

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего профессионального образования
«Оренбургский государственный университет»

На правах рукописи

ШАШКОВА ЛИДИЯ ВЛАДИМИРОВНА

**ФРАКТАЛЬНО-СИНЕРГЕТИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ
ЛОКАЛЬНОЙ МИКРОПОВРЕЖДАЕМОСТИ И
РАЗРУШЕНИЯ ДИФфуЗИОННО-АКТИВИРОВАННОЙ
ВОДОРОДОМ СТАЛИ**

Специальность 01.04.07 Физика конденсированного состояния
(технические науки)

Диссертация на соискание ученой степени
доктора физико-математических наук

Научный консультант

доктор физико-математических наук,
профессор Алехин В.П.

Москва 2014

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	6
ГЛАВА I. ВОДОРОДНАЯ ХРУПКОСТЬ МЕТАЛЛОВ И СПЛАВОВ	16
1.1 Феноменология водородной хрупкости металлов и сплавов. Особенности и трудности решения проблемы водородной хрупкости	16
1.2 Механизмы и теории водородной хрупкости	25
1.3 Концепции прочности и разрушения твердых тел. О необходимости учета синергизма систем металл-водород	38
ГЛАВА II. МЕТОДИКИ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ РАБОТ	44
2.1 Методологический (кинетический) подход к изучению повреждаемости стали диффузионным движением водорода. Материалы, среды и режимы наводороживания	44
2.2 Размерный эффект проникновения водорода в цилиндрические образцы	48
2.3 Методики определения концентрации водорода в стали	57
2.3.1 Достоинства и недостатки существующих методов определения концентрации водорода в стали	57
2.3.2 Методики определения концентрации общего, диффузионно-подвижного и остаточного водорода	62
2.4 Обоснование выбора характеристик разрушения и образцов. Методика изучения кинетики водородного охрупчивания сталей	63
2.5 Исследование физико-механических свойств металла <i>in situ</i> при непрерывной диффузии водорода через мембраны	76
2.5.1 Рентгеноструктурный анализ	76
2.5.2 Метод кинетической микротвердости	77
2.6 Структурные исследования	78
2.7 Структурно-механические, коррозионно-механические, электрохимические и другие методы исследования и испытания материалов	80

ГЛАВА III. ЗАКОНОМЕРНОСТИ КИНЕТИКИ РАЗВИТИЯ ПОВРЕЖДАЕМОСТИ И ЭВОЛЮЦИИ СТРУКТУРНЫХ ИЗМЕНЕНИЙ СТАЛИ В СВЯЗИ С ПРЕВРАЩЕНИЯМИ ВОДОРОДА	83
3.1 Стадийность развития повреждаемости стали и превращений водорода при электролитическом наводороживании	83
3.1.1 Трехстадийная кинетика превращений водорода	85
3.1.2 Трехстадийная кинетика развития повреждаемости с учетом энергетического состояния (активности) водорода в стали	92
3.2 Эволюция структурных изменений в стали в процессе наводороживания	97
3.2.1 Структурные особенности рельефа микропластической деформации поверхности образцов, подвергнутых кручению на различных стадиях развития водородной хрупкости	98
3.2.2 Структурные особенности деформации и разрушения сталей при изгибе на стадии обратимого охрупчивания. Влияние структурного фактора	103
3.2.3 Электронно-фрактографическое исследование изломов на трех стадиях развития водородной хрупкости	110
ГЛАВА IV. ФИЗИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПРОЧНОСТИ НАВОДОРОЖЕННОЙ СТАЛИ	117
4.1 Феноменологический закон повреждаемости стали диффузионно-подвижным водородом и его экспериментальное обоснование. Синергизм металл-водородной системы	117
4.1.1 Термодинамика локальной повреждаемости открытой системы металл-водород. Феноменологический закон водородной повреждаемости	117
4.1.2 Экспериментальное обоснование феноменологического закона и параметра водородной повреждаемости. Синергизм металл-водородной системы	126
4.2 Критическая концентрация (активность) водорода –	

термодинамический эквивалент структурного параметра водородостойкости	131
4.3 Закон водородной повреждаемости в связи с результатами известных теорий водородной хрупкости	139
4.4 Закон водородной повреждаемости и параметр повреждаемости с позиций современных теорий физики деформации и разрушения	144
4.4.1 Закон водородной повреждаемости и параметр повреждаемости с позиций реализации модели микроскола	145
4.4.2 Закон водородной повреждаемости и параметр повреждаемости с позиций реализации дилатонно-фрустронного механизма и теории кооперативных эффектов при сильных возмущениях	152
4.4.3 О единстве термофлуктуационной и структурной концепций зарождения трещин, обусловленных водородом	157
4.5 Кластерный механизм разрушения стали в условиях нестационарной диффузии водорода и механического нагружения	162
4.6 Водородное зондирование фрактального спектра энергий разрушения структур стали	169
ГЛАВА V. СИНЕРГЕТИЧЕСКИЕ ЭФФЕКТЫ В ОТКРЫТЫХ НЕРАВНОВЕСНЫХ СИСТЕМАХ МЕТАЛЛ-ВОДОРОД	174
5.1 Стохастические релаксационные колебания характеристик тонкой структуры «in situ» при непрерывном наводороживании	174
5.2 Оценка величины концентрационных водородных микронапряжений	192
5.3 Металл-водородные состояния и образование диссипативных структур при нелинейной диффузии водорода в стали	201
5.4 Фрактальность микрорельефа пластической деформации стали в процессе наводороживания	219
5.5 Синергетический эффект сверхупругости металл-водородной	

системы при нестационарной диффузии и индентировании	227
ГЛАВА VI ПРАКТИЧЕСКОЕ ПРИМЕНЕНИЕ ЗАКОНА И ПАРАМЕТРА ВОДОРОДНОЙ ПОВРЕЖДАЕМОСТИ	236
6.1 Методы оценки стали на склонность к водородной хрупкости и сероводородному коррозионному растрескиванию	236
6.1.1 Зависимость параметра повреждаемости от свойств поверхностного слоя. Оценка водородоповреждаемости через микродеформацию поверхности	236
6.1.2 Ускоренные методы оценки пороговых напряжений сероводородного коррозионного растрескивания	239
6.2 Определение коэффициента трещиностойкости высокопрочной стали в сероводородсодержащей среде	253
6.3 Выбор типа упрочнения стали	257
6.4 Взрывотермическая обработка – как способ повышения стойкости стали в условиях водородной хрупкости и сероводородного растрескивания	260
6.4.1 Влияние взрывотермической обработки на микроструктуру и физико-механические свойства стали	264
6.4.2 Эволюция субструктуры и карбидной фазы при взрывотермическом упрочнении	275
6.4.3 Влияние взрывотермической обработки на коррозионную стойкость стали	285
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	288
ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ	289
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ	294

ВВЕДЕНИЕ

Водородная тематика вызывает в настоящее время огромный интерес, как в научном плане, так и в производственном отношении, несмотря на очевидные достижения и постоянное пристальное внимание исследователей к данной теме. Исследования взаимодействия водорода с металлами позволяют решать фундаментальные проблемы физики твёрдого тела, физической химии и материаловедения, поскольку металл-водородные системы часто играют роль прототипов (моделей) при изучении свойств материалов. Системы металл-водород имеют огромное прикладное значение, так как используются во многих областях техники. Это, прежде всего конструкционные материалы (95% – это сплавы на основе железа), которые подвержены наводороживанию при различных технологических процессах: при металлургическом производстве, сварке, под влиянием внешней среды в процессе эксплуатации оборудования, воздействия технологических сред и т.д. В условиях наводороживания проявляется водородная хрупкость (ВХ) металлов. Термин «водородная хрупкость» является условным, так как довольно часто водород не приводит к чисто хрупкому разрушению, и в настоящее время под данным термином понимают всю совокупность отрицательных явлений, обусловленных повышенным содержанием водорода в металле.

Развитие новой техники и технологии сварки выдвинуло проблему ВХ конструкционных материалов в разряд важнейших. Ситуация обострилась в связи с освоением нефтегазовых конденсатных месторождений, содержащих влажный сероводород – активный катализатор наводороживания стали. С явлениями ВХ связаны преждевременные разрушения конструкций и трубопроводов, аварийные ситуации и причины экологических и производственных убытков. На нефте- и газопроводном транспорте ежегодно происходит свыше ста аварий с выходом продукта. По данным мировой статистики, только за последние тридцать лет количество

аварий в нефтяной и газовой промышленности возросло в 3 раза, а ущерб от них возрос в 9 раз. В последние десятилетия внимание к водороду и системам металл-водород резко возросло, в связи с потребностями водородной и атомной энергетики. Хорошо известны проблемы защиты от водородного охрупчивания (ВО) охлаждающих элементов и тепловыделяющих сборок ядерных реакторов, емкостей для хранения ядерного топлива и т. д.

Аномально высокая диффузионная подвижность атомов водорода в металлах приводит к тому, что уже внедрение первых порций водорода сопровождается достаточно заметным откликом металла на это воздействие. Однако долгие годы структура и свойства металлов и сплавов изучались после насыщения водородом, т. е. практически в термодинамически равновесных условиях, фиксировались остаточные эффекты, а нелинейные процессы диффузии не рассматривались. В то же время установлено, что максимальное разрушающее влияние наблюдается, когда водород имеет предельную диффузионную подвижность и активность, т. е. на стадии нестационарной диффузии. Энергия активации нестационарной диффузии водорода близка к высокотемпературной диффузии и почти в 3 раза ниже энергии активации стационарной диффузии. Нестационарный (диффузионно-подвижный) водород гиперподвижен. При комнатной температуре его коэффициент диффузии в α -железе на 12-13 порядков выше, чем других примесей внедрения,

ВХ, обусловленная диффузионно-подвижным водородом, относится к наиболее сложным явлениям, связанным с влиянием водорода на служебные свойства металла. Именно этот вид хрупкости часто считают «истинной» ВХ. Диффузионно-подвижный водород в металле ведёт себя подобно газу или жидкости, перераспределяясь под влиянием градиентов концентраций и напряжённостей различных физических полей, взаимодействуя с матрицей и структурными несовершенствами, инициируя в локальных объёмах процессы микродеформации и разрушения.

В последние годы исследователями все больше осознается необходимость учета синергизма систем металл-водород для нового подхода к пониманию и описанию практических всех эффектов и явлений, наблюдаемых в металлах и сплавах при их взаимодействии с водородом. Поэтому перспективным является изучение явления обратимой ВХ стали как проявление кооперативного эффекта в локальных объемах металл-водородного взаимодействия.

В связи с перечисленными проблемами становится понятно, что ВХ материалов – междисциплинарная проблема и объект пристального внимания специалистов в области физики, механики прочности, материаловедения, физической химии, сварки и металлургии; конструкторов при проектировании техники; служб диагностики и защиты от коррозии конструкционных материалов при эксплуатации. Указанные выше проблемы определяют актуальность темы диссертации, связанной с исследованиями по проблеме синергетического характера поведения металлов в условиях активного наводороживания и одновременного действия полей напряжений.

Цель работы. Экспериментальное и аналитическое системное исследование синергетических (кинетических) закономерностей развития повреждаемости и разрушения структуры стали в условиях активации металла диффузионным движением водорода; разработка теории и физических моделей локального влияния водорода различной активности на повреждаемость стали; оценка и повышение сопротивления стали водородно-коррозионному разрушению.

Для достижения цели поставлены и решены следующие задачи:

1. Исследование влияния диффузионной кинетики наводороживания (в связи с превращениями водорода и изменений его активности и концентрации в металле) на динамику тонкой структуры, микроструктуру и сопротивление железа и стали микродеформации (при изменении напряжённого состояния, среды, структуры и состава сплава).

2. Проведение термодинамического анализа локальной водородной повреждаемости металла с привлечением статистической модели решеточного газа для описания состояния гиперподвижного водорода, что позволило получить уравнение феноменологического закона водородной повреждаемости. Экспериментальное подтверждение закона и обоснование новой структурно-чувствительной характеристики материала, определяющей склонность стали к ВХ – параметра водородной повреждаемости ω .

3. Выяснен смысл критической концентрации водорода и его активности, а также разработаны экспериментальные и расчетные методы их определения через параметр водородной повреждаемости.

4. Проанализированы механизмы явлений, инициируемых в железе и стали диффузионным движением водорода и определены ведущие атомные механизмы деформации и разрушения, развиты кинетическая (дилатонная) и структурная (модель активированного микроскола) теории ВХ. Дано объяснение физической природы и особенностей явления ВХ высокопрочной и пластичной стали.

5. Исследован колебательный процесс упругопластических превращений тонкой структуры с образованием диссипативных структур, а также изменение фрактальной размерности диссипативных структур на стадии нестационарной диффузии и при установлении термодинамического равновесия в системе.

6. Установлены синергетические эффекты, наблюдаемых в условиях нестационарной диффузии водорода и механического нагружения (эффект сверхупругости, подвижные водородоупругие зоны – атомные металл-водородные кластеры), а также установлена фрактальная связь энергий микроразрыва структур стали с функцией самоподобия уровней.

7. Исследованы возможности практического применения синергетического закона и структурно-чувствительного параметра водородной повреждаемости: способы определения критической

концентрация C_* и критической активности a_* водорода через параметр водородоповреждаемости ω , ускоренные методы оценки стали на склонность к ВХ и сероводородному коррозионному растрескиванию (СКР), расчет коэффициента интенсивности напряжений K_{ICN} (трещиностойкости) высокопрочной стали в сероводородсодержащей среде, выбор оптимального упрочнения стали и т. д.

8. Исследовано влияние взрывотермической обработки, в частности, влияние температуры отпуска на микроструктуру, субструктуру, карбидную фазу, а также на физико-механические свойства и коррозионную стойкость стали.

Для этого потребовалось:

- экспериментально и аналитически исследовать размерный эффект электрохимического проникновения и кинетику превращений водорода при внедрении в металл, их связь с результатами механических испытаний. На основании установленных закономерностей разработать методики, позволяющие изучить влияние локальных концентраций как диффузионно-подвижного, так и молизованного водорода на свойства стали;

- реализованы в приспособлениях методики кинетических исследований «in situ» физико-механических свойств металла в процессе диффузии водорода через мембраны;

- научно обосновать выбор характеристик хрупкого разрушения пластичных и высокопрочных сталей, образцов с определенной геометрией и условий наводороживания при экспериментальном исследовании ВХ.

Научная новизна работы

1. Установлено, что трёхстадийная кинетика развития повреждаемости стали при наводороживании (обратимое разупрочнение, незначительное восстановление прочности, необратимое разупрочнение) контролируется не только концентрацией, но и энергетическим состоянием (подвижностью или активностью) водорода в стали и обусловлена диффузионно-подвижным, связанным дефектами структуры и молекулярным водородом

соответственно. Установлено, что физическая природа процессов деформации и разрушения наводороженной стали на обратимой и необратимой стадиях ВХ различна. Установлено влияние структурного фактора на обратимую ВХ.

2. Проведен термодинамический анализ локальной повреждаемости неравновесной системы металл-водород с использованием модели решетчатого газа и получено уравнение феноменологического закона. Введена новая структурночувствительная характеристика материала – параметр водородной повреждаемости ω и дано его термодинамическое определение. Получено экспериментальное подтверждение закона и параметра ω .

3. Выяснен смысл критической концентрации водорода и его активности. Установлено, что критическая концентрация C^* и критическая активность a^* водорода являются термодинамическим эквивалентом структурного параметра водородостойкости $W = \omega^{-1}$.

4. Развиты и исследованы физические модели взаимодействия мигрирующего водорода с металлом: структурная модель активированного микроскопа и кинетическая теория с позиций реализации дилатонно-фрустронного механизма и теории кооперативных эффектов при сильных возмущениях. Установлено, что при ВХ высокопрочной стали наиболее вероятно реализуется дилатонно-фрустронная модель разрушения, а пластичные стали разрушаются в соответствии со структурной моделью микроскопа. Полученные уравнения прочности согласно и структурной и кинетической модели подтвердили уравнение синергетического закона водородной повреждаемости.

5. Установлено, что водородная повреждаемость стали ω зависит от размера зерна d (структурный фактор) и локализации пластической деформации, определяемой активационным объемом $V_{акт}$, согласно структурной модели. Согласно кинетической модели повреждаемость ω количественно зависит от двух величин: термодинамической константы

Грюнайзена, ответственной за ангармонизм межатомных сил, что предопределяет ведущую роль при ВХ поверхности и границ; соотношения свойств пластичности и хрупкой прочности, характеризующее склонность к локализации деформации и способность к диссипативным процессам переноса.

6. Установлено, что работа локального разрушения (образования субмикротрещин) равна работе микродеформации, т. к. результаты расчета параметра ω , выполненные по кинетической теории разрушения и по структурной модели микроскола, численно совпадают. Показано, что на микроуровне ведущими могут быть как процессы разрушения, так и деформации. Переход от одного процесса к другому означает изменение на порядок масштаба событий и их параметров (активационных объемов и напряжений).

7. Установлено, что параметр ω стали определяется работой распада критического дилатона, которая зависит от структурного размера d и числа связей n , свободно пробегаемых фононами, т. е. зависит от критической деформации дилатона, обусловленной микронеоднородностями материала. Получены соотношения, которые количественно выражают длину свободного пробега фононов Λ через характеристику d реальной микроструктуры и позволяют по параметру ω изучать влияние структурных неоднородностей, примесей и других несовершенств на длину свободного пробега фононов.

8. Установлено, что перенос водорода в ОЦК-решетке – процесс анизотропный и локальный: по мере наводороживания происходят стохастические колебания характеристик тонкой структуры (интенсивности, физического уширения, смещений дифракционных максимумов линий (110), (211), (220)) и микронапряжений. Рост микронапряжений приводит к автокаталитическому размножению дефектов и активирует источники их генерации, создает кристаллографически ориентированные упругие

микродеформации, способствует измельчению областей когерентного рассеяния.

9. Уровень стохастических концентрационных микронапряжений, локально превышающий предел текучести, стимулирует диффузионно-вязкую или сдвиговую микропластичность, в результате которой происходит частичная релаксация напряжений с образованием диссипативных структур или образование микротрещин. Ситуация определяется адаптационной способностью материала (размером активационного объема) к переключению трансляционно-ротационных мод деформации с одного структурного уровня на другой.

10. Установлена фрактальность диссипативных структур и определена фрактальная размерность. Установлено, что значение размерности снижается на стадии нестационарной диффузии и возрастает при установлении термодинамического равновесия в системе.

