделей растрескивания рассматриваются анодное растворение металла в

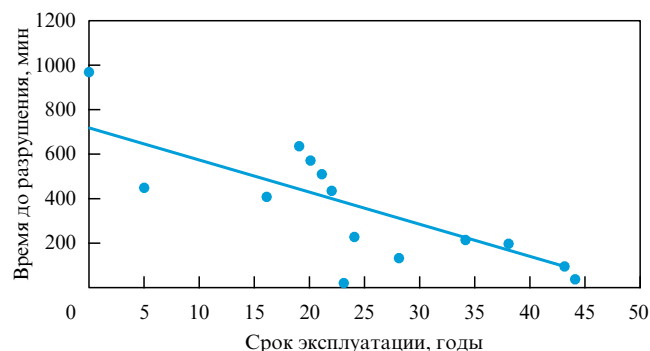


Рис. 10. Влияние длительности эксплуатации МГП на характерное время до разрушения при испытании на замедленное разрушение металла труб из сталей типа 17ГС [27].

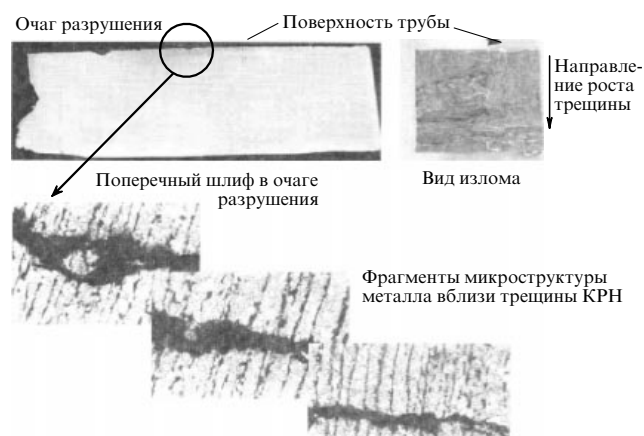


Рис. 11. Вид стресс-коррозионного очага разрушения аварийной трубы МГП диаметром 1420 мм, сталь X70, срок эксплуатации 11 лет [25].

вершине трещины и локальное водородное охрупчивание".

В [15–27] представлены доклады, прочитанные на научно-практическом семинаре "Проблемы старения сталей магистральных трубопроводов" (Нижний Новгород, 23–25 января 2006 г.), организованном Научно-исследовательским физико-техническим институтом Нижегородского государственного университета им. Н.И. Лобачевского (НИФТИ ННГУ) и Федеральной финансово-промышленной компанией "ФФПК МЕЛАКС". Участники семинара признали (по-видимому, впервые в мире) проблему старения сталей МГП актуальной; при этом, в связи с отмеченной ими исключительной важностью проблемы повышения надежности и безопасности системы МГП участники семинара сочли необходимым довести это решение до сведения руководства ОАО "Газпром" и руководства Министерства промышленности и энергетики Российской Федерации.

Вместе с тем следует подчеркнуть, что в полном соответствии с названием семинара в представленных докладах [15–27] (рис. 4–16) содержится больше проблемных вопросов, чем ответов. В частности, как отмечено в [15], имеет место неоднозначность и большой разброс мнений исследователей относительно природы (микромеханизмов) и роли процесса старения и его влияния на свойства трубных сталей. По утверждению

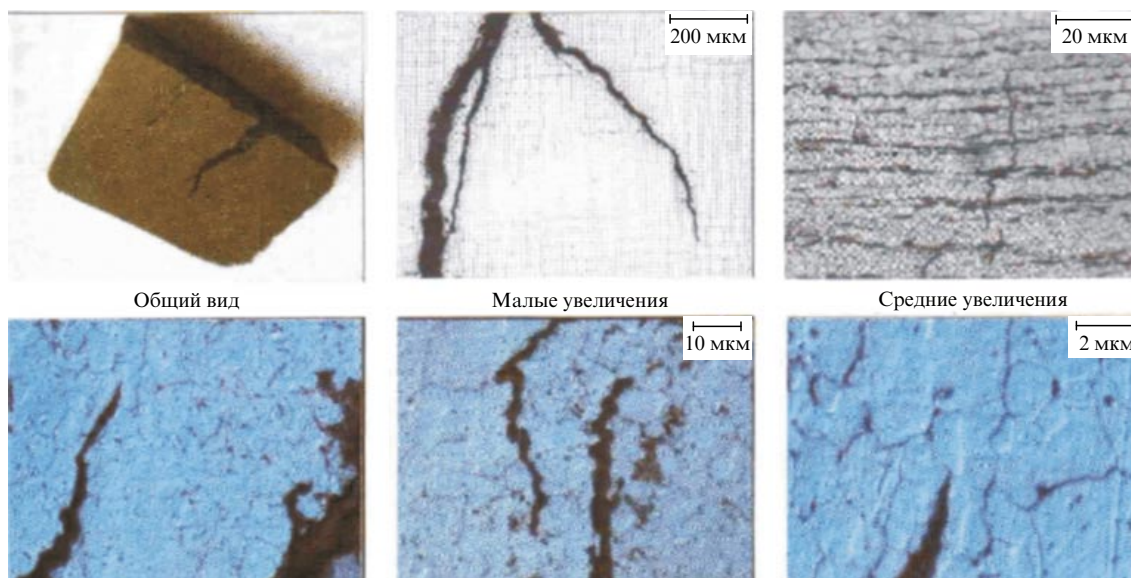


Рис. 12. Движение КРН-трещин по границам зерен в сталях 17Г1С и X70 [16].

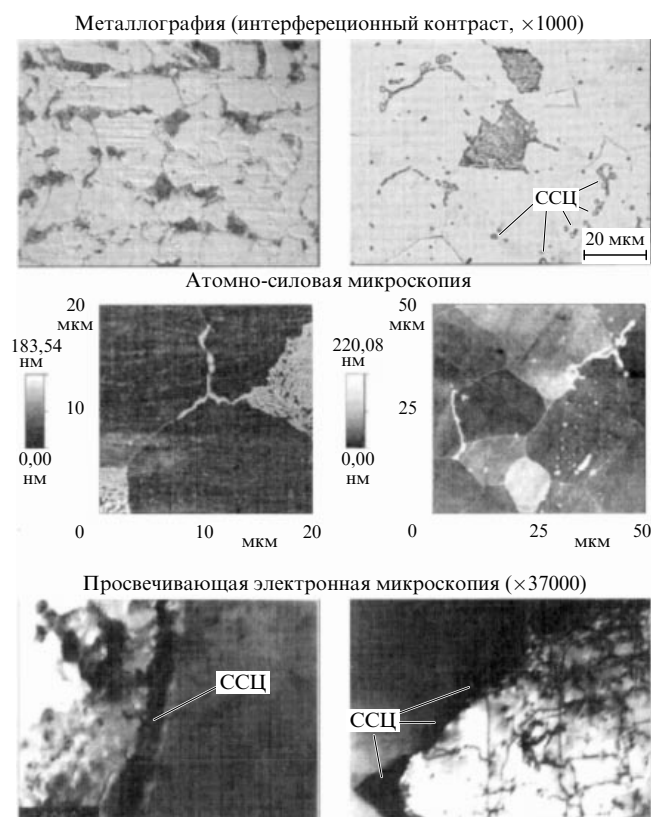


Рис. 13. Выделения карбидов (ССЦ — структурная составляющая цементита Fe_3C) по границам зерен феррита при старении МГП [16].

авторов докладов [15–27] это связано с исключительной сложностью задачи и несовершенством традиционных методик исследования.

3. Анализ основных эмпирических фактов, моделей и проблемных вопросов

В связи с вышеизложенным представляется целесообразным [4] более подробно рассмотреть некоторые приво-

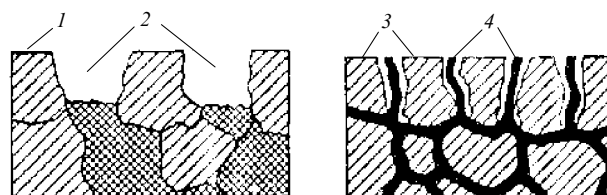


Рис. 14. Виды локального коррозионного поражения сталей вследствие образования микрогальваноэлементов [16]. Избирательная коррозия: 1, 2 — различные фазы, 3 — основной металл, 4 — выделения по границам зерен.

димые в докладах [15–27] экспериментальные факты (см. рис. 4–13, 16), предлагаемые концепции и модели (см. рис. 14, 15), а также возникающие вопросы, а именно:

1. Насколько адекватны предлагаемые в [16] (см. рис. 15) модели старения сталей МГП для интерпретации причин их стресс-коррозионного поражения и оценки их ресурса?

2. Почему не наблюдается стресс-коррозионное поражение аналогичных сталей магистральных нефтепроводов при их старении [16, 20, 26]? Не связано ли это с отсутствием и/или другими условиями их наводороживания при эксплуатации? Не является ли наводороживание необходимым, но не достаточным условием стресс-коррозионного поражения сталей [13, 14, 24, 25, 27]?

3. Возможно ли наводороживание трубных сталей МГП без их старения? Не является ли старение, т.е. (согласно [16]) в определенном смысле науглероживание областей границ ферритных зерен до карбидных концентраций посредством диффузионного перераспределения избыточного углерода из объема зерен на их границы (см. рис. 15), лимитирующей и необходимой стадией при наводороживании (в соответствии с данными [24] и рис. 16)? Не происходит ли преимущественно локальное наводороживание науглероженных границ ферритных зерен до карбогидридных концентраций [3, 4]? Не приводит ли это к водородному (карбогидричному) охрупчиванию границ ферритных зерен [3, 4], а также к их структурно-фазовой гетерогенности, в том числе и в

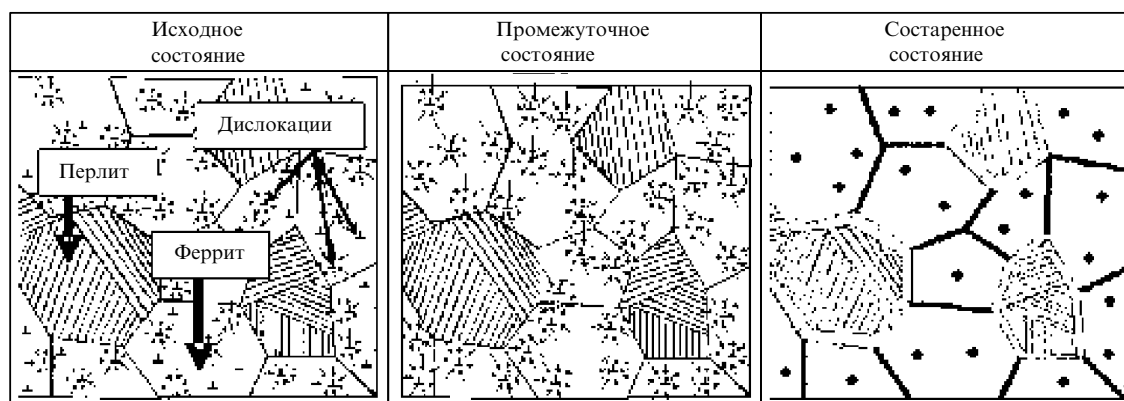


Рис. 15. Эволюция структуры трубных сталей при эксплуатации МГП [16]. (⊥) Дислокации, (→) диффундирующие атомы углерода, (•) частицы карбидов в решетке, (—) пластины карбидов на границах зерен.