11. Введено новое понятие об иерархии энергетического состояния структур стали. Обнаружена фрактальная связь энергий микроразрыва структур стали, диффузионно-активированной водородом, с функцией самоподобия уровней: стали различных марок и структурных состояний распределены по дискретным значениям энергий. Установлена возможность энергетической параметризации микроструктур на микроуровне.

12. Обнаружены явление сверхупругости неравновесной системы металл – водород и атомные металл-водородные кластеры как подвижные водородоупругие зоны, возникающие при нестационарной диффузии водорода и проявляющие себя под нагрузкой. Эффект сверхупругости выражается в аномальном (максимум на порядок) снижении модуля упругости поликристаллитов, разупрочнении и увеличении упругой деформации. Размеры кластеров рассчитываются через параметр повреждаемости ω , зависят от структуры материала и изменяются от нескольких до сотен элементарных ячеек кристалла. Получены изображения зон кластеров на изломах стали при отрыве и чистом сдвиге.

13. Установлено, что тип упрочнения стали предопределяет водородоповреждаемость ω и перспективными методами упрочнения стали для повышения уровня водородостойкости являются методы субструктурной обработки. Установлено влияние температуры отпуска, на структуру и свойства стали, предварительно подвергнутой субструктурной обработке (взрывному упрочнению). Взрывная обработка стали с последующим отпуском в интервале 550 °С–650 °С повышает стойкость стали в коррозионной среде в 3,5 раза.

На защиту выносятся:

1. Результаты исследований влияния диффузионной кинетики наводороживания (прежде всего нестационарной диффузии) на динамику тонкой структуры, микроструктуру и сопротивление железа и стали микродеформации.

2. Феноменологический закон водородной повреждаемости, параметр повреждаемости и их экспериментальное подтверждение.

3. Физические модели взаимодействия мигрирующего водорода с металлом.

4. Синергетические эффекты в неравновесных системах металл-водород.

Практическая значимость работы заключается в следующем:

1. Установлен размерный эффект проникновения водорода в цилиндрические образцы разного диаметра, описываемый кривой стационарного распределения водорода в стали. Сведения о глубине проникновения внедренного водорода в образцы необходимы при практической оценке локальной концентрации в приповерхностном слое, а также в зоне разрушения образцов.

2. Научно обоснован выбор характеристик хрупкого разрушения пластичных и высокопрочных сталей – сопротивление микросколу (отрыву), а также цилиндрических образцов с надрезом и определенной геометрией.

3. Разработаны методики, позволяющие независимо от исходной прочности и пластичности материала, определять сопротивление микросколу (отрыву) и сопоставлять его с концентрацией водорода в зоне разрыва, разграничив при этом диффузионно-подвижный и остаточный (молизованный) водород.

4. Реализованы в приспособлениях методики кинетических исследований «in situ» свойств металла в процессе диффузии водорода через мембраны.

5. Предложены способы определения критической концентрация C_* и критической активности a_* водорода через параметр водородоповреждаемости ω .

6. Установлена возможность энергетической параметризации микроструктур на микроуровне.

7. Разработаны методы оценки стали на работоспособность в условиях водородно-коррозионных воздействий через параметр ω , определяемый как отношение "текущего" значения потери хрупкой прочности $\Delta S/S$ к соответствующей концентрации C (активности a) водорода. В отличие от известных способов оценки стали на склонность к ВХ, которые учитывают или концентрации водорода, или изменения свойств материалов, предлагаемые методы учитывают и то и другое. К ним относятся:

- определение коэффициента интенсивности напряжений K_{ICN} (трещиностойкости) высокопрочной стали в сероводородсодержащей среде;
- оценка параметра водородоповреждаемости ω стали через относительные потери микропластичности при наводороживании;
- ускоренный метод оценки пороговых напряжений СКР конструкционной стали в *четырёх* вариантах.

8. Установлена возможность повышения сопротивления стали водородно-коррозионному воздействию методом субструктурного (взрывного) упрочнения с последующим отпуском.

ГЛАВА I. ВОДОРОДНАЯ ХРУПКОСТЬ МЕТАЛЛОВ И СПЛАВОВ

1.1 Феноменология водородной хрупкости металлов и сплавов. Особенности и трудности решения проблемы водородной хрупкости

Водород, самый простой и распространённый элемент Вселенной, оказался весьма загадочным по своему поведению в металлах и сплавах, а также по многообразию влияния на их свойства. Наводороживание конструкционных материалов, в том числе железа и стали, при различных технологических процессах практически всегда приводит к водородной хрупкости (ВХ). Теме ВХ стали и других конструкционных материалов посвящены десятки тысяч статей, монографий, обзоров. Проблема взаимодействия водорода с металлами регулярно обсуждается на уровне международных и национальных конференций, симпозиумов и семинаров.

Несмотря на то, что накоплен значительный экспериментальный материал по водородной повреждаемости железа и стали, который позволил провести классификацию видов ВХ, разработать модели и теории ВХ, решать практические задачи повышения водородостойкости стали, опасность неожиданного разрушения металлов и сплавов по вине водорода остается [102,141]. По мнению Б.А. Колачева [102], причиной тому является, по крайней мере, три обстоятельства. Во-первых, многообразие форм проявления водородной хрупкости ВХ затрудняет прогнозирование. Во-вторых, разрушение под влиянием диффузионно-подвижного водорода мало предсказуемо и наиболее опасно вследствие высокой диффузионной подвижности водорода и способности перераспределяться под влиянием различных физических полей. В-третьих, существует неопределенность величины критической концентрации водорода в зоне разрушения.

Остаются нерешенными и актуальными задачи экспериментального изучения кинетики и динамики ВХ в связи с активностью (фугитивностью) водорода. Последняя понимается как мера движущей силы, с которой растворенный водород может вступать в физические и химические взаимодействия, и которая входит в граничные условия диффузии водорода в объеме металла [376]. По определению, активность $a = \exp \frac{\Delta \mu}{kT}$ зависит от разности химических потенциалов $\Delta \mu$, при наличии которой водород диффузионно подвижен, так что приходится иметь дело с потоками и неоднородностью концентраций водорода.

В своем обзоре по ВХ стали Ориани отмечает, что в большинстве экспериментальных исследований активность (фугитивность) водорода не контролируется, проявляется тенденция изучать простые аспекты проблемы, ставить эксперименты, в которых важные разнообразия действия водорода не проявляются или не измеряются. Разнообразие и комплексность действий водорода ответственны за то, что история изучения ВХ стали полна «противоречий и небылиц» [376]. Ставится вопрос о необходимости оценивать коэффициент фугитивности (летучести) водорода, его связь с внешним давлением наводороживающей среды и с концентрацией водорода в металле [357].

Введение активных частиц водорода в металл в электрохимических процессах, при газовом разряде или имплантации приводит систему к неравновесным состояниям [50,376]. Установилось мнение, что роль методов, при которых возникают неравновесные состояния систем металл-водород, в фундаментальных исследованиях ограничена, поскольку в неравновесных состояниях водород неравномерно распределен по сечению образцов, а активность водорода не может быть подсчитана термодинамически даже для случая однородной активности водорода в металле [376,50,17]. Однако катодное насыщение и электрохимические реакции являются методами, которые обычно используются для

наводороживания образцов, испытываемых на сопротивление стали ВХ. Ориани [376] ставит вопрос о необходимости хотя бы приблизительно измерить активность водорода для определенного типа стали, температуры и электродного потенциала путем измерения стационарного проникновения водорода через тонкие пластины-мембраны по методу Девоназана и Бека [369]. При этом подповерхностная концентрация C водорода, растворенного в решетке металла, может быть подсчитана по формуле:

$$C = \frac{J_{\infty} \cdot \delta}{D \cdot S} \approx a \quad (1.1)$$

где δ , S – толщина и площадь мембраны соответственно;

D – коэффициент диффузии водорода при отсутствии ловушек;

J_{∞} – стационарный поток водорода.

Главная проблема состоит в определении коэффициента f_H летучести (фугитивности) водорода в металлической фазе:

$$a = C \cdot f_H \quad (1.2)$$

Ориани [376] предлагает использовать закон Сивертса, который следует из условия термодинамического равновесия внешней среды газообразного водорода с металлом

$$C = k \sqrt{p} \quad \text{или} \quad a = k \sqrt{f_3} \quad (1.3)$$

где p – внешнее давление;

k – растворимость водорода в металле при нормальных условиях;

и ориентироваться на оценку эффективной летучести (фугитивности) f_3 водорода по формуле:

$$f_{\text{в}}^{0,5} = \frac{a}{k} = \frac{J_{\infty} \cdot \delta}{k \cdot d \cdot S} \quad (1.4)$$

Аналогичный подход применяется в работе [381] при сопоставлении влияния активности водных электролитов на ВХ стали. Метод Ориани позволяет только качественно оценить влияние активности водорода на ВХ металла.

Б. Барановский исследовал системы металл-водород в условиях термодинамического равновесия металла и газообразного водорода под давлением вплоть до 25 кбар [17]. Условия термодинамического равновесия требуют равенства химических потенциалов водорода в газовой и твердой фазах. При изотермическом повышении давления водорода возрастает его концентрация в твердой фазе (закон Сивертса). Показано, что само гидростатическое воздействие может быть пренебрежимым по сравнению с высокой термодинамической активностью газа [17]. Для водорода в палладии (гидридообразующий металл) установлено, что коэффициент фугитивности (активности) экспоненциально увеличивается с концентрацией водорода в металле [17]:

$$f_{\text{н}} = \exp \left(B \frac{n_{\text{н}}}{n_{\text{pd}}} \right) \quad (1.5)$$

где B – постоянная;

n – количество атомов.

Аналогично возрастают относительные парциальные молярные значения свободной энергии, энтальпии и энтропии водорода в металле [17].

Таким образом, в нестационарных условиях наводороживания существует проблема оценки активности (фугитивности) водорода в металлах и ее зависимости от концентрации. В то же время известно, что максимально ВХ проявляется при внедрении первых порций активного диффузионно-подвижного водорода [93,102,242].

Анализ всего многообразия экспериментальных данных и существующих представлений о явлении ВХ стали позволяет обратить внимание на следующие особенности и трудности решения проблемы.

1) Уникальность поведения водорода в железе и стали, которая заключается в сочетании высокой диффузионной подвижности, незначительной растворимости и огромным разрушающим воздействием [50,102,173].

2) Структурная обусловленность явления ВХ, зависимость от температурно-скоростных условий испытания [51,93,102,327,353].

3) Высокая чувствительность характеристик прочности к влиянию диффузионно-подвижного водорода; эта зависимость установлена только качественно, поскольку активность водорода не измерена [51,102,176].

4) Отсутствие экспериментальных сведений о зависимости сопротивления разрушению от концентрации и активности водорода в локальных очагах разрушения [102,376].

5) Многообразие гипотез и моделей ВХ стали, которые разрабатываются для описания конкретных экспериментальных результатов при введении подгоночных эмпирических коэффициентов [102,130,176,242,264,345,353,376,393].

Кратко обсудим эти особенности.

Эндотермическая растворимость водорода в решетке α -железа очень незначительна, что выражается уравнением [50,102]:

$$C_H = 2,3 \cdot 10^{-3} \sqrt{p} \cdot \exp \left(- \frac{\Delta H}{RT} \right) \quad (1.6)$$

где C_H – число атомов водорода, приходящихся на один атом железа;

p – давление, *атм.*;

$\Delta H = 27,2$ кДж/моль – теплота растворения.

При комнатной температуре и нормальном давлении молекулярного водорода в условиях равновесия на 10^8 атомов железа приходится всего 4 атома водорода в металле, т.е. $4 \cdot 10^{-2}$ ppm (частиц на миллион) или $4 \cdot 10^{-6}$ % (ат.). В промышленных сталях наблюдается относительно высокая концентрация абсорбированного водорода (например, $(0,63 \div 3) \cdot 10^{-3}$ % (ат.) [242]), который находится в связанном состоянии с такими ловушками, как скопления дислокаций, границы фаз, субграницы, примеси, поры, коллекторы (полости) молированного водорода [30,36,51]. Введен термин окклюзия водорода [23,50].

Парциальный молярный объем водорода в твёрдом растворе α – железа равен $\sim 2 \text{ см}^3 / \text{моль}$ [51,106]. Это означает, что наводороживание эквивалентно сжатию газа под давлением ~ 10 кбар.

Состояние водорода в железе и стали изучали различными методами, например, термодесорбции [239], аннигиляции позитронов [360], электролитической экстракции [366] и другими [245]. При этом наблюдали 4 состояния водорода: экстрагируемый при комнатной температуре, 200°C , 600°C и остаточный водород, выделяемый после плавления металла. Водород, уходящий из твердого металла при нагреве, назвали диффузионно-подвижным. В связи с этим принято различать обратимую и необратимую ВХ [102,141].

Обратимость обусловлена диффузионно-подвижным водородом. При комнатных температурах и нормальном давлении может происходить эффузия водорода из металла и восстановление механических свойств. При снятии нагрузки водород уходит из мест локального пересыщения, и хрупкость исчезает [102]. Обратимая хрупкость чувствительна к малой скорости и может быть устранена при большой скорости деформации. Этот вид ВХ наиболее проявляется в интервале комнатных температур [102,141]. Необратимая ВХ обусловлена окклюзией водорода, образованием трещин и блистеров, не устраняется ни большой скоростью деформации, ни низкими

температурами испытаний, ни длительной выдержкой при комнатной температуре [102,141]. В присутствии водорода и наличии концентраторов напряжений наблюдается переход вязкого разрушения в хрупкое [93]. Водород понижает сопротивление и работу разрушения стали [93].

При комнатной температуре водород в α – железе и других металлах (например, Pd, Nb, Ta) гиперподвижен: его коэффициент диффузии на 12 порядков выше, чем у других примесных атомов [1,50,51,141]. Полагают, что водород диффундирует в виде экранированного $\sim 0,3$ электронами протона [127,242].

Существует представление о двойственном характере диффузии водорода в железе и стали [141,232,242]. Диффузия первого вида проявляется в первые моменты внедрения водорода в металл (диффузия активного водорода) с энергией активации $\approx 12,6 \text{ кДж/моль}$, которая близка к высокотемпературной диффузии. Диффузия второго вида имеет энергию активации почти в 3 раза выше ($\sim 37 \div 42 \text{ кДж/моль}$), проявляется при достаточно длительном пребывании водорода в стали, а также после холодной обработки металла; это диффузия связанного ловушками водорода [51,102].

Вопрос о высокой диффузионной подвижности водорода в металлах не является завершенным [39,50], особенно при нестационарных режимах [46]. Для объяснения высокой диффузионной подвижности водорода в металлах классические модели диффузии (термически активируемые надбарьерные перескоки по междоузлиям) дополняются квантовыми представлениями о подбарьерном безактивационном туннелировании и делокализованном состоянии протонов по нескольким междоузлиям [39,50,127,343,344]. Установлены особенности распределения атомов водорода по неэквивалентным окта- и тетра-междоузлиям матрицы. Вопрос о распределении (локализации) водорода по окта- и тетра-междоузлиям в α – железе остается дискуссионным [39,245,384]. Имеются экспериментальные [1,39] и теоретические обоснования [370]

предпочтительности для водорода тетрапозиций в решетке α – железа. В других литературных источниках (например, получение водородистого мартенсита железа [291] и расчетных моделей [245]) обоснована достоверность октаэдрической координации водорода в решетке α – железа. Вероятно, в зависимости от ситуации реализуются обе возможности. В условиях равновесия при комнатной температуре и давлении до 30 кбар гидридов железа не наблюдали [17]. Гидриды железа с гексагональной кристаллической структурой образуются при температуре жидкого азота и давлении 20 кбар, но уже при температуре минус 100°C распадаются [175].

При изучении металл-водородных систем предметом дискуссий и экспериментальных исследований остается вопрос о зарядовом состоянии водорода в металлах [50,127,245]. Установлено, что в сплавах железа водород может находиться в состоянии частично экранированного протона H^+ , атома, молекулы, иона H^- в гидридных связях с легирующими элементами матрицы, а также адсорбироваться на поверхности микронесплошностей и частицах вторых фаз, скапливаться в микропорах и коллекторах (блистеринг) и т. д. [51,102,127,245]. Поэтому столь многообразна феноменология проявления ВХ.

Многообразие форм проявления ВХ нашло отражение в различных классификациях этого явления. С позиций физики металлов наиболее удачной является классификация видов ВХ по источникам, их вызывающих [102,104]. Согласно [102] различают два рода и семь видов ВХ. Наряду с физической существует инженерная классификация видов водородной деградации материалов и деталей [104].

Хрупкость металлов и сплавов, обусловленная водородом, проявляется как уменьшение пластичности и прочности, как задержанное разрушение, происходящее при напряжениях ниже предела текучести (статическая водородная усталость [141,242,393]), как внутреннее (под влиянием абсорбированного водорода) и внешнее (под влиянием газообразного или

электрохимического водорода) водородное растрескивание и стресс-коррозия соответственно [102]. Например, установлено, что водород уменьшает предел прочности малолегированных высокопрочных (прочность выше 800-1000 МПа) сталей. Так, в кислой среде, содержащей сероводород, строительная сталь с пределом прочности 1100МПа проявляет ВХ, если средняя концентрация водорода составляет всего 0,01 ppm [242]. У пластичных марок стали, а также в мягком железе водород уменьшает показатели пластичности (удлинение δ , сужение ψ). Характеристики пластичности с увеличением концентрации водорода уменьшаются до некоторого значения, после чего остаются неизменными [93,242].

Исследовано влияние химического состава, примесей, неметаллических включений, режимов термической обработки на склонность конструкционных сталей к ВХ [76,126]. Выполнены практические разработки [76,231]. Общий вывод заключается в том, что для повышения водородостойкости стали необходимо обеспечить структурно-химическую однородность, чистоту по примесям (S, P, Mn) и минимальные внутренние напряжения [76,229]. Актуальной остается задача разработки технологии упрочнения, которая обеспечит оптимальное структурное состояние материала, устойчивое к влиянию водорода.

Таким образом, накоплен значительный по объему экспериментальный материал по водородной повреждаемости железа и стали, который позволил провести классификацию видов ВХ, разработать модели и теории ВХ, решать практические задачи повышения водородостойкости конструкционной стали. В то же время остаются нерешенными и актуальными задачи экспериментального изучения кинетики и динамики ВХ в связи с активностью (фугитивностью) водорода, определение критических концентраций водорода, а разрушение под влиянием диффузионно-подвижного водорода мало предсказуемо и наиболее опасно.