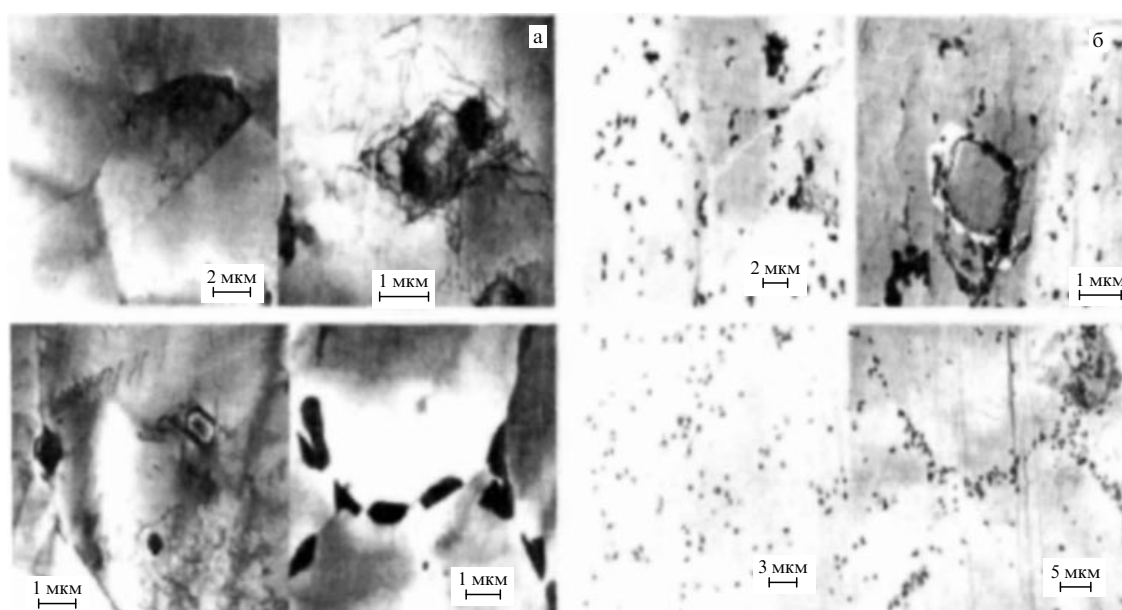


Рис. 16. Структура стали X16H15M3T1: (а) после закалки и старения; (б) после насыщения тритием. Тритий распределен по дислокационным субграницам, вокруг включений и вокруг зернограницных выделений (Ni_3Ti) [24].

электрохимическом плане ([16, 25] и рис. 14), необходимым для развития стресс-коррозионного поражения материала ([16, 24] и рис. 11, 12)?

4. Имеет ли (в большинстве случаев) место и является ли необходимым условием развития стресс-коррозионного поражения трубных сталей образование "сетки" выделений цементита по границам ферритных зерен ([16] и рис. 13–15)? Образование такой сетки требует высокой степени пересыщения феррита углеродом, что ставится под сомнение в ряде работ [20, 25].

5. Какова наименьшая степень пересыщения ферритных зерен углеродом, достаточная для обеспечения науглероживания их границ (толщиной ~ 1 нм) до карбидных концентраций, т.е. для образования на границах зерен сетки карбидоподобных наносегрегаций [3, 4]? Достаточно ли количество водорода, пришедшего в материал при его эксплуатации [13, 27], для превращения зернограницной сетки карбидоподобных наносегрегаций в зернограницную сетку карбогидридоподобных наносегрегаций [3, 4]?

При рассмотрении этих вопросов представляется целесообразным использовать нетрадиционные и эффективные подходы и методы анализа [35, 36]. Результаты исследований [3, 4, 35, 37–57] указывают на возможность специфических фазовых переходов [57] в сегрегационных нанобластях на дислокациях и границах зерен в металлах, в частности, к гидридоподобным, карбидоподобным или карбогидридоподобным кластерным наноструктурам [44, 46, 56].

3.1. Недостаточность предлагаемой модели старения сталей магистральных газопроводов для интерпретации причин их стресс-коррозионного поражения и оценки их ресурса

Как утверждается в докладах [15, 16] (см. рис. 15), суть старения металла заключается в том, что при эксплуатации газопроводов избыточный углерод, содержащийся в феррите, диффундирует к ферритным границам зерен. Предполагается [16], что это приводит к образованию на межзеренных границах "сетки" карбидов

(см. рис. 13–16) и, в конечном счете, к деградации эксплуатационных свойств трубных сталей. Согласно концепции В.Н. Чувильдеева [16] такое старение способствует стресс-коррозионному растрескиванию сталей, являющемуся во многих случаях основной причиной аварийности труб МГП ([21] и рис. 5).

В рамках концепции [16] характерное время диффузионного массопереноса большей части (порядка 63 %) избыточных атомов углерода из объема ферритных зерен на их границы в значительной мере характеризует технологический ресурс трубных сталей. По оценкам [16] время диффузионного массопереноса составляет от 24 лет (при размере зерен около 10 мкм, типичном для сталей контролируемой прокатки) до 54 и 96 лет (при размерах зерен около 15 и 20 мкм, типичных для нормализованных и горячекатаных сталей соответственно). Первая цифра (24 года) близка по порядку величины к аварийным (из-за стресс-коррозии, КРН — коррозионное растрескивание под напряжением) "возрастам" МГП, рассмотренных в докладах [20, 21] (см. рис. 6, 7). Вторая (54 года) и в меньшей мере третья (96 лет) цифры близки по порядку величины к результатам эмпирической оценки полного ресурса, представленным в докладе [22].

Однако, как отмечено в докладе [18], имеются основания полагать, что оценки [16] характерного времени диффузионного процесса могут быть занижены на один-два порядка, т.е. может отсутствовать удовлетворительное соответствие с зафиксированными аварийными возрастными [20–22].

Используя результаты работ [43, 44, 46, 52], можно показать [4, 38], что занижение в оценках [16] характерного времени данного диффузионного процесса составляет не менее одного порядка величины и связано, главным образом, с неадекватным учетом в этой работе влияния дислокаций на диффузию и сегрегационное поглощение ими атомов углерода. Оценки [16] были проведены в рамках общепринятой модели облаков Коттрелла без учета данных [43, 44, 46, 52] об образовании карбидоподобных наносегрегаций углерода на дислокациях в железе (стали). Такие наносегрегации обладают сегрегационной емкостью на один-полтора порядка выше, чем коттрелловские "атмосферы", и, во всяком случае, не ускоряют, как коттрелловские атмосферы, объемную диффузию атомов углерода к границам зерен в железе (стали).

В этой же связи необходимо подчеркнуть [4, 38], что в работе [28], на которую имеется ссылка в [16], специально отмечается экспериментальный факт, что при деформационном старении стали может сегрегироваться до 90 атомов углерода и азота в расчете на одну атомную плоскость, пересекающую дислокацию (на дислокацию атомной длины; сегрегационная емкость дислокации $n_{C\perp}$); это на один-полтора порядка выше предельного содержания примеси в облаках Коттрелла [32, 33].

Как отмечается в работе [32], на которую также имеется ссылка в [16], "ряд измерений показывает, что при низких температурах дислокации в кристаллах железа могут притянуть к себе значительное количество атомов примеси (C, N) — по данным Питча, более 40 атомов (в расчете на дислокацию атомной длины)".

Согласно [34] "необходимо отметить существование многих доказательств того, что при низких температурах дислокационные линии в металлах, подобных железу,

собирают очень большое число внедренных атомов в расчете на одну атомную плоскость, пересекающую дислокацию".

В работе [30] ставится вопрос "о пригодности формулы Коттрелла для надежной оценки как температуры конденсации водородных атмосфер в железе, так и энергии взаимодействия водорода с дислокациями...". В [58] обсуждается несоответствие емкости сегрегаций водорода на дислокациях в палладии (при 300–360 К), полученной из анализа известных экспериментальных данных, с емкостью по модели Коттрелла.

Как показано в работе [46], экспериментальные результаты [59] свидетельствуют о связывании дислокациями в мартенситных сталях около 0,2 мас.% (или $C_C \approx 0,92$ ат.%) углерода. Отсюда можно получить величину сегрегационной емкости дислокаций $n_{C\perp} \approx C_C(100b^2\rho_{\perp})$, где b — величина наименьшего вектора Бюргерса в материале, такую же, как в [28, 32] ($n_{C\perp} \approx 90–45$ атомов углерода в расчете на дислокацию атомной длины) при плотности дислокаций $\rho_{\perp} \approx (2–4) \times 10^{11}$ см^{–2}, типичной для таких сталей. Из данных мёсбауэровской спектроскопии и других данных [60–62] для холоднодеформированных сталей можно получить [43] близкие значения $n_{C\perp}$.

В работе [63] получены экспериментальные данные об уменьшении на один-два порядка величины коэффициента диффузии углерода в деформированном холодной прокаткой на 75 % α -железе при температурах 673–523 К, т.е. в феррите с высокой плотностью дислокаций $\sim 4 \times 10^9$ см^{–2} по сравнению с отоженным металлом с относительно низкой плотностью дислокаций $\sim 10^8$ см^{–2}. Результаты обработки и интерпретация этих и ряда аналогичных данных, в том числе получение из них высоких значений $n_{C\perp}$, представлены в работе [43].

Все эти и многие другие экспериментальные результаты получили термодинамическое и кристаллохимическое обоснование и интерпретацию как эффекты, обусловленные карбидоподобными, карбонитридоподобными и другими наносегрегациями на дислокациях и границах зерен в феррите, в работах [43, 46, 52, 56]. В тех же работах экспериментально доказана и теоретически обоснована возможность замедляющего влияния таких наносегрегаций (дислокационных ловушек) на диффузию углерода и азота в феррите, которая проявляется только в отсутствие насыщения ловушек, близкого к предельному заполнению [35]. При высокой степени заполнения диффузантом дислокационных ловушек их влияние на диффузию атомов углерода к границам ферритных зерен становится пренебрежимо малым [35], что может иметь место при старении сталей магистральных трубопроводов.

Используя данные работ [28, 32, 43, 46, 52], можно оценить [38] содержание углерода, поглощенного карбидоподобными наносегрегациями на дислокациях в феррите при комнатных температурах. При плотности дислокаций $\sim 1 \times 10^{10}$ см^{–2}, характерной для трубных сталей контролируемой прокатки [16], получаем для предельного заполнения дислокационных ловушек величину $\sim 1 \times 10^{-2}$ мас.% ($\sim 0,05$ ат.%), которая сопоставима с предполагаемой концентрацией избыточных атомов углерода в решетке феррита ($\sim 3 \times 10^{-2}$ мас.%) [16]. В свою очередь величина $\sim 3 \times 10^{-2}$ мас.% по мнению ряда исследователей представляется завышенной примерно на порядок, что требует дальнейшего анализа.

В плане расширительного толкования [38] процесса старения отметим, что согласно данным электронномикроскопических наблюдений [19] при низкотемпературном старении малоуглеродистого железа с относительно низкой плотностью дислокаций (по сравнению с трубными сталями) имело место образование внутри ферритных зерен метастабильной зонной (кластерной) структуры. Однако это не противоречит описанному выше процессу старения трубных сталей с относительно высокой плотностью дислокаций и может быть описано в рамках модели кластеризации избыточного углерода в решетке феррита (см., например, [43, 51]). Из данных [19] можно определить характерный диффузионный путь ($L \sim 0,1$ мкм) для массопереноса атомов углерода в феррите к ближайшим кластерным образованиям (зонам), отвечающий такому старению материала при 295 К в течение времени $t = 672$ ч; отсюда получаем величину коэффициента объемной диффузии углерода в феррите $D_V \approx L^2/t \approx 4 \times 10^{-17}$ см² с⁻¹, близкую к значению $D_V = 5,5 \times 10^{-17}$ см² с⁻¹, приводимому в [16]. Соответственно при 373 К и времени $t = 100$ ч характерный диффузионный размер $L \sim 1$ мкм и $D_V \approx 3 \times 10^{-14}$ см² с⁻¹. Из полученных таким образом значений D_V при двух температурах можно оценить энергию активации диффузии $Q_V \approx 80$ кДж моль⁻¹ и предэкспоненциальный множитель коэффициента диффузии $D_{V0} \approx 6 \times 10^{-3}$ см² с⁻¹, которые получают близкими к значениям $Q_V = 82,7$ кДж моль⁻¹, $D_{V0} \approx 10^{-2}$ см² с⁻¹, приведенным в [16].

Используя экспериментальные данные [52] о характерном времени и механизме процесса деформационного старения (объемная диффузия атомов углерода и азота к дислокациям в приповерхностном деформированном слое феррита с энергией активации $Q_V \approx 80$ кДж моль⁻¹) низколегированной стали, можно оценить [38] коэффициент объемной диффузии атомов углерода и азота в феррите ($D_V \approx 8 \times 10^{-17}$ см² с⁻¹). Отсюда для размера зерен $d_g \approx 10, 15$ и 20 мкм получаем характерное время объемной диффузии атомов углерода и азота к границам ферритных зерен при комнатной температуре $\tau_b \approx d_g^2/4D_V \approx 100, 220$ и 400 лет соответственно.

Это существенно превышает величины (24 года, 54 года и 96 лет соответственно), полученные в [16] с использованием модели ускоряющего влияния облаков Коттрелла и границ зерен на диффузию атомов углерода к границам зерен в феррите. Если же обоснованно пренебречь таким влиянием облаков Коттрелла (и границ зерен, согласно [18]) и использовать приведенное в [16] значение коэффициента объемной диффузии атомов углерода в решетке феррита при комнатной температуре $D_V = 5,5 \times 10^{-17}$ см² с⁻¹, то получим [38] величины характерного времени диффузии (старения) 140, 310 и 560 лет, близкие к экстраполированному эмпирическому результату, полученному выше из данных [52].

В рамках модели [16] оценку характерного времени старения (и ресурса) для трубных сталей контролируемой прокатки, отвечающего характерному времени диффузии атомов углерода из объема ферритных зерен к их границам (τ_b), проводили при помощи выражений

$$\tau_b \approx \frac{L^2}{D_\Sigma^*}, \quad (1)$$

$$D_\Sigma^* \approx D_V + \eta_\perp^* D_\perp^* + \eta_b D_b, \quad (2)$$

$$\eta_\perp^* \approx \alpha_\perp^* \rho_\perp, \quad (3)$$

$$\eta_b \approx \frac{\delta_b}{d_g}. \quad (4)$$

Здесь $D_\perp^*$ — эффективный коэффициент диффузии атомов углерода в материале; $L \approx d_g/2$ — характерный диффузионный размер (путь), равный примерно половине размера зерна ($d_g \approx 10$ мкм), $D_V = 5,5 \times 10^{-17}$ см² с⁻¹; $D_\Sigma^* \approx D_b \approx 2,5 \times 10^{-12}$ см² с⁻¹ — коэффициенты диффузии атомов углерода в феррите по дислокациям (очевидно, по облакам Коттрелла) и по границам зерен соответственно; $\eta_\perp^*$ — объемная (атомная) доля дислокаций в феррите; $\rho_\perp \approx 10^{10}$ см⁻² — плотность дислокаций в феррите; $\alpha_\perp^* \approx 6 \times 10^{-15}$ см² — площадь эффективного поперечного сечения дислокации; η_b — объемная (атомная) доля границ зерен в феррите; $\delta_b \approx 5 \times 10^{-8}$ см — ширина границы зерна.

Отсюда, в конечном счете, для трубных сталей контролируемой прокатки получается величина $\tau_b \approx 24$ года [16], при этом два основных ускоряющих вклада в D_Σ^* обусловлены вторым и третьим слагаемым в правой части выражения (2).

Однако, как справедливо отмечено в [18], третье слагаемое в выражении (2), связанное с ускоренной диффузией по границам зерен, следует исключить, поскольку рассматривается процесс диффузионного массопереноса из объема каждого зерна к его границе. Исключая из выражения (2) третье слагаемое, получаем более высокое значение $\tau_b \approx 55$ лет.

Если же обоснованно [38] исключить из выражения (2) и второе ускоряющее диффузию слагаемое, то получаем еще более высокое значение $\tau_b \approx 140$ лет.

Согласно результатам работ [29, 35, 38, 43, 49, 50] более полное и адекватное выражение для эффективного коэффициента диффузии примеси D_Σ , а также для эффективной растворимости примеси C_Σ в металле с дислокациями можно представить в приближении локального равновесия как

$$D_\Sigma = \frac{D_V(1 - \eta_\perp) + D_\perp \eta_\perp (\partial C_\perp / \partial C)}{1 - \eta_\perp + \eta_\perp (\partial C_\perp / \partial C)}, \quad (5)$$

$$\eta_\perp \approx d_\perp^2 \rho_\perp, \quad (6)$$

$$C_\Sigma = C(1 - \eta_\perp) + \eta_\perp C_\perp. \quad (7)$$

Здесь D_V — коэффициент объемной диффузии примеси в металле с пренебрежимо малым количеством дислокаций; $\eta_\perp$ — объемная (атомная) доля областей наносегрегаций примеси на дислокациях с плотностью $\rho_\perp$ (с усредненным диаметром поперечного сечения областей $d_\perp$); $C_\perp$ — локальная усредненная концентрация примеси в областях наносегрегаций примеси на дислокациях, которые характеризуются также усредненным коэффициентом диффузии примеси $D_\perp$. Во многих случаях, в том числе для углерода в железе, величина $D_\perp$ может быть существенно меньше D_V . Выражения (5) и (6) правомерны как для облаков Коттрелла (при $d_\perp^2 \approx \alpha_\perp^*$ и $D_\perp \approx D_\perp^* \gg D_V$), так и для отмеченных выше карбидоподобных наносегрегаций на дислокациях (при $d_\perp \leq 3$ нм и $C_\perp \approx 10^{-1}$ [43, 46, 52]). При этом в случае, когда система достаточно близко подходит к предельному насыщению примесью областей наносегрегаций на дислокациях,

величина $\delta C_{\perp}/\delta C$ становится близкой к нулю, а $D_{\Sigma} \approx D_V$, т.е. предельно заполненные примесью дислокации перестают влиять на ее диффузионную подвижность в зернах металла. Именно такая ситуация, очевидно, имеет место в рассматриваемых в [16] трубных сталях контролируемой прокатки, поскольку время насыщения примесью (углеродом) дислокаций $(\tau_{\perp} \approx (\rho_{\perp} D_V)^{-1} \approx 20 \text{ сут при } \rho_{\perp} \approx 10^{10} \text{ см}^{-2} \text{ и } D_V = 5,5 \times 10^{-17} \text{ см}^2 \text{ с}^{-1})$ на много порядков меньше времени старения материала τ_b .

При этом, конечно, остаются "открытыми" отмеченные выше вопросы о природе и емкости наносегрегаций углерода на внутризеренных дислокациях и на границах ферритных зерен. Кроме того, подлежит исследованию вопрос о степени пересыщения зерен феррита атомами углерода, необходимой и достаточной для предельного заполнения сегрегационных нанобластей на внутризеренных дислокациях и на границах ферритных зерен до карбидоподобных значений, а также для последующего возможного образования карбидных выделений в межзеренных областях (см. рис. 13).

Отметим, что при помощи выражений (1)–(4), отвечающих модели Коттрелла, нельзя интерпретировать большое количество экспериментальных данных (например [43, 63]) о значительном, до нескольких порядков величины, уменьшении эффективного коэффициента диффузии и увеличении эффективной растворимости углерода и азота в деформированном железе (стали). Вместе с тем перечисленные данные удовлетворительно описываются при помощи выражений (5)–(7), которые позволяют определить диффузионные, термодинамические, емкостные и размерные ($d_{\perp}$) характеристики карбидоподобных наносегрегаций на дислокациях в феррите [43, 52].

Используя значения коэффициента объемной диффузии $D_V = 5,5 \times 10^{-17} \text{ см}^2 \text{ с}^{-1}$ из [16] и времени старения τ_b порядка 10–20 лет, получим длину характерного диффузионного пути атомов углерода к границам зерен в феррите порядка 1 мкм, что существенно меньше размеров зерен в трубных сталях (10, 15, 20 мкм). Данные значения τ_b отвечают как наиболее часто проявляющимся аварийным возрастам газопроводов из-за стресс-коррозии ([20, 21] и рис. 6, 7), так и "инкубационному периоду" образования стресс-коррозии ~ 13 лет ([23] и рис. 8).

Можно показать [4, 38], что такой локальный массоперенос углерода из приграничных микронных областей ферритных зерен (при концентрации избыточных атомов углерода в решетке феррита $\sim 3 \times 10^{-2} \text{ мас.}\%$ [16]) вполне достаточен для образования сплошной сетки карбидоподобных наносегрегаций толщиной $\sim 1 \text{ нм}$ [43, 52] на границах зерен рассматриваемых трубных сталей.

С другой стороны, можно показать [4, 38], что наименьшая степень пересыщения углеродом ферритных зерен размером 10 мкм, необходимая и достаточная для науглероживания границ зерен толщиной $\sim 1 \text{ нм}$ до карбидоподобных концентраций (т.е. для образования на границах ферритных зерен сетки карбидоподобных наносегрегаций [43, 52] в результате диффузионного массопереноса углерода из всего объема зерен), отвечает на порядок более низкой избыточной концентрации $\sim 3 \times 10^{-3} \text{ мас.}\%$ ($\sim 1,4 \times 10^{-2} \text{ ат.}\%$), чем предполагается в [16]. Однако в этом случае возвращаемся к необходимости большого времени старения (~ 140 лет), что плохо согласуется с наиболее часто проявляющи-

мися аварийными возрастными (10–20 лет) газопроводов из-за стресс-коррозии [20, 21] и с данными [23] об инкубационном периоде образования стресс-коррозии (~ 13 лет).

Принимая во внимание результаты [17] о возможности большого пересыщения углеродом феррита в перлитных участках материала, а также мёссбауэровские и другие данные [43, 60–62] о распаде цементита в холоднодеформированных (на 90 %) сталях и переходе освободившегося таким образом углерода из областей пластинчатого перлита в сегрегационные карбидоподобные нанобласти на дислокациях, можно рассматривать возможность локального диффузионного массопереноса углерода из перлитных областей трубных сталей на границы зерен в соседних ферритных областях. За время старения труб 10–20 лет такой перенос происходит на расстояния порядка нескольких микрометров. Рассматриваемая модель, очевидно, позволит привести в соответствие экспериментальные и расчетные данные о ресурсе сталей магистральных газопроводов.

Представляется целесообразным остановиться на отмеченной в докладе [16] возможности ускорения диффузионного процесса старения труб вследствие высокой степени пересыщения ($\Delta C/C$) решетки феррита углеродом и необходимости введения этой величины в выражение (2) для оценки τ_b .

Учет этого фактора обычно проводят (например, в работе [64]) в рамках концепции диффузионной подвижности атомов примеси с использованием линейного (онзагеровского) приближения термодинамики необратимых процессов для описания движущей силы процесса. Отметим, что в [64] рассматривается, в частности, эффект жидкометаллического смачивания или аморфизации межзеренных нанобластей в металлах, упомянутый в [18] в связи с межзеренным охрупчиванием и трещинообразованием. В таком приближении при длительной эксплуатации МГП справедливо выражение

$$\tau_b \approx \frac{L^2}{D_{\Sigma}(\Delta C/C)} \approx \frac{L^2}{D_V(\Delta C/C)}, \quad (8)$$

аналогичное выражению (3.2) в [64], в котором $\Delta C \approx C_g - C_b$ — разница концентраций углерода в феррите в центре зерен (C_g) и вблизи границ зерен (C_b — равновесное значение); $C \approx (C_g + C_b)/2$ — средняя концентрация углерода в феррите на характерном диффузионном расстоянии $L \approx d_g/2$. Полагая согласно [16] $C_g \gg C_b$, получаем величину фактора $\Delta C/C \approx 2$, т.е. его учет не приводит к достаточному ускорению процесса (в соответствии с комментарием в докладе [18]).

Как справедливо подчеркивается в докладе [18], представляются также недостаточно обоснованными модель и результаты оценки [16] возможного уменьшения в 2–3 раза характерного времени диффузионного процесса старения τ_b из-за внешних рабочих напряжений в сталях газопроводов.