1.2 Механизмы и теории водородной хрупкости

Для объяснения ВХ железа и стали в различное время предложены следующие теории: молекулярного давления водорода [56,264,340,358,400], адсорбционная и хемосорбционная [37,95,139,176,275,352,354,377,378], декогезионная [242,335,350,355,371,374-376,393-397], ловушковая [51,55,102,126,230,341,345,353,356,357,379,380], а также различные объединенные теории [5,93, 102,157,158].

В серии обзоров и оригинальных работ критический анализ теорий проводился неоднократно [51,102,130,141,242,342,353,376]. Коротко рассмотрим основные представления о механизмах и результаты моделирования явления ВХ.

1) В теориях давления предполагается, что диффундирующий в металле в виде протонов или атомов водород или переносимые дислокациями водородные «облака Коттрелла» выделяются в молекулярной форме внутри кристалла по некогерентным поверхностям раздела матрицы с неметаллическими включениями или внутри дислокационных микротрещин. Молекулярный водород создает расклинивающее давление P_{H_2} , которое понижает напряжение σ_* скола [264]:

$$\sigma_* = \sigma + P_{H_2}$$

Здесь

$$\sigma_* = \left[\frac{\pi E (\gamma + \gamma_{пл})}{l (1 - \nu)} \right]^{0,5} \quad (1.7)$$

где γ – истинная поверхностная энергия;

$\gamma_{пл}$ – энергия пластической деформации;

σ – внешнее приложенное или внутреннее остаточное напряжение;

l – длина трещины;

E – модуль Юнга;

ν – коэффициент Пуассона.

Максимальное давление P_{H_2} , развивающееся в трещине, определяется по закону Сивертса (формула 1.3) концентрацией (или активностью) водорода, оставшегося в решетке металла, прилегающей к трещине. По мере выделения водорода и достижения локального равновесия величина этого давления будет снижаться. Теория давления молекулярного водорода получила дальнейшее развитие при объяснении эффектов внутреннего водородного растрескивания пластичных сталей, образования расслоев и вздутий в стенках аппаратов и трубопроводов, эксплуатируемых в контакте с сероводородсодержащим природным газом [56], а также при расчете пороговых значений вязкости разрушения [139,275]. Механизм давления обычно привлекают для объяснения замедленного разрушения и растрескивания, наблюдаемого в сталях, когда водород был введен в жидкий металл во время сварки и рафинирования. Теория молекулярного давления не учитывает температурно-скоростную зависимость обратимой ВХ [102]. Бастьен и Азу для объяснения механизма ВХ развивают идею плоскостного давления водорода при активации им систем скольжения дислокаций [340,368].

2) Петч [377,378] и Потак [176] предположили, что основной причиной ВХ железа и стали является адсорбция (хемосорбция) водорода, которая уменьшает поверхностную энергию γ трещины и, таким образом, напряжение разрушения. Согласно [37,378], разрушающее напряжение σ_* равно:

$$\sigma_* = \sigma_0 + K_1 d^{-0.5},$$

Здесь

$$K_1 = \left[\frac{6\pi G \gamma}{1 - \nu} \right]^{0.5} \quad (1.8)$$

где d – размер зерна, *мкм*;

G – модуль сдвига, МПа;

$$\gamma_{Fe} \approx 1200 \text{ МДж/м}^2.$$

Адсорбция водорода на свежесформированной поверхности трещины понижает поверхностную энергию согласно уравнению Гиббса на величину:

$$d\gamma = -\Gamma k T d\mu,$$

где Γ – поверхностная плотность адсорбента;

$d\mu$ – изменение химического потенциала адсорбированной фазы.

Поскольку фундаментальность явления адсорбционного понижения прочности поверхностно-активными веществами (эффект Ребиндера) общеизвестна, вносились различные уточнения в адсорбционную модель ВХ, чтобы производить количественные расчеты [352,354,387,390,399]. Например, учитывалась энергия пластической деформации, связь фугитивности и давления водорода, вид адсорбционной функции, распределение Ферми-Дирака вместо распределения Больцмана для водорода на дислокациях, а также сопоставляли скорости движения трещины и адсорбции. Особая роль адсорбции (хемосорбции) водорода отводится в теориях локального пластифицирования как механизма ВХ [95,341]. Адсорбция водорода увеличивает подвижность или генерацию дислокаций, или то и другое [353,357,363,382], снижает не только истинную поверхностную энергию, но и энергию пластической деформации, в наиболее напряженных микрообъемах облегчает разрыв связей [95]. Взаимодействие водорода с винтовыми дислокациями приводит к пластифицированию, а с краевыми – к упрочнению [353].

В терминах механики разрушения модель Петча-Стейблза может быть записана в виде [352]:

$$\frac{K_{1CH}}{K_{1CC}} = \left(\frac{\gamma_H}{\gamma} \right)^{0,5} \quad (1.9)$$

где γ_H – поверхностная энергия после адсорбции водорода;

K_{ICC} – пороговый коэффициент интенсивности напряжения при плоской деформации в инертной среде;

K_{ICH} – после адсорбции водорода.

По оценкам [352], если разрушение высокопрочной стали контролируется адсорбцией, то равновесие трещины в атмосфере водорода при комнатной температуре (парциальное давление водорода 10^{-2} атм.) соответствует условию:

$$\frac{d \ln K_{ICH}}{d \ln P} = -\frac{\Gamma k T}{4 \gamma_H} \approx 0,05 \quad (1.10)$$

При испытании стали с пределом текучести $\sigma_{0,2} = 1620$ МПа и скорости трещины $2,7 \cdot 10^{-3}$ м/с получен результат на порядок больший. Автор [352] приходит к заключению, что кроме поверхностных необходимо учитывать объемные эффекты ВХ. Качественное объяснение ВХ механизмом адсорбции не вызывает затруднений [102]. Оценки скорости роста трещины, выше которой полная адсорбция газов из внешней среды не успевает проходить, дают значения 60-130 м/с [102,352]. Но трещина распространяется скачками, поэтому водород успевает поступать и адсорбироваться на поверхности при остановке трещины.

3) На основании экспериментального изучения замедленного разрушения наводороженной высокопрочной стали Трояно и сотрудники предложили декогезионный механизм ВХ [355,371,393]. Водород в кристаллической решетке металла под влиянием градиента напряжений диффундирует в область трехосных растягивающих напряжений, где скапливается до критической концентрации C_* . Критическая комбинация концентрации водорода и растягивающих напряжений приводит к зарождению и развитию трещины. Водород понижает когезионную

прочность решетки. Вероятный электронный механизм ослабления металлических связей заключается в передаче водородом электрона на $3d$ -уровень металла. Повышение плотности состояний d -электронов переходных металлов увеличивает силы отталкивания [52,335,370]. Введенное Трояно понятие о критической концентрации водорода служит основой практически любой современной теории ВХ [130]. По мнению Трояно, недостатком исследований ВХ является то, что количественно величина критической концентрации водорода не определена [393].

Декогезионная гипотеза ВХ Трояно получила дальнейшее развитие в работах Лиувена [394-397], Герберича [350], Ориани [374-375], В.А. Маричева [128-129], В.В. Панасюка [5,157-158], исследовавших явление ВХ высокопрочной стали методами механики разрушения.

Термодинамический подход Ориани к проблеме водородного охрупчивания (ВО) оказался продуктивным [130]. Из его теории следует существование критического, зависящего от давления водорода, коэффициента интенсивности напряжений K_1 , возможность оценки критической концентрации C_* водорода. Получено, что для декогезии высокопрочной стали необходимо $C_* \approx 1 \text{ ат. \%}$ или $200 \text{ см}^3/100 \text{ г}$ металла. Эта величина на шесть порядков превышает растворимость водорода в железе при комнатной температуре. Реально растрескивание высокопрочной стали наблюдается при средних концентрациях водорода меньших этой величины в сотни раз [141,242,353]. Появление теории Ориани вызвало дискуссию о зоне локализации процесса разрушения, роли диффузии водорода, причинах скачкообразного роста трещины и природе акустической эмиссии при водородном растрескивании [128,130].

Лиуven [394-397] априори считает, что изменение когезионной прочности от концентрации водорода должно носить нелинейный характер:

$$\Delta F_{max} = \alpha \left(\frac{C}{C_N} \right)^n \quad (1.11)$$

где α и n – константы;

C_N – растворимость при нормальной температуре и давлении.

Герберич развил кинетическую теорию ВХ, базируясь на концепции Трояно, но полагая критическую концентрацию C_* водорода константой определенного класса материалов [130,350]:

$$\frac{C_*}{C_0} = \frac{\beta}{\sigma_T} \quad (1.12)$$

где β – константа, зависящая от типа стали и условий испытания.

Например, для высокопрочных низколегированных мартенситных сталей с пределом текучести σ_T от 800 до 1700 МПа эмпирическая константа $\beta = 3200$ МПа. Для условий плоской деформации и воздействия водорода Герберич получает следующее выражение критического коэффициента интенсивности напряжений K_{1H} [130]:

$$K_{1H} = \frac{RT}{\alpha \bar{V}_H} \ln \frac{C_*}{C_0} - \frac{\sigma_T}{2\alpha}, \quad (1.13)$$

где α – эмпирическая константа.

При построении различных моделей ВХ для описания экспериментальных данных обычно произвольно принимают отношение концентраций водорода C_*/C_0 , колеблющееся от 3 до 1500 раз [130,397].

В.А. Маричев формулирует итоги исследований ВХ в виде эмпирического постулата [129]:

$$C_* \cdot K_{1H}^n = const, \quad (1.14)$$

где n – эмпирическая постоянная.

По экспериментальным данным [129] постоянная $n = 5,5$ для высокопрочной стали, $n = 3,3$ для титановых сплавов. Авторы [157]

отмечают, что критическая концентрация C_* – неявная функция времени, свойств материала, среды, напряженного состояния. Если бы был прямой способ определения C_* , теория была бы закончена.

С термодинамической точки зрения концепция адсорбционной или когезионной природы ВХ эквивалентны [347]. Однако, механизмы адсорбции или декогезии, привлекаемые для объяснения одних и тех же экспериментальных результатов по ВХ, противопоставляются [387,390,399].

Фикалора и Сирадзки [387] отмечают, что результаты Ориани согласуются с адсорбционной гипотезой, если использовать изотерму Темкина. Адсорбция водорода на железе при комнатной температуре и давлении от 0 до 50 кПа соответствует уравнению Темкина. Согласно декогезионному постулату Трояно, водород изменяет электронную конфигурацию железа $3d^7 4s^1$ на $3d^8 4s^1$, а для этого требуется, чтобы на один атом железа приходился один атом водорода. Накопление большой концентрации водорода в объеме кристаллической решетки маловероятно, но допустимо на поверхностных или межфазных границах. Такую же точку зрения обосновывает Вест [399]. Модели декогезии и адсорбции им рассматриваются как внутренне конвертируемые в терминах изменения под влиянием водорода декогезионно-адсорбционной энергии $\Delta\gamma$, однако адсорбционное влияние водорода на изменение вязкости разрушения высокопрочной стали предпочтительнее [399]:

$$\Delta\left(\frac{K_{1C}^2}{E}\right) = 2\Gamma \cdot RT(1+B) \cdot \ln \frac{P}{P_0} + const, \quad (1.15)$$

где P – парциальное давление водорода в газообразной внешней среде;
 B – эмпирическая константа материала, зависящая от его механических свойств.

Для мартенситных сталей получено значение $B = 4000 \div 6000$ [399].

Ориани [375] обсуждает ВХ с позиций решеточной декогезии без учета влияния зоны пластической деформации впереди трещины; Герберич в рамках модели декогезии [350] учитывает влияние водорода на зарождение пор и распространение трещины; Томсон [390] исходит из упрочнения металла в пластической зоне впереди атомно-острой вершины трещины. По его модели полосы скольжения выходят у берегов трещины перед острой вершиной. При этом Томсон считает, что ВХ обусловлена адсорбционным снижением поверхностной энергии, а не декогезией решетки. Зависимость коэффициента интенсивности напряжений от давления водорода, согласно [390], имеет следующий вид:

$$K_H = A \left[\gamma_0 - \frac{kT}{2b^2} \ln(aP) \right]^{\frac{1+2n}{6n}} \quad (1.16)$$

Здесь A и a – константы материала;

b – постоянная решетки;

n – показатель деформационного упрочнения.

Соотношение (1.16) хорошо описывает экспериментальные данные Ориани, Герберича с соавторами при $n = 0,16$.

Таким образом, в условиях равновесия трещины обе теории ВХ (декогезии и адсорбции) верны, но при росте трещины лишь декогезионная, по мнению Ориани и Герберича, описывает экспериментальные данные. В качестве возможных атомарных механизмов разрушения в настоящее время приняты сильно локализованные деформационные процессы (сдвиг) или абсолютно хрупкое разрушение сколом (отрыв). В таком случае, по мнению Шпена [326], следует различать декогезионную и деформационную теории ВХ.

4) Бастьеном для объяснения природы ВХ стали впервые постулирована возможность взаимодействия атомов водорода с дислокациями [340]. Эти идеи нашли дальнейшее развитие в работах многих исследователей, например [51,102,126,345,353,357]. Затем появился термин

«ловушковая» теория ВХ металлов [55,230,356,379,380]. Эта группа теорий исходит из того, что водород взаимодействует с дислокациями и другими несовершенствами структуры и примесями, повышая дефектность структуры. Сторонники дислокационного механизма ВХ по-разному представляют этот механизм. Одни экспериментальные данные свидетельствуют о затруднении пластических сдвигов металла под влиянием водорода [322]. Другие исследования показали, что водород разблокирует дислокации и облегчает пластическое течение металла [95]. В таком случае дислокации активно переносят водород к местам зарождения трещин. Роль дислокаций в облегчении переноса водорода показана экспериментально [103,391].

Таким образом, сведения о влиянии водорода на дислокации противоречивы.

Дислокационная теория ВХ, развитая Б.А. Колачевым, объясняет особенности обратимой ВХ, которая проявляется в определенном интервале температур и скоростей деформации [102]. Характер взаимодействия атомов водорода с движущимися дислокациями существенно зависит от температуры деформации. При низкой температуре подвижность атомов водорода мала, и даже при небольшой скорости деформации дислокации не увлекают за собой водородные атмосферы [102]. На кривой растяжения появляется зуб текучести, повышается предел текучести, но пластичность остается высокой. С повышением температуры возрастает подвижность атомов водорода и при некоторой температуре становится сравнимой со скоростью движения дислокаций. Дислокации увлекают водородные атмосферы, и пластичность снижается, по крайней мере, по двум причинам: водородные облака тормозят движение дислокаций, а водород транспортируется дислокациями в области скопления, где ускоряется зарождение трещин [102]. Предложено уравнение, определяющее концентрацию C_{max} водорода в области скопления дислокаций: с уменьшением скорости деформации уменьшается C_{max} , которая

устанавливается при данной температуре. С повышением температуры водородные атмосферы Коттрелла разрушаются [102].

Ловушковая теория ВХ металлов получила развитие в работах [379,380], авторы которой допускают в металле наличие трех типов ловушек: подвижных (дислокации), обратимых и необратимых. Подвижные дислокации считаются обратимыми ловушками. Остальные обратимые ловушки делят на два типа: первые из них, такие как междоузлия, слабее связывают водород, чем дислокации, вторые – сильнее. В α -железе при комнатной температуре к обратимым ловушкам относят растворенные атомы титана, малоугловые границы, дислокации. Обратимые ловушки могут быть стоками и источниками водорода. Примеры необратимых ловушек – высокоугловые границы зерен или частицы карбонитридов титана. Энергия ловушек изменяется в широком диапазоне от 0,1 до 1 эВ [380]. Например, при комнатной температуре энергия взаимодействия диффундирующего водорода и междоузлия α -железа равна 0,08 эВ, но когда происходит перенос водорода посредством дислокаций, то энергия взаимодействия водород – дислокация равна 0,25 эВ [380].

В ловушковой модели развитие ВХ определяется двумя параметрами: концентрация водорода на необратимых ловушках какого-либо вида должна превысить критическое значение концентрации C_* , а время достижения C_* должно быть меньше длительности испытания. Из ловушковой теории следует, что обратимые ловушки как увеличивают, так и уменьшают склонность материала к ВХ в зависимости от режима испытания. Для снижения чувствительности металлов к ВХ необходимо вводить дисперсные сильные необратимые ловушки сферической формы, равномерно распределенные. В структурах стали это могут быть карбиды титана, играющие роль геттеров водорода [102,380].

В.И. Саррак развивал идею взаимодействия водорода с ловушками в структурах стали [229-231]. Ввел представление об опасных ловушках –

областях внутренних микронапряжений в структуре закаленной стали, которые определяют локальное распределение водорода и появление трещин.

Анализируя ловушковые теории, можно согласиться с выводами авторов [179], которые в своем обзоре отмечают, что ни одна из предложенных моделей, основанных на учете взаимодействия водорода с дислокациями (добавим, и с другими ловушками) не развита в достаточной степени для количественного описания ВХ.

5) Объединенные гипотезы ВХ стали учитывают различные механизмы [5,93,102,157,158]. Авторы [93] развивают представление о наводороживании как процессе адсорбции (хемосорбции), растворении, диффузии в виде протонов и сегрегации водорода в металле. Зарождение трещины объяснено молизацией водорода на дислокациях (упрочнение) и адсорбцией в микроколлекторах (ослабление межатомных связей, пластифицирование). Основная причина хрупкости – локальная неоднородность деформации наводороженной стали.

М. Смяловски [241] при изучении хрупкости наводороженных образцов железной проволоки пришел к выводу о наличии трех стадий наводороживания. На первой стадии с ростом концентрации водорода сильно и почти линейно уменьшается сопротивление хрупкому разрушению. Это уменьшение заканчивается с началом второй стадии, для которой характерно также отсутствие явлений дилатации. Отсутствие дилатации свидетельствует об отсутствии в коллекторах молекулярного водорода. На первой стадии наводороживания хрупкость обратима, обусловлена первыми порциями внедренного водорода и зависит от его подвижности. На третьей стадии появляются дилатационные эффекты, которые по мере роста концентрации водорода достигают стационарного состояния. Выдвинута гипотеза о существовании в железе трех видов водорода: растворенного в решетке, гидридного (связанного с атомами железа обменными силами) и молекулярного (находящегося в коллекторах). Автор [241] представляет процесс наводороживания железа при обычных температурах следующим

образом: в металл проникают протоны и нейтрализуются. Атомы водорода на эндотермической стадии растворяются в кристаллической решетке металла и вызывают, согласно Трояно, ВХ (декогезия в области трехосных напряжений). По мере повышения концентрации атомы водорода вступают во взаимодействие с $3d$ электронами металла. Это экзотермический процесс, который возможен при температурах примерно до 100 °С. Гидридная фаза разлагается, чему способствуют структурные дефекты. Возникают коллекторы с молекулярным водородом (внутренние пузыри и дилатационные эффекты.)