Отметим [38], что в докладах [16, 18] обсуждается только коттрелловская модель сегрегаций углерода на дислокациях в феррите, которая не описывает рассмотренные выше многочисленные экспериментальные данные. Вместе с тем в ряде недавних работ ([65, 66] и др.) были получены уникальные мёссбауэровские и диффузионные данные, указывающие на образование FeAl₆-подобных, т.е. интерметаллидоподобных наносе-

грегаций на границах зерен в весьма разбавленных растворах железа в алюминии. Детальный анализ этих и других данных представлен в работе [50], посвященной термодинамическому и кристаллохимическому рассмотрению интерметаллидоподобных (в том числе $\text{Fe}_{\square_{1,5}}\text{Al}_6$ и $\text{Fe}_{\square_{1,3}}\text{Al}_3$ -подобных, где $\square$ — символ структурной вакансии) наносегрегаций на дислокациях [39–43] и границах зерен [65, 66] в алюминии, а также их влияния на эффективные характеристики диффузии и растворимости примесей переходных металлов. При этом использовали [50] мёсбауэровские, диффузионные, резистометрические и электронномикроскопические данные [39–43, 65, 66], в том числе данные [39], полученные с применением 2,5-мерной электронной микроскопии.

Все это указывает на необходимость проведения дальнейших исследований [4, 38], включающих определенное уточнение и развитие модели старения и концепции [16] влияния старения на стресс-коррозионное поражение и эксплуатационный ресурс материала.

3.2. Локальное наводороживание сталей магистральных газопроводов при их старении

В обзорно-аналитическом докладе [16], в докладах [17–19], посвященных обсуждению теоретических основ процесса старения, а также в проблемном докладе [23] по старению и стресс-коррозионному поражению магистральных трубопроводов отсутствует какой-либо анализ возможного влияния и взаимосвязи процесса старения с процессами локального наводороживания и водородного охрупчивания, рассматриваемыми в работах [13, 14, 24, 25, 27].

Вместе с тем факт наводороживания сталей МГП [13, 27] имеет прямое отношение к обсуждаемому в докладах [20, 26] вопросу о том, что с позиций теории старения [16] трудно объяснить, почему, несмотря на близость номенклатуры сталей и эксплуатационных условий, стресс-коррозионные повреждения не так часто встречаются на магистральных нефтепроводах. Очевидно, в последних не происходит в должной мере или в ряде случаев отсутствует процесс наводороживания материала (в отличие от сталей МГП), что, по-видимому, и является основной причиной сравнительно слабого проявления или отсутствия в нефтепроводах стресс-коррозионных повреждений [4, 38].

Здесь следует также отметить [38], что согласно данным электронномикроскопической автордиографии [24] (см. рис. 16) большеугловые границы зерен в металле при его старении остаются практически свободными от изотопа водорода вплоть до появления на них выделений второй фазы (карбидов, интерметаллидов и др.). До их появления тритий при старении металла концентрируется в дислокационных ловушках внутри зерен, и только когда на границах зерен появляются выделения второй фазы, наблюдается интенсивное насыщение границы водородом. Авторы [24] подчеркивают, что локальное наводороживание областей зернограничного выделения вторых фаз, проявляющееся при длительном старении сталей, способствует межзеренному хрупкому разрушению этих сталей при их коррозионном растрескивании под напряжением.

Следует особо отметить [4], что в работах [13–27], как и в большинстве работ по водородному охрупчиванию материалов, не принимается во внимание фундаментальный процесс [3, 4, 37, 38, 43, 44, 46, 55, 56] образования

карбонитридогидридоподобных ($\text{Fe}_2(\text{C}, \text{N})\text{H}_{0,6-2}$ и др.) и интерметаллидогидридоподобных ($\text{Ni}_3\text{TiH}_{1\pm\delta}$ и др.) наносегрегаций на дислокациях и границах зерен в металлических материалах (сталях). Процесс образования наносегрегаций (термодинамически стабильных зародышей выделений второй фазы) связан с процессом старения материалов [52] и влияет на их физико-механические свойства [35, 48, 54, 55].

Поэтому представляются целесообразными [4, 38] дальнейшие термодинамические, кристаллохимические и другие экспериментальные исследования карбогидридоподобных наносегрегаций на дислокациях и границах зерен в феррите. Согласно [5, 40–43, 53] их можно характеризовать как специфическую адсорбированную (терминология А.А. Жуховицкого [40]) "квазигидридную" нанопазу в негидридообразующих металлах (α -Fe). Данную фазу нельзя выделить и идентифицировать в виде изолированной фазы, но, как и карбидоподобные наносегрегации, она может служить в качестве предпочтительных мест (стабильных готовых зародышей) для выделения второй трехмерной фазы.

Термодинамическая стабильность такой адсорбированной [40] одномерной (на дислокациях) или двумерной (на границах зерен) сегрегационной нанопазы кластерной природы обусловлена, в частности, низкой величиной межфазного натяжения на границе с металлом [40–43, 53], что, очевидно, достигается посредством аморфизации нанопазы [43, 53]. Это вполне возможно для карбидоподобных или нитридоподобных нанопаз, близких к структурам Fe_3C , Fe_2C (Fe_{20}C_9), Fe_3N , Fe_4N или Fe_8N и содержащих достаточное для их аморфизации [67, 68] количество пустых тригональных дипирамид берналовского типа [43, 53].

В отличие от обычных трехмерных фаз, адсорбированные одномерные или двумерные сегрегационные нанопазы не могут коагулировать, поскольку они не существуют (не обладают термодинамической стабильностью) отдельно от дислокаций или границ зерен [40–43, 53]. Поэтому именно адсорбированные сегрегационные двумерные нанопазы могут образовывать сплошную сетку по границам зерен металла, отвечающую в определенной мере модели Чувильдеева [16] (см. рис. 14, 15). В.Н. Чувильдеев отмечал в дискуссии, что "просто наличие карбидной сетки (вне зависимости от ее толщины) уже достаточный фактор для развития стресс-коррозии". Вместе с тем адсорбированные границами зерен сегрегационные нанопазы являются в определенном смысле "готовыми" зародышами выделений второй трехмерной фазы, способных коагулировать при длительной эксплуатации трубных сталей; это не учитывается в модели квазисплошной сетки пластин зернограничных карбидов [16] (см. рис. 15).

Суть рассматриваемой модели [4, 38] сплошной сетки карбогидридных зернограничных наносегрегаций, являющейся дальнейшим развитием и уточнением модели [16] (см. рис. 14, 15) на основе использования результатов [35–57], состоит в следующем:

1. В решетке феррита находится (растворяется) только пренебрежимо малая часть общего количества водорода ($\sim 0,03$ ат %, [27]), зафиксированного в сталях МГП при их длительной эксплуатации и старении. Большая часть водорода находится в карбогидридоподобных наносегрегациях (типа $\text{Fe}_2\text{CH}_{0,6-2}$ [43, 44, 46, 55, 56]) на дислокациях и границах зерен в феррите. Тем

самым сегрегационные одномерные или двумерные нанообласти локализации водорода (адсорбированные нанофазы) занимают малую долю объема материала (сотые доли процента); в них также локализовано адекватное количество избыточного углерода. Значительная часть водорода может находиться в областях неметаллических, например, сульфидных включений и в порах [13], которые в данной модели не рассматриваются.

2. Локальное "карбогидридное" наводороживание, или, в общепринятой терминологии, водородное охрупчивание ферритных границ зерен при старении материала во многих случаях лимитируется диффузионным массопереносом необходимого количества избыточных атомов углерода из ферритных зерен к их границам. Очевидно, этот процесс способствует межзеренному стресс-коррозионному растрескиванию (см. рис. 11, 12), охрупчиванию и замедленному разрушению (см. рис. 9, 10) сталей МГП. Процесс характеризуется временем диффузии (старения), достигающим во многих случаях не менее 10 лет (см. рис. 6–8) и зависящим от концентрации избыточных атомов углерода в решетке феррита и ряда других факторов. Водородное охрупчивание является необходимым, но не достаточным условием стресс-коррозионного поражения и разрушения материала.

3. Процесс диффузионного массопереноса необходимого количества водорода к границам ферритных зерен не является лимитирующим. Это подтверждается оценками времени диффузии на расстояния, отвечающие толщинам стенок труб (от 9 до 19 мм [23]). Принимая согласно данным [27] коэффициент диффузии водорода в аварийных трубах $D \approx 1 \times 10^{-6} \text{ см}^2 \text{ с}^{-1}$, получаем для толщины стенки 19 мм время диффузии водорода порядка 40 дней, что намного меньше характерного времени диффузии атомов углерода к границам ферритных зерен (≥ 10 лет).

4. Вместо модели квазисплошной карбидной сетки по границам ферритных зерен [16] (см. рис. 14, 15) вводится модель [4, 38] сплошной сетки карбогидридоподобных (типа $\text{Fe}_2\text{CH}_{0,6-2}$) межзеренных наносегрегаций толщиной ~ 1 нм. Сплошная сетка, очевидно, образуется при старении в сталях МГП, что является основной причиной межзеренного водородного охрупчивания материала, способствующего его стресс-коррозионному поражению и разрушению — в том числе межзеренному растрескиванию (см. рис. 11, 12). В сталях магистральных нефтепроводов при их старении, протекающем, очевидно, в отсутствие достаточного наводороживания, на границах ферритных зерен в большинстве случаев образуется сетка карбидоподобных наносегрегаций, которая не так сильно способствует межзеренному охрупчиванию и стресс-коррозионному поражению материала, как сетка межзеренных карбогидридоподобных наносегрегаций.

5. В условиях эксплуатации при дальнейшем старении трубных сталей оставшийся избыточный углерод при достаточно высоком пересыщении диффундирует из внутренних областей ферритных зерен (и/или из перлитных областей) к их границам, декорированным наносегрегациями, — готовыми зародышами второй фазы. При этом на границах ферритных зерен может образоваться дискретная сетка карбидных выделений [16, 24] (см. рис. 13), которые в свою очередь могут взаимодействовать с водородом [2, 30, 69].

Как отмечено в докладе [18], зернограницные сегрегации примеси способны вызывать образование локальных внутренних напряжений, что может привести к межзеренному трещинообразованию. Локальные напряжения и деформации на границах зерен металла, очевидно, могут возникать вследствие избыточного объема и за счет свободной энергии топохимических реакций [70]. К последним следует отнести и процесс образования в феррите сетки межзеренных карбогидридоподобных наносегрегаций, или адсорбированной двумерной фазы.