К объединенным гипотезам следует отнести кластерную модель ВХ железа и стали [348]. Модель рассматривает процесс образования тарельчатых агрегатов (кластеров) водорода при диффузии внедренных атомов и окружающих атомы металла. Водород при внедрении в сталь деформирует решетку, что способствует взаимопротяжению атомов и объединению их в агрегаты плоской формы. Кластер образует петлю дислокации, а кристаллическая решетка сбрасывает упругую энергию. Водород в кластере переходит от S - типа к r - типу адсорбции [265], а затем молизуется. Кластер локально снижает кристаллическую связь. Внешние напряжения стимулируют процесс кластеризации. Кластерная модель объясняет ступенчатый рост трещины; учитывает диффузию, адсорбцию, агрегатирование водорода на дефектах, декогезию решетки, молизацию водорода.

В последние годы предложены различные механизмы действия водорода на структуру и свойства сталей. Предложена связная модель диффузии – упругопластичности, основанная на процессе транспорта водорода в зоны высоких гидростатических напряжений, по механизму активируемой повреждениями диффузии [8]. На основе результатов исследования замедленного разрушения сталей сделан вывод о преимущественном влиянии изменения микро- и мезодефектной структуры стали под действием водорода на процесс переноса водорода и охрупчивания

стали [8]. Теоретически обоснована, методологически разработана и представлена механохимическая модель механизма водородного изнашивания металлов и сплавов [177]. Установлены механизмы и предложены модели для описания кинетики замедленного разрушения высокопрочных сталей в инактивных и водородсодержащих средах [16]. Физическая модель обратимой водородной хрупкости, основанная на концепции микроскола, представлена в [321]. В соответствии с этой моделью атомы водорода, освобождаясь из дислокаций, хемосорбируются на поверхностях микротрещины и локализуют отрицательный заряд. В результате снижается величина нормального напряжения, необходимого для перехода зародышевых микротрещин к автокаталитическому распространению в поле внешних напряжений [321]. В работе [45] проанализированы три гипотезы водородного охрупчивания (водородная декогезия, индуцированные водородом псевдогидриды и усиленная водородом локализованная пластичность) в применении к аустенитным сталям. Обсуждается ведущая роль гидридоподобных карбонитридных и интерметаллидных сегрегаций на дислокациях и границах зерен в микромеханизмах водородного охрупчивания и замедленного разрушения железа и сталей [143]. В работе [90] отмечается, что водородное охрупчивание максимально проявляется при длительных испытаниях (статических или циклических) на образцах с острыми концентраторами.

Автор [102] приходит к выводу, что в сложном явлении ВХ металлов имеют место процессы адсорбции водорода и декогезии кристаллической решетки, давления молекулярного водорода в коллекторах, взаимодействие водорода с дислокациями и другими дефектами. Хрупкость, обусловленная водородом, вряд ли вызвана действием одного единственного механизма. Явление ВХ может быть связано с несколькими одновременно или последовательно действующими элементарными механизмами. Задача состоит в теоретической и экспериментальной оценке вкладов отдельных

механизмов, поэтому адекватны объединенные гипотезы и кинетический подход в описании ВХ [102].

1.3. Концепции прочности и разрушения твердых тел. О необходимости учета синергизма систем металл-водород

Успехи в решении проблем ВХ металлов тесно связаны с достижениями науки о прочности и разрушении твердых тел. Вопросами прочности и разрушения занимаются физика, материаловедение, физическая химия, механика, каждая наука со своими методами исследования и моделями. Традиционно выделяются три основных подхода – феноменологический, структурный и термофлуктуационный (фононный) при общности молекулярно-кинетических явлений.

По кинетической термофлуктуационной теории прочности пластическая деформация и разрушение на атомном и субмикроуровне рождаются в одном акте взрывного распада отрицательной флуктуации плотности – дилатона (локальная область растяжения кристалла) при достижении этой областью критического размера в неравновесных условиях [71,277].

Активационный (кинетический) и силовой (детерминированный) подходы к разрушению следуют из анализа природы атомной связи в кристалле [38]. Кинетический подход [74] стимулировал развитие термоактивационного анализа процессов деформации и разрушения, изучения двойственной роли пластической деформации при разрушении [83,325,334]. Получил развитие структурно-энергетический анализ повреждаемости твердых тел [83,273,274].

Физическую природу разрушения металлов как процесс кинетический, статистический, многостадийный и многомасштабный проанализировал В.И. Владимирова [38]. Установлены свойства дислокационных субмикротрещин: реагируют на касательные напряжения и до некоторого уровня

невосприимчивы к воздействию растягивающих напряжений. Субмикротрещины – такой же постоянный структурный дефект, как и дислокации. Дислокационные трещины могут диссоциировать, переходить в поры или подрастать до критических гриффитсовских размеров. При анализе физических принципов разрушения В.И. Владимиров отметил актуальность разработки новых критериев, в частности, с учетом влияния водорода в металле [38].

Известны достижения механики разрушения (теории развития макротрещин) в оценке предельных состояний материалов и конструкций, в том числе в коррозионных средах [183,287]. Однако механика разрушения испытывает трудности в связи с учетом влияния структуры материалов, существует разрыв между физикой микроразрушения и механикой макротрещин [38,132].

Определенный прогресс в развитии традиционного детерминированного структурного подхода к разрушению достигнут теорией микроскопа [132]. Удалось объединить физику субмикротрещин, структурное металловедение и механику сопротивления конструкций хрупкому разрушению.

Структурно-кинетическая теория рассматривает метастабильные состояния, которые возникают в области концентрации напряжений как особые атом-вакансионные возбужденные состояния кристалла с большим числом степеней свободы и интенсивным массопереносом. Пластическая деформация – это обычный механизм релаксации метастабильных состояний путем рождения и движения различных структурных дефектов. Зарождение пластического сдвига – это локальный кинетический структурно-фазовый переход (диссипативная структура) и может происходить только в локальной зоне кристалла за счет производства энтропии. Деформация развивается многоуровневая, а разрушение – крайний механизм релаксации [160-163]. В микротрактовке разрушения наметилось единство термофлуктуационной и структурно-кинетической концепций зарождения трещин [149].

Таким образом, современная наука решает проблемы пластичности и разрушения твердых тел в соответствии с законами синергетики [296,309] как возникновение диссипативных структур в неравновесных системах. В деформации и разрушении твердых тел участвуют объемы, различающиеся на двадцать размерных порядков – масштабы атомные, мезоуровни (субструктуры), микроуровни (микроструктуры) и макроскопические. Пластическая деформация является коллективным эффектом, охватывающим самосогласованное поведение большого числа структурных дефектов разного типа и происхождения [316]. В последние десятилетия решаются ключевые проблемы синергетики неравновесных конденсированных сред, построения единой синергетической картины, охватывающей такие разнородные явления как структурные превращения, пластическая деформация и разрушение твердого тела [150]. Сформировались научные направления по физической мезомеханике материалов [278], синергетике и фракталам в материаловедении [81].

В конце XX века появились сенсационные сообщения о совершенно необычном, синергетическом характере взаимодействия водорода с металлами, а именно о неизвестной ранее способности водорода, при его сверхравновесных концентрациях в металлах кардинально, изменять их физическую природу. О разнообразных структурно-фазовых превращениях, вызванных водородом, сообщалось, например, в работах [66,80,96,153,154,236-238,245-249,255,290-294,313,323,351,368]. К эффектам, приведшим к пересмотру сложившихся представлений о состоянии вещества относятся, например: аномальная пластическая автодеформация железа в присутствии водорода [66,96,290-294], синергетические эффекты микропластичности [238,246-249], эффект обратимой потери формы в аморфных металлических сплавах [236,237], получение аморфного состояния металлических сплавов при очень высоких концентрациях водорода [255] и многие другие. Данные состояния вещества несвойственны как твердому кристаллическому, так и твердому аморфному состояниям, и свидетельствует

о существенном снижении водородом металлического типа связи между атомами, «ожижению» сплава [246,313]. Коротко рассмотрим некоторые из них.

В 80-е годы открыты фазовые превращения, сопровождающиеся изменением структуры наводороженной матрицы [66,96,290-294]. Например, при температурах $\alpha - \gamma$ полиморфного превращения в наводороженном железе вследствие изменения растворимости водорода возникает подвижная водородосодержащая фаза (Н-слой) с резко сниженным сопротивлением сдвиговой деформации. Сопротивление деформации оказывалось настолько низким, что материал начинал деформироваться, "тек", под действием собственного веса, т.е. реализуется квазижидкое состояние сплава. Очень похоже, ведут себя типично аморфные материалы (воск, стекло, смола и т. д.) при повышении температуры. В 1986 г. явление возникновения подвижных водородонасыщенных метастабильных зон при полиморфном превращении металла признано открытием [66]. При закалке наводороженного железа непосредственно из жидкой фазы получен метастабильный водородистый мартенсит [291]. Водородофазовый наклеп матрицы достигается при термоциклировании системы Pd-H в интервале температур обратимого гидридного превращения, который позволяет значительно улучшить механические свойства палладия [351].

В переходных металлах с высокой диффузионной подвижностью водорода наблюдаются память формы (Nb, Ta) и синергетические скачки механического последствия (увеличение микропластической деформации на порядок и более) в условиях значительных градиентов концентрации подвижного водорода и напряжений (Fe и другие металлы), которые интерпретированы как диффузионно-кооперативные явления в открытых системах металл-водород [246-249,236-238].

Обнаружены и изучены переходы по типу решеточный газ – решеточная жидкость в когерентных системах Pd-H и Nb-H [39]. Эти соединения служат моделью систем, в которых движущей силой фазовых

переходов является упругое (деформационное) взаимодействие. Искажение решетки, возникающее при внедрении атома водорода в междоузлие, создает дальнедействующее поле деформации, которое обуславливает притягивающее взаимодействие протонов и превращение газ – жидкость по типу «спинодальных распадов» [39]. Отмечено, что вследствие дальнедействующего характера упругого взаимодействия термодинамические потенциалы становятся нелокальными, что приводит к зависимости макрокоэффициентов диффузии водорода от формы образцов [1,39].

По мнению автора [246], подход с позиций модели решеточного газа позволяет отождествлять фазовые переходы, связанные с перераспределением водорода в решетке металла, с изменением агрегатного состояния решеточного элемента. С этой точки зрения процесс распада является конденсацией решеточного газа, а упорядочение внедренных атомов – кристаллизацией решеточной жидкости, т. е. возможны фазовые переходы типа газ – жидкость – твердое тело [246].

В работах [80,153,154,268,313] приведены многочисленные наблюдения (в том числе в динамическом режиме в колонне электронного микроскопа [268]), свидетельствующие о том, что процессы разрушения твердой фазы часто сопровождаются и даже предваряются структурно-фазовыми агрегатными превращениями в виде локальной аморфизации или плавления вблизи концентратора напряжений. И наоборот, если внутри твердого тела по каким-либо причинам происходят процессы локального плавления [123], они неизбежно должны сопровождаться появлением дефектов сплошности, заполненных расплавом или паром. В противном случае новую фазу негде было бы разместить внутри сплошного объема твердого тела. Осуществление какого-нибудь одного из этих процессов в принципе невозможно без соответствующего сопровождения его другим, неразрывно связанным с ним, процессом [34].

Таким образом, представленный в данном разделе аналитический обзор проблемы ВХ стали свидетельствуют о том, что исследования взаимодействия водорода с металлами остаются актуальной задачей. Остаются нерешенными задачи исследования кинетики и динамики ВХ в связи с активностью водорода. Неравновесность электрохимических процессов и неравномерность распределения водорода в металле делает неприемлемыми стандартные технологии оценки термодинамической активности водорода, а, следовательно, и величины критической концентрации водорода. В большинстве теорий и моделей ВХ используется величина критической концентрации водорода, однако ни аналитических, ни экспериментальных методов определения этой величины не предложено. Не решены вопросы экспериментальной оценки концентрации диффузионно-подвижного водорода в зоне инициирования разрушения. Отмечается, что в сложном явлении ВХ металлов нет единого механизма, поэтому адекватны объединенные гипотезы и кинетический подход в описании ВХ.

Современная наука решает проблемы пластичности и разрушения твердых тел в соответствии с законами синергетики как возникновение диссипативных структур в неравновесных системах. Открытые неравновесные системы диссипируют энергию, что приводит к спонтанной самоорганизации структуры (разрушение – крайний случай самоорганизации), при этом анализ эволюции структуры проводится с учетом иерархии структурных уровней деформации. Именно диссипативные структуры, определяя состояние системы в неравновесных условиях, в конечном счете, контролируют весь комплекс механических свойств материала с заданной исходной структурой.

Сделан вывод о необходимости учета синергизма систем металл-водород для понимания и описания эффектов и явлений, наблюдаемых в металлах и сплавах при их взаимодействии с водородом.

ГЛАВА II. МЕТОДИКИ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ РАБОТ

2.1 Методологический (кинетический) подход к изучению повреждаемости стали диффузионным движением водорода. Материалы, среды и режимы наводороживания

В работе представлены исследования, которые развивают кинетический подход к изучению повреждаемости стали диффузионным движением водорода при электролитическом наводороживании в агрессивных сероводородсодержащих средах.

Установленные нами, размерный эффект проникновения водорода в цилиндрические образцы [213] и трехстадийная кинетика развития повреждаемости металла в процессе наводороживания [2,219,306,318] и др. позволили разработать новые методики экспериментальных работ. Например, при исследовании зависимости сопротивления стали хрупкому разрушению от содержания водорода, впервые были использованы методики, позволяющие, независимо от исходной прочности и пластичности материала, определять сопротивление разрыву и сопоставлять его с концентрацией водорода в зоне разрыва. Сведения о глубине проникновения электрохимически внедренного водорода в цилиндрические образцы разного диаметра позволяют изучать водородную хрупкость стали при контроле локальной концентрации подвижного и остаточного водорода в приповерхностном слое. Локальность анализа составляет 200 - 400 мкм для образцов диаметра 2 - 4 мм соответственно. Испытания цилиндрических образцов с кольцевым надрезом в условиях реализации отрыва показывают, что трещина зарождается вблизи надреза на глубине 0,1 - 0,2 мм.

Таким образом, зона проникновения электролитического водорода и область зарождения трещины отрыва совпадают [304]. Это позволяет исследовать и кинетику, и концентрационные зависимости хрупкого разрушения стали под влиянием как диффузионно-подвижного, так и

остаточного водорода, т. е. на стадии нестационарной и стационарной диффузии соответственно.

Кинетический подход к изучению водородной повреждаемости металлов и сплавов позволил экспериментально определить структурно-чувствительную характеристику стали – параметр водородной повреждаемости ω [2,311,318 и др.] и разработать новые методы экспресс-оценок стали на склонность к ВХ и сероводородному коррозионному растрескиванию (СКР) [271,330,318], а также методы расчета критической концентрации C_* и критической активности a_* (фугитивности) водорода [311,318 и др.] по этому параметру.

Примененные впервые методики кинетических исследований свойств металла «in situ» в процессе диффузии водорода через мембраны позволили наблюдать и исследовать стохастические, релаксационные колебания тонкой структуры с образованием диссипативных структур [188,310 и др.], а также эффект сверхупругости (сверхэластичности) железа и стали при нестационарной диффузии и вдавлении индентора [217,310 и др.].

В качестве материалов исследования выбраны типовые конструкционные малоуглеродистые, малолегированные стали: трубные стали марок: сталь 20, 18Х1Г1МФ, Х46 (импортная сталь). Использованы также стали 30ХМА, 30ХГСА, которые рекомендованы к применению в газопромысловом и газоперерабатывающем оборудовании Оренбургского, Астраханского и других газоконденсатных месторождений. Для сравнения использовались армко-железо, кремнистое железо и сталь 08 кп. Термообработкой изменяли исходную структуру материалов. Химический состав и механические свойства приведены в таблицах 2.1 и 2.2.

Наводороживание образцов проводили в сероводородсодержащих средах, как с применением, так и без внешней катодной поляризации при комнатной температуре. Связано это с тем, что приложение дополнительной катодной поляризации ужесточает условия наводороживания, а ее отсутствие растягивает период нестационарной диффузии до 2,5 - 3 часов, что позволило

Таблица 2.2 – Термическая обработка и механические свойства исследованных марок стали

Марка стали	Режим термообработки	Механические свойства			
		σ_B , МПа	$\sigma_{0,2}$, МПа	δ , %	Ψ , %
сталь 20	Нормализация: нагрев при 910 °С – 60 мин, охлаждение на воздухе	450	270	27	63
сталь 20	Отжиг: нагрев при 920 °С – 1 ч, охлаждение с печью	380	490	22	45
сталь 20 после ВЗТО	Нормализация + взрывная обработка кривой ударной волной Р = 4 ГПа + нормализация	470	390	34	69
сталь 20 после ВЗТО	Нормализация + взрывная обработка кривой ударной волной Р = 4 ГПа + отпуск при 620 °С – 1ч	480	410	27	67
Х46, импортная сталь	Контролируемая прокатка	420	320	32	60
30 ХМА	Закалка от 880 °С в масло и отпуск при 540 °С в течение 2-х ч	920	760	22	73
30 ХМА	Закалка и низкий отпуск: нагрев при 880 °С – 20 мин, закалка в воду + отпуск при 300 °С – 40 мин	1140	950	16	67
18ХГМФ	нормализация от 1040 °С и отпуск при 740 °С в течение 2-х ч	850	650	18	69
30ХГСА	закалка с низким отпуском	1491	-	-	-
армко-железо	нормализация	353	216	40	77
08 кп	нормализация	392	245	32	70

2.2. Размерный эффект проникновения водорода в цилиндрические образцы

При изучении свойств металла с диффузионно-подвижным водородом имеются методические затруднения, связанные с высокой подвижностью и неоднородным распределением водорода по сечению образцов [203,376]. В то же время электрохимическое наводороживание позволяет легко управлять фугитивностью водорода в металле [50,203]. Стандартные методы анализа концентрации водорода в металле не позволяют получить информацию о локальном содержании подвижного водорода в зоне зарождения трещин. Было предложено относить концентрацию водорода не ко всему объему, а к площади поверхности образцов [182]. Накоплен экспериментальный материал о распределении водорода по глубине образцов после электролитического насыщения [22,23,121,332]. Послойный анализ абсорбированного водорода выполнен методом анодного растворения [23]. Определенный прогресс в изучении водородной хрупкости стали возможен, если использовать приповерхностное распределение водорода при электрохимическом насыщении как известное локальное распределение его в зоне разрушения, поэтому представлялось необходимым провести обобщение экспериментального материала.

Нами [213] выполнен статистический анализ известных результатов [22,23,121,332] по измерению распределения водорода в образцах разной толщины. Выборка экспериментальных данных представлена в таблице 2.3.

Катодное насыщение образцов диаметром от 0,5 до 14 мм ряда марок стали (от армко-железа до стали перлитного класса) проводилось в морской воде или растворах серной кислоты в течение от 5 мин до 4 суток [22,23,121,332].

Статистическая обработка результатов распределения водорода выполнена методом линейного регрессионного анализа с использованием уравнений следующих четырех типов (формула 2.1):

Таблица 2.3 – Выборка экспериментальных данных [22,23,121,332]
приповерхностного распределения водорода в образцах разной толщины

Диаметр образца, мм	Марка стали	Глубина слоя, мкм / Концентрация, мл/100г металла
0,5	Высокопрочная	0/875 – 3/845 – 9,5/550 – 15,5/285
1,0	65Г	0/510 – 5,3/400 – 10,5/285 – 15,5/175
1,0	65Г	0/297 – 2,5/285 – 7,0/220 – 11,0/157 – 15,5/70
1,0	У8А	0/210 – 4,5/195 – 8,0/168 – 12,5/105 – 17,0/93
0,98	65Г	0/335 – 7,0/300 – 13,0/212 – 23,0/110 – 32/45 – 43/7
0,98	65Г	0/220 – 15,0/142 – 22,0/92 – 27,0/35 – 39/10
0,98	65Г	0/165 – 5,0/130 – 12,0/87 – 20,0/25 – 25/10
1,0	У7А	0/64 – 7,0/21 – 26,0/8,5 – 71,0/2,5
10	Сталь 10	0/8 – 130/3,2 – 330/2,0 – 930/1,4
10	Сталь 10	0/4,2 – 130/2,9 – 330/2,4 – 930/1,5
10	Сталь 10	0/8 – 150/3,2 – 350/2,1 – 950/1,3
10	Сталь 10	0/3,2 – 150/2,0 – 400/1,3
10	Сталь 10	0/7,5 – 9/3,0 – 250/1,5
10	Сталь 20	0/4,5 – 65/2,4 – 200/1,5
14	Сталь 20	0/700 – 7,5/165 – 17,5/85 – 75,5/25 – 150/14 – 220/3,4
14	Сталь 20	0/190 – 7,5/30 – 25,0/14 – 35,0/9 – 75/6,0 – 150/3,5 – 320/2,0
Плоский, толщина 8 мм	Армко-железо	0/250 – 30/100 – 70/40 – 130/10 – 230/4,5 – 330/3

$$C = C_0 \exp(-B_I X^2) \quad I$$

$$C = C_0 \exp(-B_{II} X) \quad II$$

$$C = C_0 \exp(-B_{III} X^{0,5}) \quad III$$

$$C = C_0 \exp[-B_{IV} \ln(1 + X)] \quad IV \quad (2.1)$$

где X – глубина проникновения водорода, мкм;

$B_{I, \dots, IV}$ – размерные коэффициенты;

C_0 – концентрация водорода вблизи поверхности при $X \rightarrow 0$;

C – концентрация водорода на глубине X , $\text{см}^3 / 100\text{г}$ металла;

Уравнение (2.1) *I* типа соответствует стандартному диффузионному соотношению [48]:

$$C_{x,t} = \frac{q}{2(\pi D_{\text{эф}} t)^{0,5}} \exp\left(-\frac{X^2}{4D_{\text{эф}} t}\right), \quad (2.2)$$

где $D_{\text{эф}}$ – эффективный коэффициент диффузии;

t – время;

q – поверхностная плотность диффузанта.

Уравнения типов *II* – *IV* предполагают более пологое уменьшение концентрации вглубь образца. Результаты каждого эксперимента обрабатывались по всем типам уравнений, затем выбиралась оптимальная функция (с минимальной дисперсией). Сводка значений дисперсий и параметры оптимального уравнения эмпирических линий регрессии представлены в таблице 2.4. По значениям коэффициентов B_1 в уравнении *I* типа произведена оценка эффективных коэффициентов переноса в соответствии со стандартным диффузионным соотношением [48]:

$$D_{\text{эф}} = \frac{1}{4} B_1 t. \quad (2.3)$$

На рисунке 2.1 по данным таблицы 2.3 оформлены типичные профили распределения водорода в образцах разного диаметра. Видно, что при всестороннем электрохимическом насыщении водорода образцов разного диаметра имеется определенная закономерность распределения. С увеличением диаметра образцов градиент приповерхностного распределения водорода изменяется от стандартного диффузионного до более пологого.

Таблица 2.4 – Дисперсия и параметры уравнений эмпирических линий регрессии приповерхностного распределения водорода

№ п/п	Диаметр образца, мм.	Дисперсия для четырех функций				Среднее значение эффективного коэф. переноса $D_{эф}$, $см^2/с$	Опт. им. функция	Параметры оптимальной функции	
		<i>I</i>	<i>II</i>	<i>III</i>	<i>IV</i>			C_0 , $см^3/100г$ мет.	B , $мкм^{-2}$
1	0.5	0.001	0.02	0.09	0.1	$6.5 \cdot 10^{-12}$	<i>I</i>	868	0.005
2	0.5	0.005	0.009	0.02	0.08		<i>I</i>	475	0.004
3	1.0	0.003	0.04	0.6	0.2		<i>I</i>	300	0.006
4	1.0	0.006	0.3	0.04	0.1		<i>I</i>	203	0.003
5	0.98	0.005	0.2	1.0	1.3	$1.6 \cdot 10^{-9}$	<i>I</i>	327	0.002
6	0.98	0.004	0.2	0.3	0.9		<i>I</i>	216	0.002
7	0.98	0.2	0.06	0.3	0.2		<i>II</i>	193	0.09
8	1.0	1.0	0.3	0.003	0.1		<i>III</i>	61	0.4
9	10	0.4	0.3	0.05	0.05	$7 \cdot 10^{-8}$	<i>III, IV</i>	6.8	0.06
10	10	0.04	0.009	0.001	0.07		<i>III</i>	4.2	0.03
11	10	0.4	0.2	0.02	0.2		<i>III</i>	7.2	0.06
12	10	0.1	0.01	0.008	0.07		<i>III</i>	3.4	0.05
13	10	0.3	0.8	0.002	0.09		<i>III</i>	7.6	0.1
14	10	0.2	0.09	0.001	0.03		<i>III</i>	4.5	0.08
15	14	3.0	0.8	0.2	0.1	$1.6 \cdot 10^{-7}$	<i>IV</i>	837	0.8
16	14	1.3	1.1	0.4	0.009		<i>IV</i>	174	0.8
17	плоский, толщина 8 мм	1.2	0.4	0.1	0.7	3.110^{-8}	<i>III</i>	297	0.3

Соответственно диаметру увеличивается эффективный коэффициент переноса до значений, наблюдаемых при диффузии водорода через тонкие мембраны из железа и стали [50]. С уменьшением диаметра образца факторы, угнетающие диффузию водорода, возрастают. Размерный фактор действует эффективней структурного. Из таблицы 2.4 видно, что $D_{эф}$ уменьшается на 2-3 порядка, а коэффициенты диффузии водорода в перлите и феррите различаются всего в 20 раз [50].

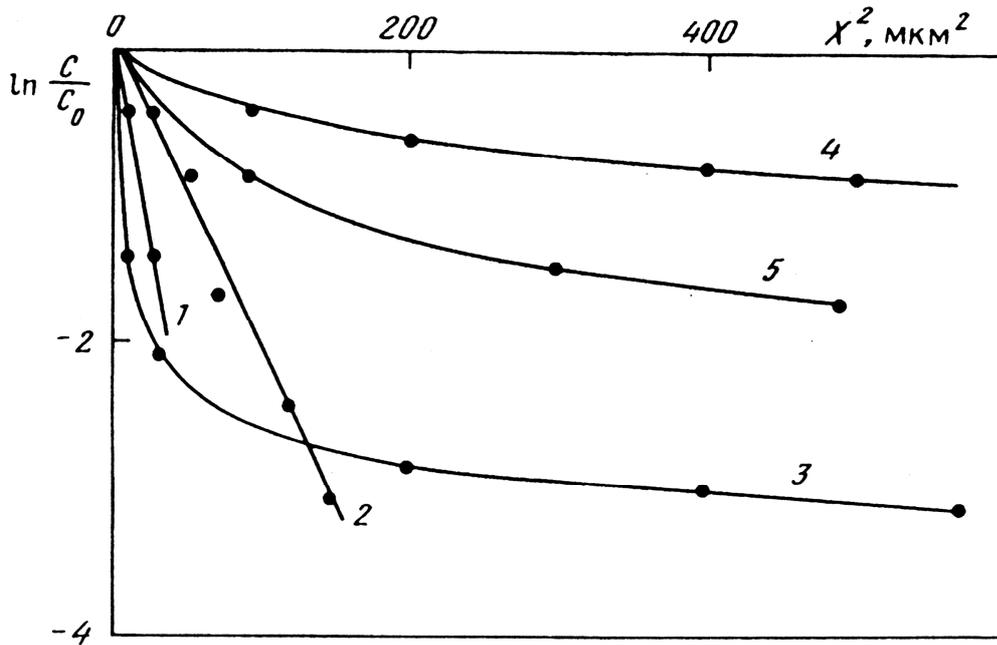


Рисунок 2.1 – Экспериментальные профили распределения водорода на разных уровнях от поверхности стальных образцов диаметром: 1, 2 – (0.5 – 1 мм); 3 – (14 мм); 4 – (10мм); 5 – пластина толщиной 8 мм (использовано уравнение регрессии I типа) [213,302]

Закономерность можно объяснить, исходя из современных представлений о диффузии водорода в металлах [20,51,57,92,97,391]. Стационарное распределение внедренных атомов по толщине образцов зависит не только от микромеханизмов диффузии, но и от макроскопических начальных условий системы металл – водород [57]. На малых сечениях (диаметром 0,5 - 1 мм) водород медленнее проникает вглубь металла и

локализуется в тонком приповерхностном слое в соответствии с законом диффузии. Факт уменьшения в этом случае $D_{эф}$ нельзя объяснить влиянием ловушек (ловушковая модель предсказывает увеличение $D_{эф}$ с уменьшением толщин образцов [20]) или нелинейностью граничных условий третьего рода, когда отклонение от закона Фика усиливается при малых толщинах [20], так как в нашем случае закон Фика выполняется. Согласно представлениям [57, 97] в данном случае наблюдается макропроявление автолокализации (самозахвата) внедренных атомов собственным полем деформации. Локализуется не отдельный атом, а концентрационная «неоднородность» атомов водорода, происходит самоформирование диффузионного потока как результат взаимодействия потока и сопутствующего упругого «отклика» матрицы [57]. Учет упругого взаимодействия обуславливает уменьшение $D_{эф}$ [57]. Диффузионная зона водорода в образцах малого сечения «выталкивается» к поверхности, возникает «скин-эффект».

В образцах диаметром 10 - 14 мм картина изменяется. Диффузионная зона становится более протяженной, градиент распределения уменьшается. Экспериментальные графики распределения (рисунок 2.1) предсказываются теорией динамического протекания (перколяции) при диффузии в неоднородных твердых телах (рисунок 2.2) [92].

Увеличение концентрации n неблокированных узлов решетки, принимающих участие в массопереносе, приводит к отклонению от обычного закона распределения $\sim X^2$ диффундирующего вещества в сторону более «пологих» распределений [92]. Участие дефектов структуры в массопереносе водорода (ускорение или торможение) экспериментально установлено. Примером являются перенос водорода дислокациями, трубочная диффузия [51,391]. В исследованном диапазоне диаметров отношение поверхности к объему изменялось в 28 раз. Этот факт также может сказываться, поскольку с утонением образцов уменьшается число путей диффузии вглубь образца, приходящихся на единицу площади его поверхности.

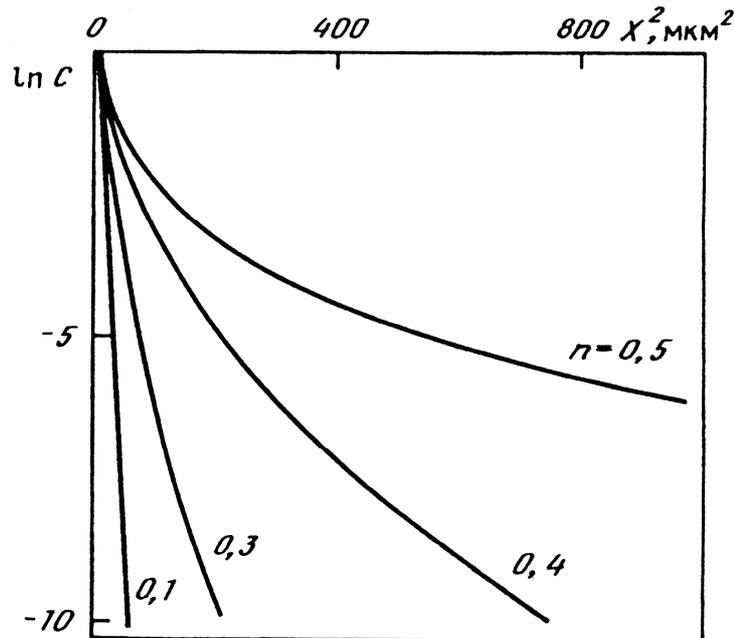


Рисунок 2.2 – Профили распределения диффундирующего вещества для фиксированного времени при различных концентрациях n (цифры у кривых) неблокированных областей, предсказанные моделью динамического протекания (перколяции) [213,302]

Нами исследована также дефектность приповерхностного слоя стали в зависимости от времени наводороживания [304]. На рисунках 2.3 и 2.4 представлены результаты. Видно, что в течение часовой выдержки образцов в электролите происходит разблокирование дислокаций и устанавливается их приповерхностное распределение (хемомеханический эффект [61]). Безусловно, хемомеханический эффект влияет на распределение водорода.

По параметрам оптимального уравнения были рассчитаны глубины проникновения водорода в образцы различного диаметра. При этом глубину проникновения ограничивали концентрацией водорода на уровне металлургического передела: $C_M = 1-5 \text{ см}^3/100\text{г}$ металла. Результаты представлены на рисунке 2.5 в координатах глубина проникновения водорода – диаметр образца. На рисунке 2.5 нанесены также результаты, полученные методом механического удаления наводороженного слоя.

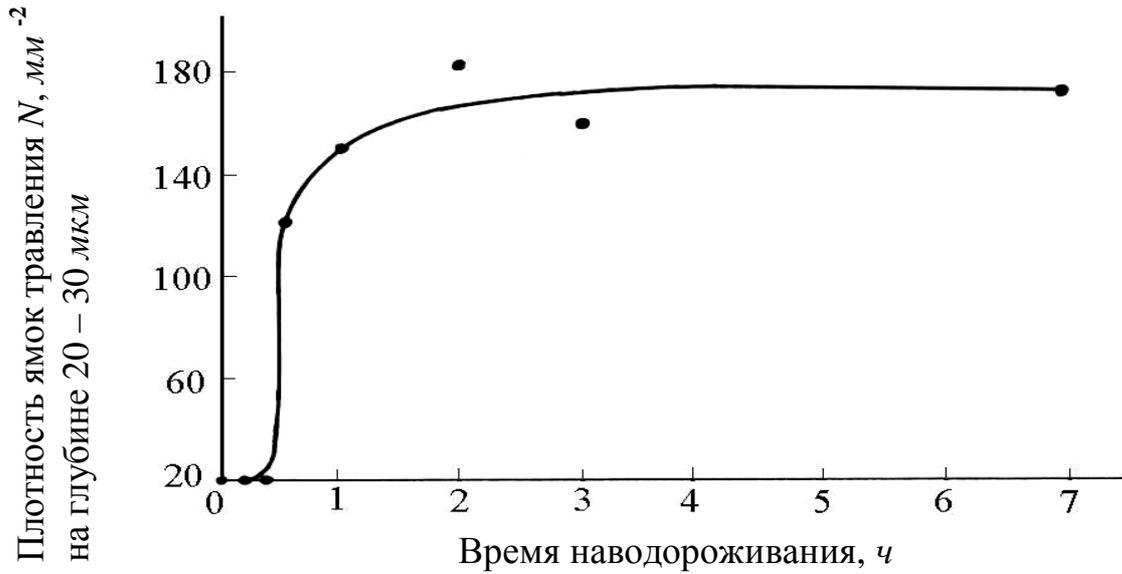


Рисунок 2.3 – Изменение плотности ямок травления (дислокаций) на глубине 20–30 мкм от поверхности при выдержке образцов в насыщенной сероводородом воде, подкисленной соляной кислотой до pH 0,6 [304]

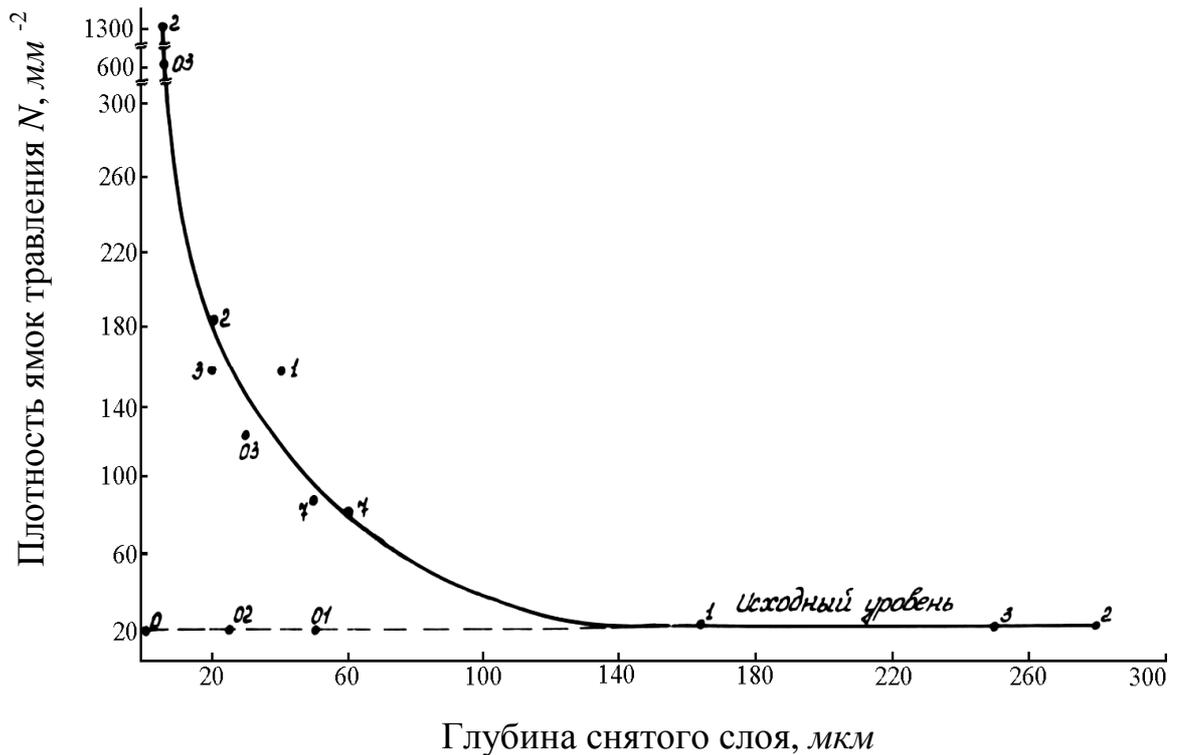


Рисунок 2.4 – Приповерхностное распределение плотности ямок травления (дислокаций) при выдержке образцов в кислом сероводородном электролите, pH 0,6. Цифры у точек указывают время наводороживания: 0 – без водорода, 01 – 10 мин, 02 – 20 мин, 03 – 30 мин, 1 – 1 ч, 2 – 2 ч, 3 – 3 ч, 7 – 7 ч [304]

Например, цилиндрические образцы диаметром 6 мм из стали 20 наводороживали 1 ч в насыщенном растворе сероводорода, содержащем 5% NaCl, 0,5 % уксусной кислоты при катодном токе $100 \text{ A}/\text{m}^2$. После наводороживания и механического удаления поверхностных слоев разной толщины определяли поперечное сужение ψ образцов (таблица 2.5). Из этих данных графической экстраполяцией получается, что наводороженный слой имеет глубину 1,25 мм.