4. Некоторые сопоставления и дополнения

Как отмечено в [4, 38], в ряде работ, например, [37, 71, 72] (рис. 17) наблюдали водородное растрескивание в значительной мере по объему (а не преимущественно по границам зерен) в несостаренных образцах низколегированных ферритных и трубных феррито-перлитных сталей, подвергнутых растяжению с постоянной скоростью

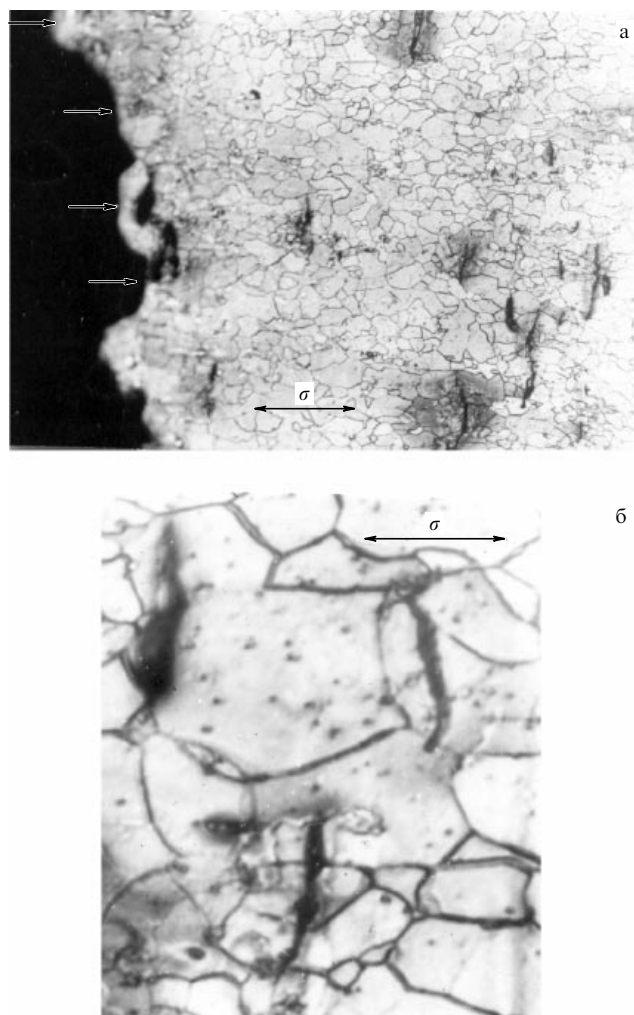


Рис. 17. Микроструктура ленточного (не состаренного, по терминологии [16]) образца стали 08ФЮП вблизи излома после растяжения (вдоль отмеченной оси σ , со скоростью $6 \times 10^{-5} \text{ с}^{-1}$, вплоть до разрушения образца) в условиях электролитического наводороживания (при плотности тока 10 мА см^{-2}). Травленный шлиф в плоскости ленты [37]: (а) $\times 240$, стрелками отмечены фасетки хрупкого скола, параллельные микротрещинам в образце, располагающимся преимущественно внутри ферритных зерен почти перпендикулярно оси растяжения (σ); (б) $\times 1350$.

(вплоть до их разрушения) при электролитическом наводороживании. Имеются основания полагать, что данные [37, 71, 72] и рис. 17 не противоречат данным [16, 24, 25] и др. (см. рис. 11, 12) о межзеренном водородном растрескивании материала, поскольку они отвечают другим условиям испытаний.

В этой связи следует отметить, что данные [2] (см. рис. 1) об аварийном разрушении стального баллона для транспортировки водорода из-за водородного растрескивания, инициированного "язвенной" коррозией (питтингом), а также данные [2] (см. рис. 2) об аварийном разрушении взрывного типа вследствие межзеренного (водородного) растрескивания вполне соответствуют данным [16, 25] и рис. 11, 12 о межзеренном стресс-коррозионном растрескивании сталей МГП. В недавнем докладе [73] в значительной мере представлены данные из доклада [2], в том числе используемые в настоящем обзоре (см. рис. 1–3).

Отметим также, что данные [2] о водородном растрескивании трубопровода из нержавеющей стали к баллону для криогенного хранения водорода согласуются, например, с известными данными о разрушающем воздействии газообразного молекулярного водорода на трубопровод из аустенитной стали 12Х18Н9Т в условиях эксплуатации некоторых типичных изделий космической индустрии [5]. Диаметр трубопровода составил 40 мм, толщина стенок 1 мм; давление водорода 90 бар, температура 230–270 К, время воздействия 10^2 – 10^3 с. Разрушающее воздействие водорода (сквозные макротрещины) проявлялось на подвергнутых предварительной деформации (изгибу) при температуре жидкого азота участках водородных трубопроводов, в которых исходная аустенитная структура в значительной степени трансформировалась в мартенситную структуру. Появление макротрещин резко ускоряло соответствующий диффузионный процесс старения [73, 74] и связанный с ним процесс локального водородного охрупчивания материала вследствие образования адсорбированных нанофаз карбогидридоподобного и/или интерметаллидогидридоподобного типа [4, 38].

Данные [24] (см. рис. 16) о локализации трития в состаренных образцах нержавеющей стали Х16Н15М3Т1 по дислокационным субграницам, на дислокациях вокруг включений и вокруг зернограницных выделений интерметаллида Ni_3Ti согласуются с данными [44, 55] о роли интерметаллидогидридоподобных наносегрегаций ($\text{Ni}_3\text{TiH}_{1\pm\delta}$ и др.) на дислокациях и границах зерен в охрупчивании и замедленном разрушении состаренных образцов нержавеющей стали Н18К9М5Т. Результаты, полученные в [44, 55], можно использовать для решения ряда "открытых" вопросов (физических проблем) по аномалиям растворимости и диффузии водорода в нержавеющих сталях [75].

Целесообразно отметить, что взаимодействие с водородом, например, титановых сплавов, может приводить не только к их водородному охрупчиванию и растрескиванию [7, 76], но и (при определенных технологических условиях) к противоположному результату — их пластифицированию (размягчению) вплоть до проявления водородной сверхпластичности [8, 77]. Аналогичная ситуация имеет место и для ряда других металлов и сплавов [78–82], в том числе для железа [83] (водородное пластифицирование материала типа сверхпластичности превращения). Имеются основания ([48, 84–86] и др.)

полагать [37], что во многих случаях водородная сверхпластичность материала обусловлена периодическим образованием жидкоподобного состояния в нанообластях границ зерен из-за их "бомбардировки" дислокациями, переносящими водород [48], деформационными вакансиями и комплексами водород–вакансия (динамический эффект локальной кластеризации вакансий и атомов водорода [87], отвечающий в определенной мере френкелевскому механизму вакансионного плавления границ зерен).

Отметим, что в работе [87] поставлен актуальный вопрос о фугитивности (летучести) молекулярного водорода в металлах и сплавах при их электролитическом наводороживании (при моляризации атомарного водорода в микропорах и/или микротрещинах материала (см. рис. 17), или "водородной атаке", по терминологии [2, 73]); этот вопрос, в частности, изучался в работах [37, 45, 54].

В дискуссии, развернувшейся на 4-й Российской конференции "Физические проблемы водородной энергетики" [4], отмечалась определенная близость в методологических подходах и представлениях в отношении проблемы старения, охрупчивания и разрушения металлических материалов водородной энергетики и МГП и проблемы ресурса и деградиационных процессов в твердооксидных топливных элементах [88].

Целесообразно остановиться на рассмотрении результатов работы [89], ссылка на которую имеется в классической монографии Р. Кана [90], посвященной обзору наиболее важных достижений физического материаловедения и истории его становления. В [89] была экспериментально определена сегрегационная емкость, по-видимому, преимущественно винтовых дислокаций в мартенситной матрице ($\alpha\text{-Fe}$) в отношении атомов углерода $n_{\text{C}\perp} = 21 \pm 1$ (рис. 18а–д). Полученное значение $n_{\text{C}\perp}$ [89] близко по порядку величины к приводимым в разделе 3.1 значениям $n_{\text{C}\perp} \approx 40$ – 90 [32, 28] для преимущественно краевых дислокаций в феррите, сегрегационная емкость которых теоретически [32, 33] может быть существенно выше, чем для винтовых дислокаций. Тем не менее, если использовать величину $n_{\text{C}\perp} \approx 22$ [89] для оценки возможного содержания углерода в сегрегациях на краевых дислокациях в феррите (в трубных сталях контролируемой прокатки), то рассматриваемое в разделе 3.1 значение $\sim 1 \times 10^{-2}$ мас.% С ($\sim 0,05$ ат.% С) будет отвечать плотности дислокаций $\sim 2 \times 10^{10} \text{ см}^{-2}$, возможной для таких сталей [16].

Показано [89], что в образцах, содержащих 0,85 ат.% С, преобладающая часть ($\geq 4/5$) углерода локализована в сегрегационных нанообластях вдоль дислокаций (рис. 18а–д, рис. 19). В мартенситной матрице $\alpha\text{-Fe}$ между дислокациями (рис. 18е–к) находится только небольшая часть ($\leq 1/5$) углерода, обеспечивающая объемную концентрацию $\leq 0,17$ ат.% С ($\leq 0,036$ мас.% С). Отметим, что эта величина существенно превышает концентрацию ($< 10^{-4}$ мас.% С) [17], отвечающую равновесию с цементитом при комнатной температуре, и близка к концентрации ($\sim 0,03$ мас.% С) избыточных атомов углерода в решетке феррита (в трубных сталях), предполагаемой в модели [16]. Вместе с тем авторы работы [89] достаточно обоснованно полагают, что в мартенситных образцах, содержащих 0,85 ат.% С, в условиях эксперимента при комнатной температуре устанавливалось близкое к равновесному

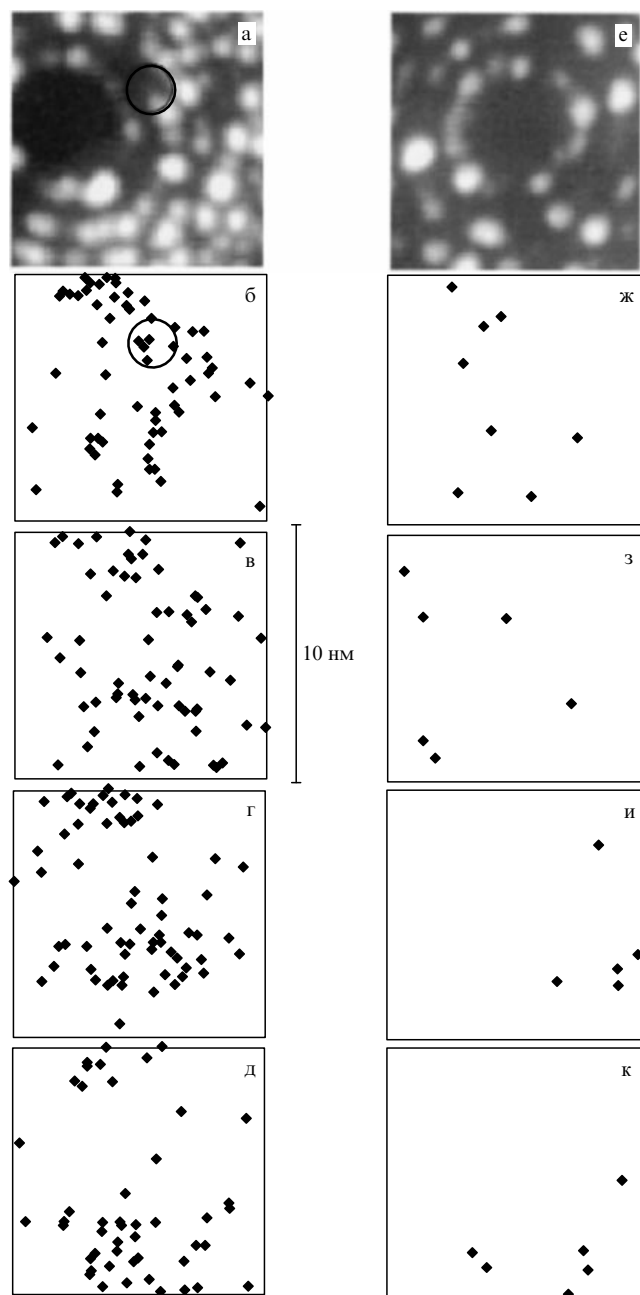


Рис. 18. Результаты [89] ECOPoSAP (Energy Compensated Optical Position-Sensitive Atom Probe) анализа областей материала (а–д) непосредственно над дислокацией и областей материала (е–к) вне дислокации. На микрофотографиях, полученных при 12 кВ в Ne, при 50 К, показаны анализируемые площади (а) и (е). Анализировали четыре последовательные секции (б–д) и (ж–к), содержащие по пять атомных плоскостей. В каждом случае ширина анализируемой области составляла $10 \pm 1,5$ нм. Исходная позиция дислокации показана темными кружками в (а) и (б).

распределение углерода между мартенситной матрицей и наносегрегациями на дислокациях и границах зерен. Однако авторы [89] не акцентируют внимание на получаемом ими относительно высоком значении объемной концентрации углерода, очевидно, характеризующем растворимость таких наносегрегаций в напряженной мартенситной матрице.