Глубина проникновения водорода нелинейно зависит от диаметра образцов (рисунок 2.5). При этом толщина наводороженного слоя у образцов диаметром 1 мм равна 60 ± 15 мкм, у образцов диаметром 2 мм равна 200 ± 50 мкм, у образцов диаметром 6 мм – 750 ± 250 мкм (коэффициент надежности 0,95) и т.д.

Доверительный интервал значений глубины проникновения водорода отмечен на рисунке 2.5 пунктиром.

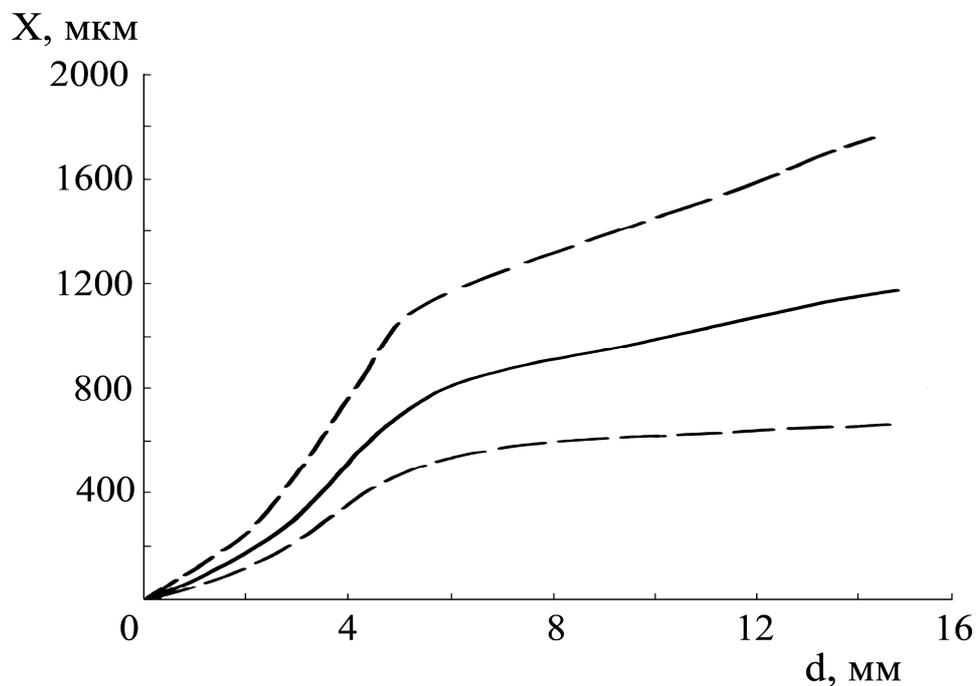


Рисунок 2.5 – Глубина проникновения водорода при электрохимическом насыщении стальных цилиндрических образцов разного диаметра [213,302]

Таблица 2.5 – Влияние наводороживания на пластичность стали

Снятый слой поверхностных слоев разной толщины, мм	Относительные потери пластичности $\Delta\psi/\psi$
После наводороживания	0,6
0,5	0,46
1,0	0,23
2,0	Нет

Таким образом, при электрохимическом насыщении цилиндрических образцов из стали установлен размерный эффект формирования диффузионной зоны в процессе сорбции водорода, описываемый кривой стационарного проникновения водорода в металл. Размерный эффект необходимо учитывать для оценки локальной концентрации водорода в приповерхностном слое, а также в зоне разрушения образцов.

2.3 Методики определения концентрации водорода в стали

2.3.1 Достоинства и недостатки существующих методов определения концентрации водорода в стали

В большинстве опубликованных работ по исследованию влияния водорода на свойства металлов не определяются концентрации диффузионно-подвижного (ДПВ) и остаточного (ОВ) водорода, а приведены результаты лишь усредненного, валового количества водорода в исследуемых образцах.

Различными методами (термодесорбция [239], аннигиляция позитронов [360], электролитическая экстракция [366] и другими [245]) изучали состояние водорода в железе и стали. Наблюдали 4 состояния:

экстрагируемый при комнатной температуре, 200 °С, 600 °С и остаточный водород, выделяемый после плавления металла. Остаточный водород – это газ, окклюдированный в молекулярном состоянии поверхностью различных микронесплошностей или застрявший в ловушках – коллекторах [23,239]. Водород, уходящий из твердого металла при комнатной температуре и нагреве при 200°С и 600°С, назвали диффузионно-подвижным (ДПВ). Водород, который экстрагируется из металла после плавления, – остаточным (ОВ) [102,239]. Водород, связанный ловушками, может не выделяться при комнатной температуре, но экстрагируется при нагревах, то есть при комнатной температуре его надо рассматривать остаточным, при повышенной температуре – диффузионно-подвижным. Поскольку в данной работе ВХ исследовалась при комнатной температуре, к ДПВ в дальнейшем будем относить водород, покидающий металл при комнатной температуре. Остаточный, связанный водород будем называть молизованным.

Из результатов работы [318 и др.] следует, что при нестационарной диффузии водород в металле находится в диффузионно-подвижном состоянии и при комнатной температуре может легко выделяться из металла. Направленный перенос водорода происходит с ускорением при нестационарной диффузии. С установлением стационарного режима диффузии водород переходит в связанное на ловушках состояние и для выделения его из металла требуется увеличить энергию активации диффузии, то есть подогреть металл. Такая точка зрения согласуется с результатами изучения термической устойчивости водорода в металле [239]. Таким образом, важно при комнатной температуре определить концентрацию термодинамически активного или диффузионно-подвижного и связанного ловушками (остаточного) водорода, причем в зоне инициирования разрушения. Однако известные в настоящее время методы определения концентрации водорода в металлах такие задачи не решают [4,28,98,101,256,257,267,289,292,328,333,369,374-376,381].

Современные методы определения ДПВ имеют принципиальные различия. Часть их рекомендует осуществлять сбор выделяющегося из металла водорода в эвдиометры путём барботирования пузырьков газа через запирающие жидкости, заполняющие эвдиометр, вытесняя соответствующий объём. Другая часть методов основана на сборе водорода в вакуумированное пространство определенного объёма. Причем для регистрации количества выделившегося водорода применяют либо ртуть, либо жидкостные манометры. Каждый метод имеет отличительные особенности, что сказывается на конечном результате определения ДПВ.

Наиболее распространены традиционные методы определения подвижного водорода при помощи различного рода жидкостей: глицерина, масел, спиртов, отвечающих определенным требованиям [254]. Независимо от типа запирающей жидкости во всех методиках принято считать весь собранный газ водородом. Однако эффективность той или иной запирающей жидкости должна определяться не только абсолютным объемом газа, но и эффективным содержанием водорода, поскольку кроме водорода в состав газа входят углеводороды, кислород, азот, углекислый газ – рисунок 2.6. В этой связи была опробована методика оценки эффективности запирающей жидкости, используемой для определения ДПВ [257]. Из рисунка 2.6 следует, что максимальной эффективностью обладает глицерин, наименьшей – парафиновое масло, дибутилфтолат [2].

Вакуумные методы также находят применение для определения ДПВ, и их можно разделить на две группы: методы с применением ртути и безртутные методы. В работе [118] сопоставлены результаты определения ДПВ по глицериновому методу, вакуумно-ртутному и безртутному методу. Эксперименты показали полную сходимость вакуумных методов, а глицериновый метод коррелирует с вакуумным посредством коэффициента пересчета, увеличивающегося с ростом количества измеряемых объемов ДПВ.

Остаточный водород (ОВ) определяют, как правило, экстракцией газа при нагреве, которая проводится с помощью следующих методов: вакуум нагрева, нагрева в среде инертного газа, вакуум плавления (высокотемпературного и низкотемпературного), плавления в среде инертного газа [323].

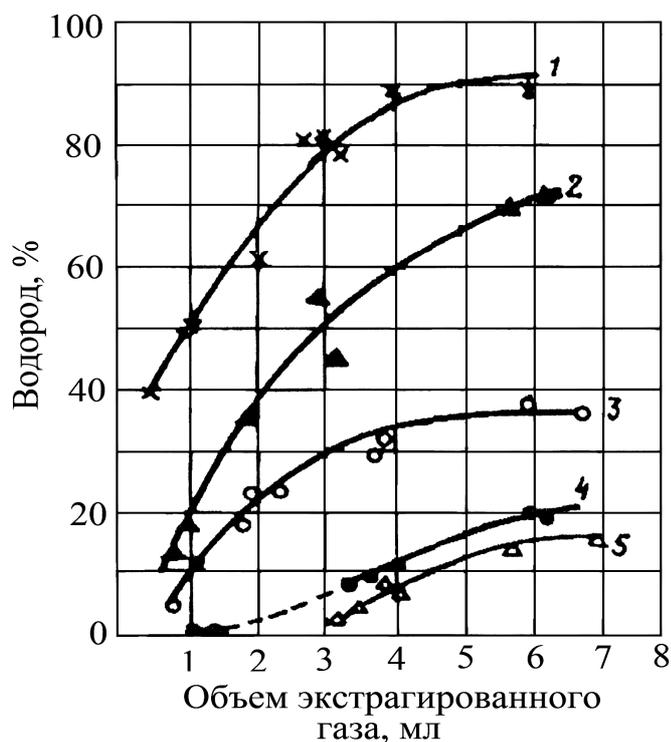


Рисунок 2.6 – Содержание диффузионно-подвижного водорода в объеме экстрагированного газа для различных запирающих жидкостей; 1 – глицерин, 2 – дистиллированная вода, 3 – этиловый спирт, 4 – дибутилфтолат, 5 – парафиновое масло [2,257]

Принцип нагрева в вакууме или в инертных газах основан на увеличении скорости диффузии водорода при высоких температурах. При вакуумном методе навеску металла нагревают в вакууме в твердом состоянии при температуре ниже температуры плавления. Водород экстрагируют вместе с другими газами. Метод плавления в среде инертного газа находит широкое применение. Металл плавится в потоке газа-носителя (аргон, гелий,

азот) в графитовом тигле при температуре 1800-3000 °С и взаимодействует с материалом тигля. Окислы и нитриды восстанавливаются углеродом. Анализ металла на содержание водорода методом высокотемпературной экстракции связан с рядом дополнительных трудностей: при вакуумной экстракции водорода из расплавов велики потери газа на возгонках. При анализе в инертном газе повышается поправка контрольного опыта, а газоанализаторы не всегда обладают достаточно низким пределом обнаружения.

В настоящее время разработаны и широко применяются приборы, удовлетворяющие требованиям точности анализа, удобные в эксплуатации в условиях промышленного производства. Например, в новых анализаторах серии RHEN американской фирмы LECO используется принцип плавления в среде инертного газа и хроматографический метод газового анализа. Приборы предназначены для измерения водорода в металлах и используют программу, работающую в системе Windows [144].

Для определения концентрации водорода при его локализации в области включений, вершине трещины, на границе и в теле зерна применяют различные способы расплавления металла в локальных областях (зондирование) с последующим анализом состава и количества выделившихся газов. Однако эти методы зондирования: оже – спектроскопия [240], ионный зонд с послойным анализом [288], лазерный масс-спектрометрический метод [178], лазерный зонд [7,78], электронно-лучевой зонд [115] не позволяют разделить водород на ДПВ и ОВ.

Сравнительный анализ методов определения общего содержания водорода в металле (ДПВ и ОВ) позволяет считать, что метод плавления в среде инертного газа с хроматографическим завершением, который применяется на установках, выпускаемых для промышленности, наиболее приемлем по скорости анализа и точности получаемых результатов. Вопрос в том, к какой массе металла относить экстрагированный водород.

2.3.2 Методики определения концентраций общего, диффузионно-подвижного и остаточного водорода

Предлагаемая нами методика [2,302,318] определения концентрации всего абсорбированного (общего), диффузионно-подвижного (ДПВ) и молизованного или остаточного (ОВ) водорода заключалась в следующем.

Для определения концентрации водорода использовали образцы размерами $2 \times 7,5 \times 25$ мм, подвергнутые механической и электрохимической полировке. Образцы промывали в техническом этиловом спирте, высушивали и взвешивали с точностью до 0,01 г.

Подготовленные образцы электролитически наводороживали, затем быстро извлекали из ячейки, промывали в струе воды и в техническом этиловом спирте, осушали и помещали в установку Itnac DO-01 фирмы Adamele (рисунок 2.7) для анализа водорода. Время от момента извлечения из ячейки до начала анализа водорода не превышало 20 секунд. Общая длительность анализа равнялась 5 - 8 минутам.

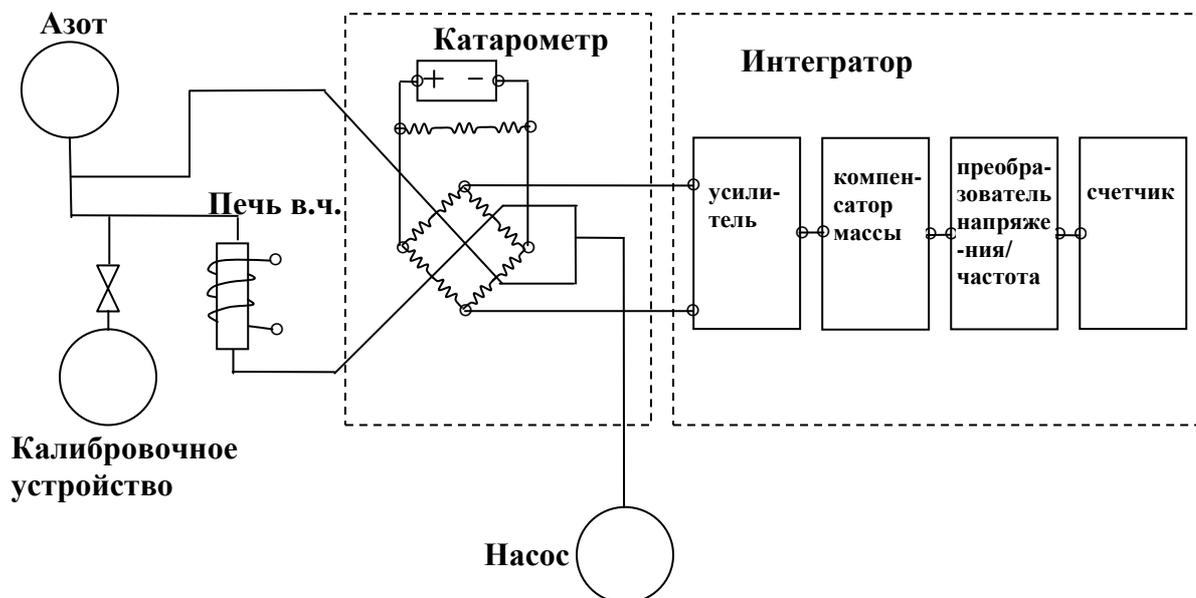


Рисунок 2.7 – Блок - схема анализатора водорода Itnac DO – 01 фирмы Adamele [2]

Проводилось два анализа: по определению общей концентрации всего абсорбированного водорода и по определению концентрации остаточного ОВ водорода в образцах методами вакуум-плавления и газовой хроматографии на установке Itrac DO-01.

С этой целью половину образцов-свидетелей после наводороживания сразу подвергали анализу для определения концентрации всего абсорбированного водорода. Вторую половину образцов-свидетелей после наводороживания подвергали дегазации с выделением ДПВ (выдерживались при комнатной температуре на воздухе) в течение двух часов, а затем на установке Itrac DO-01 определялась концентрация оставшегося молизованного водорода (ОВ).

Концентрацию ДПВ определяли как разность между концентрациями общего и ОВ водорода и качественно сопоставляли с результатами эвдиометрического анализа [302]. При статистической обработке результатов исходили из формальных представлений о кинетике фазовых превращений в твердых телах, используя экспоненциальное уравнение Аврами [112] и корреляционно-регрессионный линейный анализ с обработкой результатов в программе Microsoft Excel. В результате для каждой стали при разных режимах наводороживания строили три графика изменения концентрации водорода: для водорода общего абсорбированного, остаточного (молизованного) и диффузионно-подвижного.

2.4 Обоснование выбора характеристик разрушения и образцов. Методика изучения кинетики водородного охрупчивания сталей

Отсутствие общепринятых методик проведения механических испытаний при оценке склонности стали к ВХ свидетельствует о затруднениях при разработке единых нормативов [138,156,253,324]. Аномально высокая диффузионная подвижность водорода, значительный градиент приповерхностного распределения при наводороживании, активное

взаимодействие с дефектами структуры в процессе деформирования и неоднозначное влияние на прочность, а также ряд других особенностей поведения водорода в металле – все это затрудняет выработку единых подходов к проведению механических испытаний при оценке ВХ.

Наибольшее влияние водород оказывает на изменении пластичности гладких образцов и прочности образцов с надрезом. Изучали пластичность наводороженных гладких образцов разного диаметра и сопоставимые результаты получили в случае моделирования концентрации водорода поверхностной плотностью. При отнесении содержания водорода ко всей массе образцов разброс свойств увеличивался [182].

Еще Трояно [393,355] установил, что замедленное разрушение напряженной наводороженной стали зарождается в местах трехосных растягивающих напряжений, куда диффундирует водород. Процесс водородного разрушения определяет сочетание критической концентрации водорода и локальных, критических растягивающих напряжений. Локальные критические растягивающие напряжения рассматриваются как критерий замедленного (задержанного) хрупкого разрушения стали [138]. В то же время нет методов прямого определения критической концентрации водорода в металле; разработка концепции критической концентрации водорода, как отмечается в [156], – предмет особой теории.

Использование для изучения ВХ критериев механики разрушения (K_{Ic} для высокопрочных сталей или критического раскрытия δ_* трещины для пластичных сталей) представляют, несомненно, практическую ценность, однако в силу недостатков самих критериев механики разрушения (например, каким образом учитывать влияние структуры), они не позволяют разобраться в определении критической концентрации водорода [38,132,156, 183,287].

Влияние водорода на свойства стали исследовано в основном по изменению пластичности, числу перегибов и закручиваний образцов из

пластичных сталей и по временному сопротивлению разрушения σ_B для высокопрочных сталей. Большинство испытаний проводится путем растяжения, кручения или изгиба гладких цилиндрических или плоских образцов. При испытании гладких образцов из пластичных сталей изменяется напряженное состояние в процессе деформации [62,269]. По мнению [94], единого представления о влиянии водорода на несущую способность металла нет, в частности потому, что не разграничивается при испытаниях напряженное состояние.

Напряженное состояние образца или детали оказывает существенное влияние на процессы деформации и разрушения, следовательно, на механические свойства материала [2,26]. Наиболее важная характеристика напряженного состояния – жесткость, которая определяется отношением максимальных касательных к максимальным нормальным напряжениям – $\frac{\tau_{max}}{\sigma_{max}}$. Чем меньше этот показатель, т.е. чем больше доля нормальных напряжений, тем жестче напряженное состояние. Напряженное состояние цилиндрических и плоских образцов, особенно из пластичных сталей, меняются в процессе деформации [2,280]. У пластичных сталей сопротивление срезу меньше сопротивления отрыву, поэтому разрушение при растяжении цилиндрических образцов пластичных сталей начинается от касательных напряжений на поверхности, но при возникновении шейки, ответственной за разрушение становится центральной часть образца, где концентрируются максимальные нормальные напряжения [2,280,281]. Это не позволяет при анализе разграничить, какое влияние оказывает водород на два основных типа макроразрушения: разрушения от растягивающих нормальных напряжений путем отрыва или разрушения от касательных напряжений путем сдвига [281].

Развитые представления о сопротивлении отрыву S как о сопротивлении хрупкому разрушению в точке вязко-хрупкого перехода, а также распространение области хрупкого разрушения и на пластичные

металлы, позволили автору [269] развить теорию напряженного состояния в образцах с кольцевыми надрезами. Испытание растяжением цилиндрических образцов с кольцевым надрезом – наиболее жесткий способ нагружения, при котором максимальные касательные напряжения много меньше максимальных нормальных $\tau_{max} \ll \sigma_{max}$, что создает значительные упругие удлинения при малых касательных напряжениях и позволяет пластичные стали разрушить путем отрыва [2,269].

На рисунке 2.8 представлены эпюры распределения главных напряжений по надрезанному сечению при растяжении цилиндрического образца с глубоким кольцевым надрезом на стадиях упругой (а), упругопластической деформации (б) по оценке Ужика Г.В. [269,280], и соответственно, упругопластической деформации (в) по уточненному решению Лихачева Ю.И. [60,124].

Сопротивление отрыву по методике [269] определяется по максимальному главному напряжению в сечении надреза в момент разрыва образца. В случае же предельно глубокого и предельно мелкого поверхностных надрезов цилиндрического образца напряженное состояние приближается к линейному. Вблизи мелкого надреза на цилиндрическом образце, как и на плоских образцах с глубокими и мелкими надрезами, создается плоское напряженное состояние. Такое напряженное состояние не позволяет определить сопротивление отрыву [269].

Позже Копельман Л. А. уточнил определение сопротивления отрыву, указав что, под сопротивлением отрыву следует понимать не всякое значение хрупкой прочности, а самое низкое напряжение разрушения при температуре хрупко-вязкого перехода [105]. Лихачев Ю.И. [60,124] на базе теории больших пластических деформаций уточнил расчет [269] и экспериментально на пластичных сталях показал, что максимальных значений растягивающие напряжения при плоской деформации образцов с кольцевым надрезом достигают не на границе упругой и пластической зон r_m , а внутри пластической зоны на расстоянии r_{max} (рисунок 2.8 в). Об

аналогичных результатах, полученных методом конечных элементов, сообщил Нотт [147]. Эффективная глубина распространения деформации составляет $1,2\rho$.

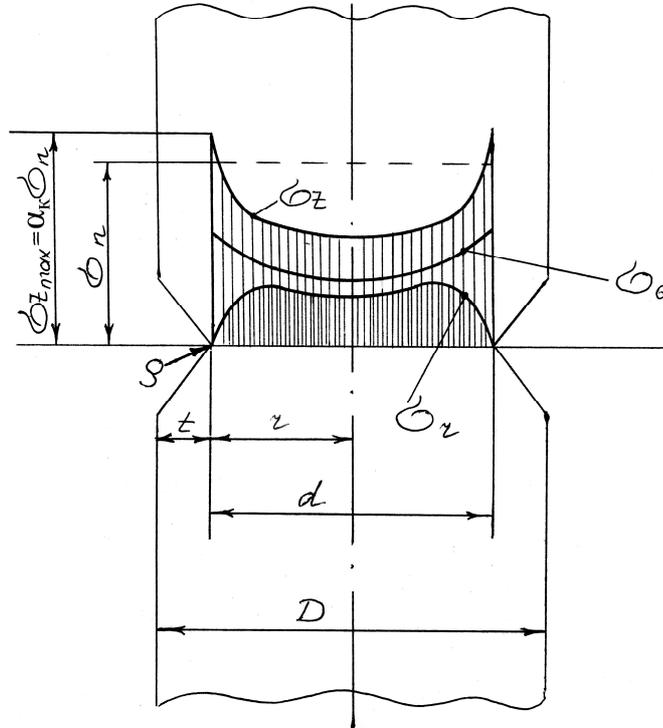


Рисунок 2.8 а – Эпюры распределения напряжений при растяжении цилиндрического образца с глубоким кольцевым надрезом в условиях плоской упругой деформации [269]: σ_n , σ_z , σ_θ , σ_r – номинальное напряжение в сечении нетто, максимальные осевые, окружные и радиальные напряжения соответственно; α_k – коэффициент концентрации; ρ – радиус надреза; d , r – диаметр и радиус сечения нетто соответственно; t – глубина выточки; D – диаметр сечения брутто [2,304]

Оригинальные исследования по физической природе хрупкого разрушения металлов, основанные на идее *микроскола*, были выполнены Ю.Я. Мешковым [132-134] в 90-е годы. Он показал, что критическая стадия разрушения металлов реализуется еще на стадии зарождения субмикротрещины дислокационного или структурного происхождения, в отличие от мнения, что критическая стадия в разрушении наступает при

слиянии микротрещин в макротрещину, переходящую затем в лавинный рост. Возникло представление о механизме микроскола как фундаментальном физическом явлении, развивающемся на начальных микроскопических стадиях разрушения кристаллической решетки путем чистого разрыва межатомных связей, и лежащем в основе инициирования процесса хрупкого разрушения железа и стали.

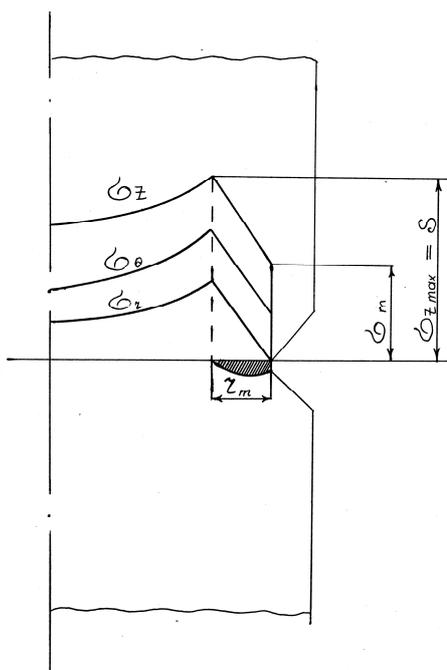


Рисунок 2.8 б – Эпюры распределения напряжений при растяжении цилиндрического образца с кольцевой выточкой в условиях плоской упругопластической деформации [280]: σ_m – предел текучести; r_m – размер пластической зоны перед вершиной надреза [2,304]

Согласно модели микроскола раскрытие зародышевой субмикротрещины и её подрастание до критического значения обеспечивается эффективными касательными напряжениями, а микроскол происходит под действием максимальных нормальных напряжений. Авторы показали [132-134], что сопротивление микросколу $S_{mкс}$ является физически интерпретированным сопротивлением отрыву S по Ужику-Копельману и ввели новую характеристику материала – сопротивление стали хрупкому

разрушению как напряжение микроскола $S_{\text{мкс}}$ на пределе текучести, от которой зависит конструкционная прочность работы изделий.

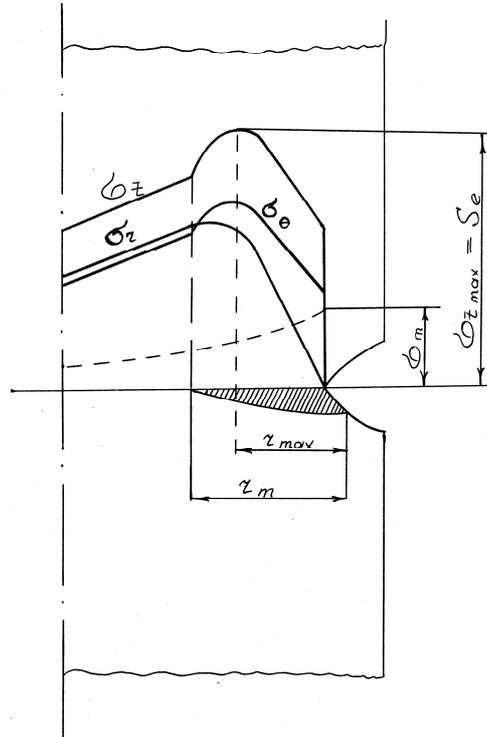


Рисунок 2.8 в – Эпюры распределения напряжений при растяжении цилиндрического образца с кольцевой выточкой в условиях плоской упругопластической деформации по уточненному решению [60,124] Ю.И. Лихачева [304]

Ясный физический смысл, структурная обусловленность, четкая связь с пластической деформацией и разрушением, а также разнообразие методик, позволяют сопротивление отрыву (микросколу) S выбрать как основную характеристику хрупкого разрушения при экспериментальном исследовании повреждаемости стали водородом. Из известных методик определения S для изучения ВХ привлекает внимание испытание цилиндрических образцов с кольцевым надрезом определенной геометрии [105,132,269]. Преимущество состоит в следующем: возможность определения S в интервале комнатных температур – интервал наибольшей чувствительности стали к ВХ;

трехосность напряженного состояния в надрезе и градиент максимальных растягивающих напряжений по сечению надреза совпадает с областью приповерхностного распределения водорода, что дает возможность сопоставить сопротивление отрыву и локальную концентрацию водорода в зоне микроскола; разрушение на ранней стадии локальной текучести (в упругопластической области) позволяет изучить влияние исходного структурного состояния сплава на склонность к ВХ.

Чтобы реализовать разрушение отрывом при растяжении цилиндрических образцов из нормализованной стали 45 с глубоким и острым надрезом, необходимо сочетание параметров: внешний диаметр образца $D = 15$ мм, диаметр образца в надрезе $d = 6 - 9$ мм, острота надреза $\rho = 0,1 - 1$ мм, $\alpha_K = 2 - 4$ – коэффициент концентрации напряжений [269]. При данных параметрах образцы вплоть до разрушения находятся в упругопластическом состоянии, а в изломе видны две зоны: периферийная зона пластической деформации и хрупкий отрыв в центральной области (рисунок 2.9 а).

В случае испытания образцов других сечений учитываются следующие условия геометрического подобия и подобия напряженного состояния [269]:

$$\frac{d_1}{\rho_1} = \frac{d_2}{\rho_2}; \quad \frac{d_1^2}{D_1^2} = \frac{d_2^2}{D_2^2}, \quad (2.4)$$

где D_1, d_1 и ρ_1 – диаметры и радиус кривизны в вершине надреза образца больших абсолютных размеров;

D_2, d_2, ρ_2 – то же для образца меньших размеров.

Считается, что физического подобия при электрохимическом наводороживании невозможно достичь из-за послойности насыщения.

Для изучения ВХ с оценкой сопротивления отрыву (микросколу) на образцах с кольцевой выточкой важно экспериментально установить толщину периферийной зоны пластической деформации и подтвердить на пластичной стали хрупкое разрушение центра образца. Исследования

отожженной стали марок сталь 20 и сталь 45 при растяжении образцов с надрезом для определения сопротивления отрыву (микросколу) S подтвердили зарождение трещин вблизи надреза [269] – рисунок 2.9 б. Аналогичные образцы использовал Трояно при изучении замедленного разрушения наводороженной высокопрочной стали AISI 4340 и подтвердил зарождение трещин и сегрегацию водорода вблизи надреза [355] – рисунок 2.9 в.

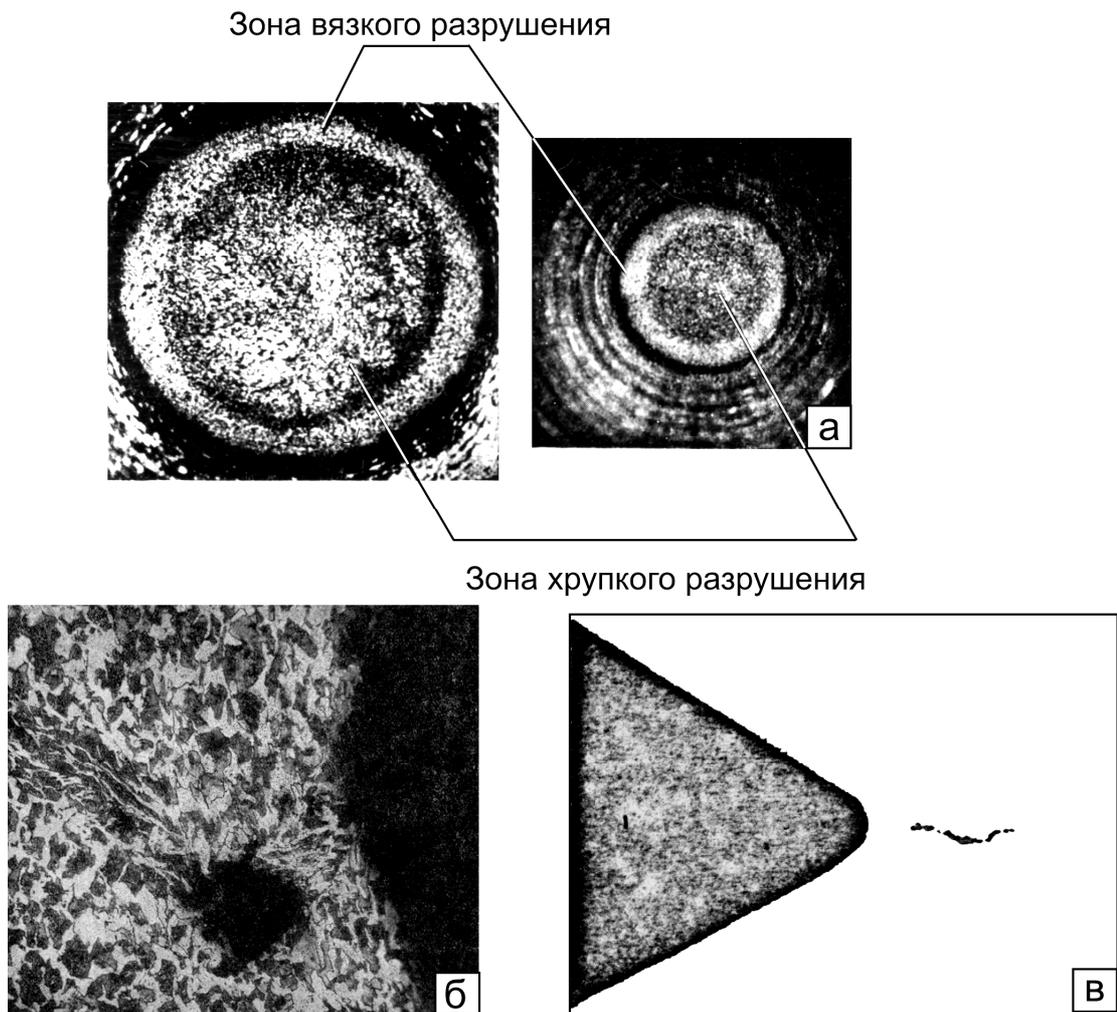


Рисунок 2.9 – Вид поверхности разрушения (а) и зарождение микротрещин вблизи надреза при испытании образцов с глубокой кольцевой выточкой из отожженной стали 45 на сопротивление отрыву (б) $\times 400$ [269]; (в) – трещина, наблюдаемая на продольном разрезе наводороженного образца с острой кольцевой выточкой после статического нагружения в течение 12 ч ($\times 100$). Высокопрочная сталь AISI 4340 [355].

Нами также показано [304], что наиболее чувствительными к водородной хрупкости являются испытания в условиях разрушения отрывом по Ужику-Мешкову. На рисунке 2.10 представлен вид поверхностей изломов таких образцов, испытанных на сопротивление отрыву в исходном состоянии и после наводороживания.

Из рисунка 2.10 видно, что наводороживание резко уменьшает в изломе периферийную зону пластической деформации и расширяет центральную область хрупкого отрыва на все сечение.