В этой связи отметим, что в работах [35, 39–42] термодинамически обоснована возможность образова-



Рис. 19. Результаты [89] ECOPoSAP анализа областей материала непосредственно над дислокацией. Показаны изоконцентрационные (4 ат.% С) поверхности в сегрегационной атмосфере при трех различных позициях (углах) наблюдения. Ширина анализируемой области составляет $10 \pm 1,5$ нм, глубина анализа ~ 4 нм. Локализация дислокации показана темным кружком в (а).

ния кластерных наносегрегаций на дислокациях в растворах водорода в палладии и растворах железа в алюминии как пересыщенных, так и не насыщенных по

отношению к выделениям соответствующей второй фазы.

Следует также отметить, что результаты [89] способствуют более глубокому пониманию и интерпретации [46] приводимых в разделе 3.1 аналогичных данных [59] о связывании дислокациями в мартенситных сталях около 0,2 мас.% С (0,92 ат.% С). В [89] показано (см. рис. 18, 19), что сегрегационные атмосферы вокруг дислокаций имеют диспергированное анизотропное распределение атомов углерода протяженностью $\approx 7 \pm 1$ нм от границы дислокационного ядра диаметром ~ 2 нм [91]. Таким образом, эффективный диаметр сегрегационных атмосфер составляет $\approx 14 \pm 2$ нм, а площадь их поперечного сечения ≈ 150 нм². Отсюда следует, что каждая из представленных на рис. 18б–д четырех пятислойных (т.е. содержащих по 5 атомных слоев (110) материала) областей с площадью поперечного сечения ≈ 100 нм² соответствует $\sim 2/3$ поперечного сечения сегрегационной атмосферы; при этом в каждой из этих четырех пятислойных областей общей толщиной ~ 1 нм выявлено около 60 атомов углерода. Принимая во внимание экспериментальное значение $n_{\text{СЛ}} = 21 \pm 1$ из [89], характеризующее среднее число атомов углерода в одноатомном слое (110) поперечного сечения сегрегационной атмосферы вокруг дислокации, можно полагать, что в пятислойном сечении атмосферы должно содержаться около 105 атомов углерода. В оставшейся $\sim 1/3$ площади поперечного сечения (~ 50 нм²) пятислойной атмосферы содержится около 45 атомов углерода. Отсюда следует, что локальная концентрация углерода во всех четырех пятислойных анализируемых областях (по всему сечению сегрегационной атмосферы диаметром $\approx 14 \pm 2$ нм) составляет от нескольких до 8 ± 2 ат.% С (пик). Эти значения отвечают усредненной концентрации по глубине анализируемого материала ~ 1 нм, т.е. по пяти соседним атомным слоям (110) в поперечном сечении атмосферы (см. рис. 18, 19).

Имеются основания предполагать наличие определенного расслаивания, или кластеризации сегрегационных атмосфер, т.е. образования в них однослойной карбидоподобной структуры с высокой локальной концентрацией углерода (~ 15 – 35 ат.%). Это подтверждается следующими фактами:

1. Высокой локальной концентрацией углерода (от нескольких до 8 ат.% С при усреднении по пяти атомным слоям (110) материала) [89] по всему поперечному сечению сегрегационной атмосферы диаметром $\approx 14 \pm 2$ нм. Как отмечено в [89], в модели Коттрелла такие значения концентрации углерода могут достигаться только вблизи дислокационного ядра на расстояниях от него ≤ 1 нм.

2. Резким скачкообразным уменьшением (на два порядка) концентрации углерода в мартенситной матрице α -Fe за пределами сегрегационных атмосфер, что типично для межфазных границ (поверхностей раздела) [89].

3. Относительно высокой объемной концентрацией ($\sim 0,17$ ат.% ($\sim 0,036$ мас.%)) углерода в мартенситной матрице за пределами сегрегационных атмосфер [89]. Указанная величина на несколько порядков превышает концентрацию ($< 10^{-4}$ мас.% С) [17], отвечающую равновесной растворимости цементита в α -Fe при комнатной температуре. Согласно [92] для метастабильной фазы характерна более высокая растворимость по срав-

нению со стабильной второй фазой — цементитом (в отношении их растворимости в α -Fe). В качестве метастабильной фазы может рассматриваться кластерная карбидоподобная нанофаза — сегрегационная наноструктура вокруг дислокаций в мартенситной матрице. Однако такое рассмотрение не согласуется с фактом [43, 60–62] распада цементита в холоднодеформированных на 90 % сталях и перехода освобожденного углерода из областей пластинчатого перлита в сегрегационные карбидоподобные нанообласти на дислокациях. Поэтому можно полагать, что высокая растворимость кластерной карбидоподобной нанофазы в мартенситной матрице обусловлена, главным образом, высоким уровнем напряжений в матрице. Это согласуется с рассматриваемым ниже фактом, что расстояние между дислокациями (~ 18 нм) в мартенсите [89] близко к диаметру сегрегационных атмосфер (14 нм).

4. Экспериментальным наблюдением [19] образования при низкотемпературном старении малоуглеродистого железа метастабильной зонной (кластерной, сегрегационной) наноструктуры внутри ферритных зерен (см. раздел 3.1). Это может быть описано в рамках термодинамической модели кластеризации избыточного углерода в решетке феррита (см., например, [43, 51]). Возможность кластеризации сегрегационных атмосфер подтверждается также фактом [91] образования в металлах с объемноцентрированной кубической решеткой (α -Fe, W, Mo) плоских сегрегаций примесей внедрения (C, N, O) с несколько отличным дифракционным контрастом, чем для дефектов упаковки (призматических петель).

5. Рассмотренными в разделе 3.1 и в работе [43] мёссбауэровскими данными [60, 61] о высоких значениях сегрегационной емкости дислокаций ($n_{\text{СЛ}} \approx 20$) в холоднодеформированных синтетических сталях. При этом особую значимость имеет экспериментальный факт [60, 61], что сверхтонкая структура и характеристики мёссбауэровского спектра для атомов железа, локализованных в сегрегационных наноатмосферах углерода вокруг дислокаций, значительно отличаются от таковых для атомов железа в твердых растворах внедрения углерода в ферритной матрице, но сравнительно близки (сопоставимы) к характеристикам спектра для атомов железа в цементите. Этот факт находится в соответствии с экспериментальными результатами [41–43, 50, 65, 66], согласно которым мёссбауэровские спектры для атомов железа, локализованных в сегрегационных наноатмосферах на дислокациях и границах зерен в разбавленных растворах Fe в алюминии, значительно отличаются от таковых для атомов Fe в твердых растворах замещения в Al, но близки к спектрам второй фазы (FeAl_6 , FeAl_3).

6. Данными [93] трехмерной атомно-силовой микроскопии о кластерных (типа Fe_3C) сегрегациях углерода в линейных нанообластях вдоль дислокации в железе (рис. 20а) и гомогенных сегрегациях углерода в планарных нанообластях вдоль межзеренной границы в железе (рис. 20б).

Проведенный критический конструктивный анализ результатов [89] и их сопоставление с рядом других данных [17, 19, 41–43, 50, 60, 61, 65, 66, 91–93] показывают возможность образования вокруг дислокаций в мартенситной матрице высокеемких сегрегационных атмосфер диаметром $\approx 14 \pm 2$ нм с диспергированным анизотропным распределением углерода внутри атмо-

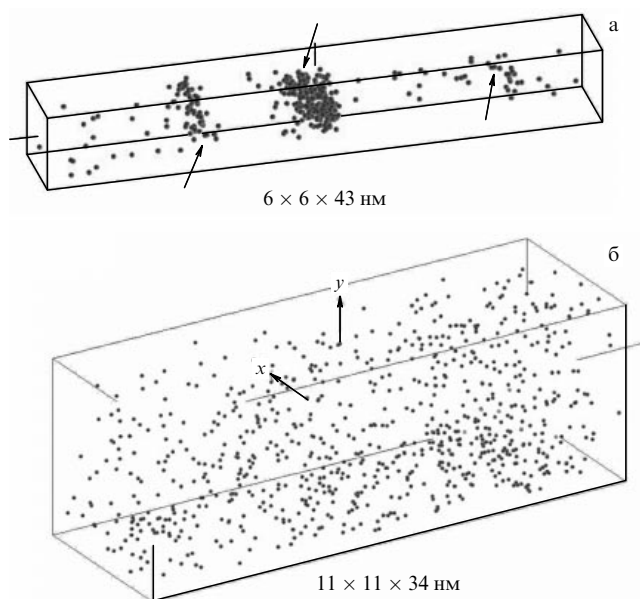


Рис. 20. Изображения, полученные в атомно-силовом микроскопе с использованием трехмерного зонда [93]: (а) линейные кластерные сегрегации углерода вдоль дислокации в железе (нанокластеры Fe_3C , 24 ат. %); (б) планарные гомогенные сегрегации углерода вдоль границы зерна в железе. (Рис. 20 получен совместно с X. Sauvage.)

сфер и однослойной карбидоподобной структурой с высокой локальной концентрацией углерода (~ 15 – 35 ат. %). Такие образования, очевидно, существенно отличаются от модели атмосфер Коттрелла [32, 33], используемой в [16], и близки к рассматриваемой в данном обзоре упрощенной модели высокочастотных карбидоподобных наносегрегаций на краевых дислокациях и границах зерен в феррите [4, 38, 43, 52], не учитывающей их дисперсированности. Вместе с тем следует отметить, что авторы работы [89] называли наблюдаемые ими сегрегационные атмосферы на дислокациях Коттрелловскими.

Используя экспериментальное значение $n_{\perp} = 21 \pm 1$ и данные [89] о локализации 4/5 общего содержания углерода (0,85 ат. % C) в мартенситных образцах в сегрегационных наноатмосферах на дислокациях, можно оценить (см. раздел 3.1) среднюю плотность дислокаций в этих образцах ($\sim 3 \times 10^{11} \text{ см}^{-2}$), а также среднее расстояние между ними ($\sim 18 \text{ нм}$), которое получается близким к диаметру сегрегационных атмосфер ($14 \pm 2 \text{ нм}$).

Поэтому можно говорить о сегрегационной, структурно-фазовой нанофрагментации (нанонеоднородности) мартенситной матрицы образцов [89] и формально рассматривать их как специфические наноматериалы [57, 64, 93, 94]. С таким определением вполне согласуется и реечная, или пластинчатая, микроструктура мартенситных образцов [89], в которых толщина пластин составляет около 250 нм, а определенная часть межреечных поверхностей раздела является сильно сегрегированными межзеренными границами большеуглового типа.

По обоснованному мнению авторов [89], наблюдаемые ими сильно сегрегированные углеродом большеугловые границы зерен в мартенсите α -Fe указывают на установление близкого к равновесному (при температуре старения закаленных образцов 273 К в течение 24 ч)

распределения углерода между мартенситной матрицей и сегрегационными нанообластями на дислокациях и границах зерен. Это подтверждается оценками [89] величины характерного пути диффузии углерода в мартенситной матрице при выдержке образцов 24 ч при 273 К, $L \sim 15 \text{ нм}$, которая получается близкой к среднему расстоянию между дислокациями. Оценка проводилась с использованием независимых данных о коэффициенте диффузии углерода в мартенсите $D_V \approx 3 \times 10^{-17} \text{ см}^2 \text{ с}^{-1}$. Согласно [89] величина $D_V \approx 3 \times 10^{-17} \text{ см}^2 \text{ с}^{-1}$ близка к полученной в разделе 3.1 из обработки данных [19] величине $D_V \approx 4 \times 10^{-17} \text{ см}^2 \text{ с}^{-1}$, а также к приводимой в [16] величине $D_V \approx 5,5 \times 10^{-17} \text{ см}^2 \text{ с}^{-1}$.

Отметим также, что наблюдаемое, но не объясненное в работе [89] значительное перераспределение углерода еще в процессе закалки образцов (от 1273–1373 К в ледяную ванну), очевидно, отвечающее аномально высоким коэффициентам диффузионного массопереноса, может быть интерпретировано на основе известных данных (см., например, [74]) о влиянии на диффузию высокоскоростного деформирования материала и, в частности, при мартенситном превращении.

Отмеченное в [16] монотонное уменьшение величины предела макроупругости трубной стали с увеличением времени ее эксплуатации в МГП может указывать на диффузионное перераспределение значительного количества углерода из метастабильных карбидоподобных наносегрегаций на дислокациях к термодинамически более привлекательным границам ферритных зерен (при формировании карбидоподобных зернограницных наносегрегаций). В этой же связи представляется целесообразным обратить внимание, например, на представленные на рис. 21 данные из работы [27].

В рамках представленной в обзоре модифицированной модели можно рассматривать известный, но мало

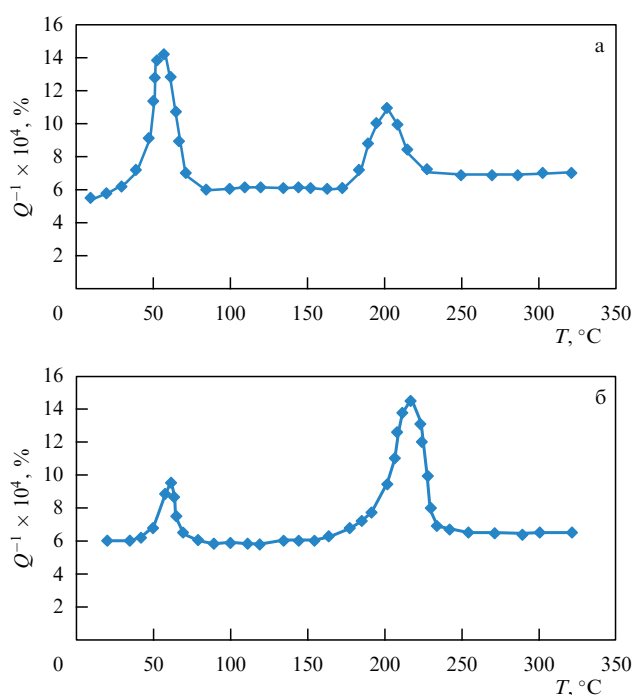


Рис. 21. Температурная зависимость внутреннего трения металла труб из стали 17ГС: (а) аварийного запаса; (б) после 30 лет эксплуатации [27].

обсуждаемый факт [16] образования трещин на внутренней (а не на внешней, как в трубах МГП) поверхности труб магистральных нефтепроводов. Такие трубы подвергаются значительным циклическим (а не статическим, как в МГП) нагрузкам и эксплуатируются при более низких (на 10–30 К) температурах [26]. Образование трещин на внутренней поверхности можно связать с очевидными различиями в кинетике и полноте наводороживания в трубах нефте- и газопроводов.

Проведенное рассмотрение показывает необходимость соответствующих дальнейших исследований [37, 38], в том числе в отношении проблем безопасности и совместимости металлических материалов с водородом [1–4]. При этом представляются актуальными исследования основного фундаментального планарного нанобъекта в металлах и сплавах — большеугловых границ зерен общего типа — по следующим направлениям:

1. Физика границ зерен с адсорбированной нанофазой, в том числе карбогидридоподобных, интерметаллидогидридоподобных и других кластерных межзеренных наносегрегаций, приводящих к охрупчиванию и локальным напряжениям в областях границ зерен и способствующих межзеренному (водородному) растрескиванию и стресс-коррозионному поражению материала.

2. Физика так называемых неравновесных границ зерен с высоким уровнем локальных напряжений, образующихся, например, при интенсивном пластическом деформировании материала [93] или при его термомеханической обработке [24] ("зубчатость", или "волнистость" границ). При этом необходимо рассматривать [86] периодическое (трехуровневое циклическое) изменение состояния неравновесных границ зерен от состояния I с пренебрежимо низкой плотностью захваченных решеточных дислокаций (как для "равновесных" границ) к состоянию II с предельно высокой плотностью захваченных решеточных дислокаций, энергия которых близка к энергии плавления материала (переход I → II), с последующим переходом к жидкоподобному состоянию III (переход II → III, типа плавления) и возвращением к исходному состоянию (переход III → I, типа кристаллизации). Соответствующие периодические локальные изменения объема при данных переходах (особенно при переходе III → I), очевидно, обуславливают высокие локальные напряжения в областях границ зерен [93]. Последовательность (в цикле I → II → III → I...), периодичность и кинетика данных переходов, возможно, связаны с проявлением различных аккомодационных процессов с ограниченной интенсивностью (потенциальной способностью или производительностью) аккомодации межзеренной структуры при захвате и/или поглощении границами зерен решеточных дислокаций и вакансий [86]. Такое поведение, в частности, может привести к зубчатости (или волнистости) границ [24], по-видимому, отвечающей экстенсивному пути их самоорганизации при деформировании материала.

5. Заключение

Эффективные пути решения физической и технологической комплексной проблемы старения, водородного охрупчивания и разрушения металлических материалов следует искать с учетом накопленного за последние несколько десятков лет огромного объема эмпирической информации по разнообразным аспектам поведения

большого количества систем материал–водород в широком диапазоне внешних условий. Эта информация еще не получила должной оценки, систематизации и использования для выработки фундаментальных представлений и понимания природы (микромеханизмов) водородного охрупчивания и водородной деградации свойств, необходимых для оптимизации технологических процессов и параметров конструкционных металлических материалов.

При этом представляется необходимым использовать новые, нетрадиционные концептуально-методологические подходы, результаты и методы анализа [3, 4, 35–57], эффективность которых была показана и при изучении ряда других актуальных физических проблем [36, 64, 74, 86, 94].

На основе использования таких, в определенном смысле нанотехнологических и наноразмерных [57, 64, 70, 74, 86, 93, 94] подходов, результатов и методов анализа [3, 4, 35–57] разработана [4, 38] представленная в данном аналитическом обзоре модель зернограницного водородного охрупчивания материала вследствие образования сплошной сетки карбогидридоподобных наносегрегаций на границах ферритных зерен при старении сталей магистральных газопроводов (как необходимого, но не достаточного условия их стресс-коррозионного поражения и разрушения), являющаяся дальнейшим развитием и уточнением модели [16].

Аналогичная скорректированная модель может использоваться и для ряда других металлических материалов водородной энергетики [2, 73].

Настоящая работа выполнена благодаря финансовой поддержке грантового фонда науки и образования ИНТЕЛС (грант 56-08-03).

Список литературы

1. *Report of the Basis Research Needs for the Hydrogen Economy, May 13–15, 2003: Basic Energy Sciences Workshop on Hydrogen Production, Storage and Use, 2nd Printing* (Washington, DC: Office of Science U.S. Department of Energy, 2004)
2. Barthelemy H, in *Proc. of 16th World Hydrogen Energy Conf. "Expanding Hydrogen", Lyon, France, 13–16 June 2006, Book of Abstracts*; <http://www.afh2.org/whec2006/>
3. Nechaev Yu S, Veziroglu T N, Filippov G A, in *Proc. of 16th World Hydrogen Energy Conf. "Expanding Hydrogen", Lyon, France, 13–16 June 2006, Book of Abstracts*
4. Нецаев Ю С, в сб. 4-я Российская конф. "Физические проблемы водородной энергетики", Санкт-Петербург, 26–28 ноября 2007 г., Программа и тезисы докладов (СПб.: ФТИ им. А.Ф. Иоффе, 2007) с. 162
5. Ткачев В И, Холодный В И, Левина И Н *Работоспособность сталей и сплавов в среде водорода* (Львов: НАН Украины, Физико-механический институт им. Г.В. Карпенко, 1999)
6. Витвицкий В И и др., в сб. *Водородная экономика и водородная обработка материалов: Труды V Междунар. конф., Донецк, Украина, 21–25 мая 2007 Т. 2* (Под ред. В А Гольцова) (Донецк: ДонНТУ, ДонИФЦ ИАУ, 2007) с. 866
7. Колачев Б А *Водородная хрупкость металлов* (М.: Металлургия, 1985)
8. Носов В К, Колачев Б А *Водородное пластифицирование при горячей деформации титановых сплавов* (М.: Металлургия, 1986)
9. Ильин А А, Гольцова М В, в сб. *Водородная экономика и водородная обработка материалов: Труды V Междунар. конф., Донецк, Украина, 21–25 мая 2007 Т. 2* (Под ред. В А Гольцова) (Донецк: ДонНТУ, ДонИФЦ ИАУ, 2007) с. 470
10. Goltsov V A, in *Progress in Hydrogen Treatment of Materials* (Ed. V A Goltsov) (Donetsk – Coral Gables: Kassiopeya Ltd. Publ., 2001) p. 3

11. Gavriljuk V G, Shyanyuk V N, в сб. *Водородная экономика и водородная обработка материалов: Труды V Междунар. конф., Донецк, Украина, 21–25 мая 2007 Т. 2* (Под ред. В А Гольцова) (Донецк: ДонНТУ, ДонИФЦ ИАУ, 2007) с. 491
12. Большаков В И и др., в сб. *Водородная экономика и водородная обработка материалов: Труды V Междунар. конф., Донецк, Украина, 21–25 мая 2007 Т. 2* (Под ред. В А Гольцова) (Донецк: ДонНТУ, ДонИФЦ ИАУ, 2007) с. 861
13. Кузюков А Н и др., в сб. *Водородная экономика и водородная обработка материалов: Труды V Междунар. конф., Донецк, Украина, 21–25 мая 2007 Т. 2* (Под ред. В А Гольцова) (Донецк: ДонНТУ, ДонИФЦ ИАУ, 2007) с. 734
14. Буржанов А А и др., в сб. *Водородная экономика и водородная обработка материалов: Труды V Междунар. конф., Донецк, Украина, 21–25 мая 2007 Т. 2* (Под ред. В А Гольцова) (Донецк: ДонНТУ, ДонИФЦ ИАУ, 2007) с. 748
15. Будзуляк Б В, Седых А Д, в сб. *Труды научно-практического семинара "Проблемы старения сталей магистральных трубопроводов", Нижний Новгород, 23–25 января 2006* (Н. Новгород, 2006) с. 4
16. Чувильдеев Н В, в сб. *Труды научно-практического семинара "Проблемы старения сталей магистральных трубопроводов", Нижний Новгород, 23–25 января 2006* (Н. Новгород, 2006) с. 18
17. Счастливцев В М и др., в сб. *Труды научно-практического семинара "Проблемы старения сталей магистральных трубопроводов", Нижний Новгород, 23–25 января 2006* (Н. Новгород, 2006) с. 68
18. Бокштейн Б С, в сб. *Труды научно-практического семинара "Проблемы старения сталей магистральных трубопроводов", Нижний Новгород, 23–25 января 2006* (Н. Новгород, 2006) с. 80
19. Скаков Ю А, в сб. *Труды научно-практического семинара "Проблемы старения сталей магистральных трубопроводов", Нижний Новгород, 23–25 января 2006* (Н. Новгород, 2006) с. 86
20. Есеев Т С, в сб. *Труды научно-практического семинара "Проблемы старения сталей магистральных трубопроводов", Нижний Новгород, 23–25 января 2006* (Н. Новгород, 2006) с. 94
21. Медведев В Н и др., в сб. *Труды научно-практического семинара "Проблемы старения сталей магистральных трубопроводов", Нижний Новгород, 23–25 января 2006* (Н. Новгород, 2006) с. 110
22. Сметанин Ф Е и др., в сб. *Труды научно-практического семинара "Проблемы старения сталей магистральных трубопроводов", Нижний Новгород, 23–25 января 2006* (Н. Новгород, 2006) с. 122
23. Мирошникенко Б И, в сб. *Труды научно-практического семинара "Проблемы старения сталей магистральных трубопроводов", Нижний Новгород, 23–25 января 2006* (Н. Новгород, 2006) с. 132
24. Сагарадзе В В, Филиппов Ю И, Матвиенко А Ф, в сб. *Труды научно-практического семинара "Проблемы старения сталей магистральных трубопроводов", Нижний Новгород, 23–25 января 2006* (Н. Новгород, 2006) с. 148
25. Филиппов Г А, Морозов Ю Д, Чевская О Н, в сб. *Труды научно-практического семинара "Проблемы старения сталей магистральных трубопроводов", Нижний Новгород, 23–25 января 2006* (Н. Новгород, 2006) с. 164
26. Махутов Н А, в сб. *Труды научно-практического семинара "Проблемы старения сталей магистральных трубопроводов", Нижний Новгород, 23–25 января 2006* (Н. Новгород, 2006) с. 178
27. Филиппов Г А, Литвинова О В, в сб. *Труды научно-практического семинара "Проблемы старения сталей магистральных трубопроводов", Нижний Новгород, 23–25 января 2006* (Н. Новгород, 2006) с. 197
28. Бабич В К, Гуль Ю П, Долженков И Е *Деформационное старение стали* (М.: Металлургия, 1972)
29. Агеев В Н и др. *Взаимодействие водорода с металлами* (Отв. ред. А П Захаров) (М.: Наука, 1987)
30. Гельд П В, Рябов Р А, Кодекс Е С *Водород и несовершенство структуры металла* (М.: Металлургия, 1979)
31. Alefeld G, Vökl J (Eds) *Hydrogen in Metals Vols 1, 2* (Berlin: Springer-Verlag, 1978) [Алефельд Г, Фелькль И (Ред.) *Водород в металлах Т. 1, 2* (М.: Мир, 1981)]
32. Friedel J *Dislocations* (Oxford: Pergamon Press, 1964) [Фридель Ж *Дислокации* (М.: Мир, 1967)]
33. Hirth J P, Lothe J *Theory of Dislocations* (New York: McGraw-Hill, 1968) [Хирт Дж, Лоте И *Теория дислокаций* (М.: Атомиздат, 1972)]
34. Christian J W *The Theory of Transformations in Metals and Alloys* 2nd ed. (Oxford: Pergamon Press, 1975) [Кристиан Дж *Теория превращений в металлах и сплавах* (М.: Мир, 1978)]
35. Нечаев Ю С *УФН* **171** 1251 (2001) [Nechaev Yu S *Phys. Usp.* **44** 1189 (2001)]
36. Нечаев Ю С *УФН* **176** 581 (2006) [Nechaev Yu S *Phys. Usp.* **49** 563 (2006)]
37. Nechaev Yu S, Burzhanov A A, Filippov G A *Adv. Mater. Sci.* **7** (11) 166 (2007)
38. Нечаев Ю С *Альтернативная энергетика и экология* **11** (55) 108 (2007)
39. Нечаев Ю С и др. *Изв. вузов. Черная металлургия* (9) 87 (1979)
40. Нечаев Ю С, Жуховицкий А А *ФММ* **51** 326 (1981)
41. Нечаев Ю С и др. *ФММ* **58** 958 (1984)
42. Нечаев Ю С и др. *ФММ* **59** 533 (1985)
43. Nechaev Yu S, Ephimenko S P *Металлофиз. и новейшие технологии* **21** (2) 16 (1999); *Met. Phys. Adv. Technol.* **19** (2) 225 (2001) (Reprint)
44. Nechaev Yu S, Filippov G A *Defect Diffusion Forum* **194–199** 1099 (2001)
45. Nechaev Yu S, in *Hydrogen Materials Science and Chemistry of Metal Hydrides* (NATO Science Series. Ser. II, Vol. 82, Eds T N Veziroglu et al.) (Dordrecht: Kluwer Acad. Publ., 2002) p. 161
46. Нечаев Ю С, Филиппов Г А *Перспективные материалы* **2** 63 (2000)
47. Ефименко С П и др. *Физика и химия обработки материалов* (5) 101 (1997)
48. Нечаев Ю С, Филиппов Г А *Металловедение* (11) 40 (2001)
49. Nechaev Yu S, Egziabher K H G *Phys. Status Solidi A* **106** 399 (1988)
50. Nechaev Yu S *Diffusion Defect Forum* **251–252** 111 (2006)
51. Nechaev Yu S *Defect Diffusion Forum* **194–199** 1713 (2001)
52. Нечаев Ю С и др. *Физика и химия обработки материалов* (3) 126 (1995)
53. Нечаев Ю С, Расторгучев Л Н *Металлофизика* **8** (1) 120 (1986)
54. Nechaev Yu S, Filippov G A, in *Transactions of III Intern. Conf. "Hydrogen Treatment of Metals", Donetsk, Ukraine, 2001 Pt. II*, p. 281
55. Nechaev Yu S, Filippov G A, in *Transactions of III Intern. Conf. "Hydrogen Treatment of Metals", Donetsk, Ukraine, 2001 Pt. II*, p. 264
56. Nechaev Yu S, in *The Extended Abstracts Booklet of the ICHMS'2001, VII Intern. Conf., ADEF-Ukraine, Kiev—2001*, p. 78
57. Nechaev Yu S *Solid State Phenomena* **138** 91 (2008)
58. Wert C, in *Hydrogen in Metals Vol. 2* (Eds G Alefeld, J Vökl) (Berlin: Springer-Verlag, 1978) [Верт И, в кн. *Водород в металлах Т. 2* (Под ред. Г Алефельда, И Фелькля) (М.: Мир, 1981) с. 362]
59. Курдюмов Г В, Утевский Л М, Энтин Р И *Превращения в железе и стали* (М.: Наука, 1977)
60. Гриднев В Н, Гаврилюк В Г, Разумов О Н *ДАН СССР* **236** 343 (1977) [Gridnev V N, Gavriljuk V G, Razumov O N *Sov. Phys. Dokl.* **22** 519 (1977)]
61. Gavriljuk V N, Prokopenko V G, Razumov O N *Phys. Status Solidi A* **53** 147 (1979)
62. Белоус М В, Черепин В Т *ФММ* **14** 48 (1962)
63. Новиков Б А и др. *ФММ* **35** 982 (1973)
64. Nechaev Yu S *Alternative Energy Ecology* **11** (55) 137 (2007)
65. Astakhov M et al. *Mater. Lett.* **36** 303 (1998)
66. Астахов М В и др. *Изв. вузов. Цветная металлургия* (4) 44 (1998)
67. Bernal L D *Proc. R. Soc. London A* **280** 299 (1964)
68. Пинскер Г З *Изв. АН СССР. Неорг. матер.* **15** 1713 (1979)
69. Zimmermann R, Günter K *Metallurgie und Werkstofftechnik* (Leipzig: Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, 1977) [Шиммерман Р, Гюнтер К *Металлургия и материаловедение. Справочник* (М.: Металлургия, 1982)]
70. Костилов В И, Нечаев Ю С, Кульга Г Я *ЖФХ* **76** 1583 (2002)
71. Изотов В И, Поздняков В А, Филиппов Г А *ФММ* **91** (5) 84 (2001) [Izotov V I, Pozdnyakov V A, Filippov G A *Phys. Met. Metallogr.* **91** 509 (2001)]

72. Изотов В И, Поздняков В А, Филиппов Г А *ФММ* **93** (6) 101 (2002) [Izotov V I, Pozdnyakov V A, Filippov G A *Phys. Met. Metallogr.* **93** 594 (2002)]
73. Barthelemy H, in *Proc. of 2nd Intern. Conf. on "Hydrogen Safety", San Sebastian (Spain), September 11–13, 2007*; <http://www.hysafe.org/WIPSep2007>
74. Nechaev Yu S *Diffusion Defect Forum* **251–252** 123 (2006)
75. San Marchi C, Somerday B P, Robinson S L *Int. J. Hydrogen Energy* **32** 100 (2007)
76. Azkarate I, Ezponda E, Madina V, in *Proc. of 2nd Intern. Conf. on "Hydrogen Safety", San Sebastian (Spain), September 11–13, 2007*; <http://www.hysafe.org/WIPSep2007>
77. Zong Y Y et al. *Int. J. Hydrogen Energy* **32** 3936 (2007)
78. Ahn D C, Sofronis P, Doods R H (Jr) *Int. J. Hydrogen Energy* **32** 3734 (2007)
79. Michler T *Int. J. Hydrogen Energy* **32** 4081 (2007)
80. Liang Y, Sofronis P, Aravas N *Acta Mater.* **51** 2717 (2003)
81. Спивак Л В, Скрябина Н Е *Альтернативная энергетика и экология* (2) 36 (2002)
82. Спивак Л В, Скрябина Н Е *Водород и механическое последствие в металлах и сплавах* (Пермь: Изд-во ПГУ, 1993)
83. Шаповалов В И, Карпов В Ю *ФММ* **55** 805 (1983)
84. Nakamura K, Fukai Y *J. Alloys Compounds* **231** 45 (1995)
85. Fukai Y *J. Alloys Compounds* **231** 35 (1995)
86. Нечаев Ю С *Изв. РАН, Сер. физ.* **65** 1507 (2001) [Nechaev Yu S *Bull. Russ. Acad. Sci. Phys.* **65** 1639 (2001)]
87. Takai K *Adv. Mater. Sci.* **7** (1 (11)) 205 (2007)
88. Бронин Д И, в сб. *Программа и тезисы докладов, IV Российская конференция "Физические проблемы водородной энергетики", Санкт-Петербург, 26–28 ноября 2007 г.* (СПб.: ФТИ им. А.Ф. Иоффе, 2007) с. 67
89. Wilde J, Cerezo A, Smith G D W *Scripta Mater.* **43** (1) 39 (2000)
90. Kahn R W *The Coming of Materials Science* (Pergamon Materials Series) (Cambridge: Cambridge Univ. Press, 2001)
91. Штремель М А *Прочность сплавов, Дефекты решетки* (М.: Изд-во МИСиС, 1999)
92. Swalin R A *Thermodynamics of Solids* (New York: Wiley, 1962) [Свелин Р А *Термодинамика твердого состояния* (М.: Металлургия, 1968)]
93. Валиев Р З, Добаткин С В, в сб. *Труды Международной конференции "Нанотехнологии и наноматериалы в металлургии" Москва, 26–27 марта 2008* (М.: ГНЦ РФ ФГУП "ЦНИИ-чермет им. И.П. Бардина", 2008)
94. Nechaev Yu S, Öchsner A, in *Abstract Book of 2nd Intern. Meeting on Developments in Materials, Processes and Applications of Nanotechnology, 6–8 January 2008* (Cambridge: Cambridge Univ. Press, 2008) p. 124

Metallic materials for hydrogen energy industry and main gas pipelines: complex physical problems of aging, embrittlement and failure

Yu.S. Nechaev

*G.V. Kurdyumov Institute of Metal Science and Physics, State Research Centre of the Russian Federation
I.P. Bardin Central Research Institute of Ferrous Metallurgy,
2-ya Baumanskaya ul. 9/23, 105005 Moscow, Russian Federation
Tel./Fax (7-495) 777-93 50
E-mail: netchaev@online.ru*

Technological problems of current relevance to hydrogen energy and gas main industries are discussed in terms of how to efficiently solve them by invoking fundamental material science aspects and elucidating the micromechanisms and interrelations of aging and hydrogen embrittlement processes in the metallic materials involved. The adverse effects these mechanisms and processes have on the service properties and technological lifetime of materials are analyzed. The concomitant fundamental process of formation of carbonyl-like and other nanosegregation structures at dislocations (with 1 to 1.5 orders of magnitude the segregation capacity from the widely used Cottrell "atmosphere" model) and grain boundaries is discussed, as is the way in which these structures affect technological processes (aging, hydrogen embrittlement, stress corrosion damage and failure) and the physico-mechanical properties of the metallic materials (including the technological lifetime of gas main steels).

PACS numbers: **62.20. – x, 81.40. – z, 89.20.Bb**

DOI: 10.3367/UFNr.0178.200807b.0709

Bibliography — 94 references

Received 4 February 2008, revised 6 March 2008

Uspekhi Fizicheskikh Nauk **178** (7) 709–726 (2008)

Physics – Uspekhi **51** (7) (2008)