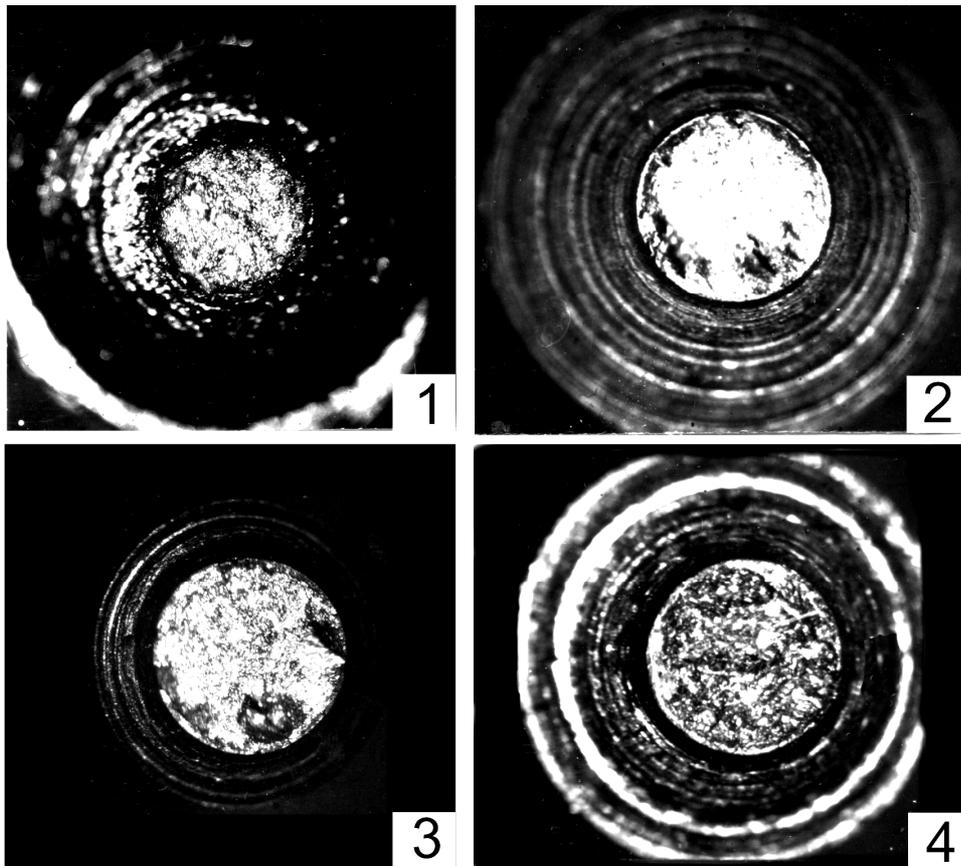


Рисунок 2.10 – Поверхности разрушения цилиндрических образцов с надрезом из стали 18ХГМФ, испытанных на отрыв: до (1) и после (2 - 4) наводороживания ($\times 10$). Время наводороживания (2) - 3 ч; (3) - 4,5 ч; (4) - 25 ч. Среда – насыщенная сероводородом вода с добавлением соляной кислоты до pH 0,6. [2,304]

Таким образом, область приповерхностного распределения водорода вблизи надреза можно считать локальной областью реализации микроскола при испытании на сопротивление отрыву S .

На стали 20 (нормализация) нами изучено [304] влияние радиуса надреза ρ и диаметра d сечения образцов на сопротивление отрыву S (рисунок 2.11, 2.12).

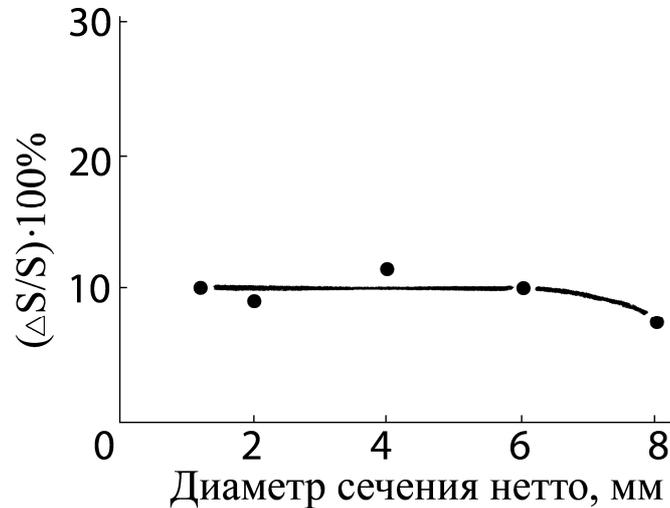


Рисунок 2.11 – Влияние диаметра сечения нетто образца с кольцевой выточкой на уменьшение сопротивления отрыву $\Delta S/S$ наводороженной стали 20 [304]

Соблюдали условия подобия. Точки на графиках – средние данные по 3 - 4 образцам. Наводороживание проводили 3 ч в сероводородсодержащей водной среде с добавлением соляной кислоты до pH 0,6.

Как видно из рисунка 2.11 степень водородной повреждаемости $(\Delta S/S \cdot 100\%)$ остается одинаковой для образцов диаметром 2 - 6 мм в сечении нетто. При этом радиус основания надреза ρ для образцов диаметром 2 - 3 мм в наименьшем сечении d должен быть равным 0,1 - 0,3 мм (рисунок 2.12). Сопоставляя данные рисунка 2.11 с результатами по размерному эффекту проникновения водорода в цилиндрические образцы (рисунок 2.5), можно прийти к заключению, что для образцов диаметром 2 - 6 мм в сечении нетто *соблюдается условие физического подобия свойств металла при электрохимическом наводороживании.*

На основании проведенного выше анализа, для проведения испытаний на сопротивления отрыву S были выбраны цилиндрические образцы диаметром $D = 5$ мм с глубоким (1,5 мм), острым ($\rho = 0,25$ мм) кольцевым надрезом – рисунок 2.13. Коэффициент концентрации напряжений составлял $\alpha_k = 2,2$. Жесткость напряженного состояния $\approx 0,33$.

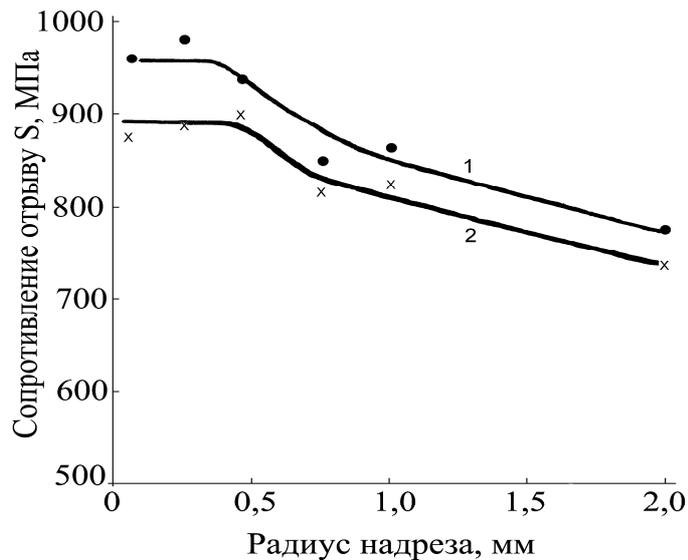


Рисунок 2.12 – Влияние остроты надреза на сопротивление отрыву исходной (1) и наводороженной (2) стали 20 [304]

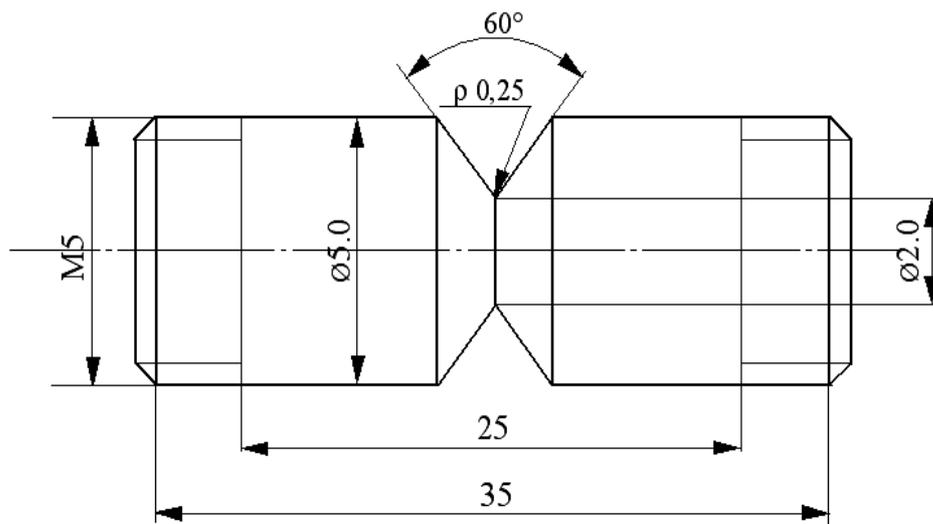


Рисунок 2.13 – Чертеж образца, применяемого при испытании сталей на ВХ в сероводородсодержащих средах [2,304]

Учитывая эти результаты и малое сечение надрезанного образца, в наших исследованиях оценка сопротивления отрыву (микросколу) проводилась по разрушающему осевому напряжению σ_p , среднему по сечению надреза ($\sigma_p \approx S$).

Кинетику влияния водорода на сопротивления сталей отрыву и сдвигу (срезу) изучали следующим образом. Образцы без нагрузки наводороживали в сероводородсодержащих водных средах. После различной продолжительности выдержки образцы извлекали из растворов, высушивали фильтровальной бумагой и потоком теплого воздуха и тут же испытывали на растяжение со скоростью нагружения 30 мм в минуту на разрывной машине FM-500 или на кручение на машине KM-501. Записывали диаграммы нагружения. Время от момента извлечения образцов из раствора до испытания нагружением контролировали ($\approx 1,5$ мин). В другой серии опытов образцы испытывали, не извлекая из растворов.

Влияние водорода на сопротивление касательным напряжениям изучали на трубчатых цилиндрических образцах с наружным диаметром 5 мм, толщиной стенки 1 мм, длина рабочей части ℓ равнялась 25 мм. При кручении трубчатого образца $\tau_{max} \approx \sigma_{max}$ [280,281]. Разрушение всегда будет происходить от касательных напряжений, поскольку сопротивление срезу t_k

меньше сопротивления отрыву S ($t_k < S$). Отношение $\frac{S}{t_k}$ и абсолютные

значения S и t_k характеризуют несущую способность материала, которую

удобно представить функцией: $P_{разр.} = f\left(S, \frac{S}{t_k}\right)$ или $P_{разр.} = f\left(t_k, \frac{S}{t_k}\right)$, где

$P_{разр.}$ – разрушающая нагрузка [269]. При кручении снимали диаграммы

деформации и обрабатывали в координатах касательное напряжение τ –

относительный сдвиг g :

$$g = \frac{\varphi \cdot D \cdot 100\%}{2\ell} \quad (2.5)$$

где φ – абсолютный угол сдвига;

D – наружный диаметр образца;

ℓ – база образца.

По полученным диаграммам определяли касательный предел текучести $\tau_{0,3}$ (сопротивление сдвигу), а по максимальному напряжению – сопротивление срезу t_k [77].

2.5 Исследование физико-механических свойств металла in situ при непрерывной диффузии водорода через мембраны

2.5.1 Рентгеноструктурный анализ

Для исследований влияния водорода на тонкую структуру железа и его сплавов характерен статический подход: тонкая структура изучается после насыщения феррита водородом, а не в процессе диффузии, т.е. фиксируются остаточные эффекты [39,273]. По кинетике изменения тонкой структуры металла в процессе диффузии водорода известна только работа [337], в которой авторы применили режим катодного насыщения мембран водородом высокой фугитивности (порядка 10^{12} атм) в течение длительного (от 1 до 30 ч) времени, что заведомо гарантировало генерацию дислокаций и водородный наклеп металла. Нами впервые был использован метод рентгеновской дифракции при изучении кинетики тонкой структуры α – фазы in situ, непосредственно в процессе наводороживания [188].

Использовались тонкие мембраны толщиной $\delta = 0,5$ мм для одностороннего наводороживания. Предварительно входную поверхность мембраны обрабатывали механически, а выходную – шлифовали и электрополировали в фосфорно-хромовом электролите. В качестве среды, источника водорода, применялась насыщенная сероводородсодержащая вода с добавлением 5% соляной кислоты (рН 0,6) без наложения внешней катодной поляризации. При этом период нестационарной диффузии равнялся

2,5 - 3 ч, а концентрация водорода в стали 20 возрастала до $8 \text{ см}^3/100 \text{ грамм}$ металла. Среда моделировала рН в скважинах сероводородсодержащего газа после солянокислотной обработки скважин.

Оригинальность методики заключалась в том, что съемка положения и уширения дифракционных линий осуществлялась *in situ*, непосредственно в процессе наводороживания мембраны. Для этого использовалась электрохимическая ячейка из фторопласта с электролитом, в которую закреплялась мембрана таким образом, что одна сторона мембраны (входная) соприкасалась с электролитом, т. е. подвергалась электролитическому наводороживанию, а на выходной (диффузионной) стороне мембраны определяли положение и уширение дифракционных линий. Ячейку с электролитом и мембраной крепили на гониометре рентгеновского дифрактометра ДРОН УМ-1, сопряжённого с микропроцессором. При этом в процессе съёмок электрохимическая ячейка вращалась. Съёмку дифракционных линий (110), (211), (220) проводили в железном K_α и хромовом K_α излучении с интервалом 1 ч в течение 6 - 7 ч наводороживания. Съёмку вели по схеме Брэгга – Брентано, на каждую точку приходилось 3-5 измерений. Доверительный интервал определяли с точностью до $3\sigma = 2 \cdot 10^{-4} \text{ \AA}$.

Физическое уширение β и интегральные интенсивности J дифракционных максимумов определяли методом гармонического анализа профиля рентгеновской линии, период элементарной ячейки – методом графической экстраполяции.

2.5.2 Метод кинетической микротвердости

При экспериментальном исследовании влияния диффузионного водорода на сопротивление железа и стали упругопластической деформации *in situ* использован метод кинетической микротвердости [31]. Данный метод

основан на непрерывном вдавливании индентора с автоматической записью диаграмм вдавливания в координатах нагрузки P - глубина вдавливания h .

Использовались также металлические мембраны в ячейках с электролитом, как и в приведенном в 2.5.1 методе. Микротвердость измеряли на обратной (диффузионной) стороне мембран. Диаграммы вдавливания снимались через интервалы времени τ , равные 1; 3,5 и 5 часам наводороживания, что позволило исследовать участки нестационарной и стационарной диффузии водорода. Для каждого значения времени наводороживания снимали по три диаграммы. Время, в течение которого мембраны извлекались из ячейки, до начала испытания вдавливанием не превышало 1 мин. Каждое испытание вдавливанием продолжалось 1,5 минут. По диаграммам вдавливания определяли изменение микротвердости железа и стали, в зависимости от глубины вдавливания h и времени наводороживания τ .

Методом ступенчатого регрессионного анализа провели обработку результатов и получили уравнения расчетно-эмпирических линий регрессии $H = f(h, \tau)$ в виде степенных зависимостей Тейлора. В окончательном виде для каждого материала получены расчетно-эмпирические уравнения относительного изменения микротвердости $\Delta H/H$ по глубине h от времени наводороживания τ .

Метод кинетической микротвердости, как и рентгеновский, является методом изучения поверхностных слоев.

2.6 Структурные исследования

Для проведения структурных исследований использовали метод сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии и методы оптической микроскопии.

Электронные микроструктуры исходных и после наводороживания образцов изучали по угольным репликам на электронных микроскопах АКА -

100 и УИМ - 200 фирмы Тесла, а дислокационную структуру феррита – просвечиванием фольг, используя электронный микроскоп ЭМВ - 100 Л. Фольгу готовили следующим образом. Из образцов алмазным диском вырезали тонкие пластины, которые в открытом пинцете электрополировкой утоняли до образования тонкого участка с отверстием. Из краев этого участка скальпелем вырезались образцы, пригодные для электронно-микроскопического анализа. Для электрохимического утонения фольг использовали реактив Мориса с увеличенным до 12% количеством воды.

Изломы и рельеф микропластической деформации поверхности вблизи кромки излома образцов, подвергнутых в одном случае кручению, в другом – изгибу, исследовали до наводороживания, а также на трех стадиях водородного охрупчивания. Поверхности образцов после испытания их на кинетику изменения сопротивления отрыву или сдвигу и насыщения водородом изучались на микроскопе МБС - 2, растровом электронном микроскопе РЭМ - 100У, сканирующем электронном микроскопе JSM - 50А и Swikscan - 100. Электронные фрактограммы приведены для центральной части изломов цилиндрических образцов с надрезом.

Исследовались также мембраны после 7 ч наводороживания, которые впоследствии несколько суток выдерживали при комнатной температуре с целью удаления диффузионно-подвижного водорода. После вылеживания мембраны разрушали изгибом и исследовали изломы.

На микроскопе МИМ-8 исследовали микроструктуру с поперечных шлифов при увеличениях от $\times 200$ до $\times 1000$. Шлифы полировали на синтетической алмазной пасте АСМ – 10/7, АСМ – 5/3, АСМ – 2/1 с окончательной доводкой на водной эмульсии трехокиси хрома. Структуру выявляли травлением 4% раствором азотной кислоты в этиловом спирте.

Хемомеханический эффект выхода дислокаций на поверхность металла до и после наводороживания в сероводородсодержащих средах оценивали подсчетом ямок травления образцов в реактиве Мориса: хромовый ангидрит 176 г/л, ледяная уксусная кислота – 95%, вода – 4,9%. Образцы размерами

10×10×4 мм перед наводороживанием шлифовали, полировали с электролитическим снятием наклепанного слоя. Электрополировка проводилась при температуре 16° С при напряжении 10 В и плотности тока 10 – 30 А/дм² в течение от 10 до 32 мин.

2.7 Структурно-механические, коррозионно-механические, электрохимические и другие методы исследования и испытания материалов

Структурно-механические испытания проводили по методике [281]. Сущность ее сводится к тому, что в поле зрения металлографического микроскопа производят последовательный изгиб образца. При этом на полированной поверхности наблюдают характер развития микропластической деформации. Плоские образцы размерами (55×5×2) мм механически полировали по плоскости изгиба, выдерживали различное время в среде, затем в течение 2-5 минут полировали вторично, после чего деформировали на угол пригиба 120° вне среды или непосредственно в среде. На полированной поверхности пластин изучали микрорельеф пластической деформации и характер разрушения наводороженных и исходных образцов.

Длительные, на базе 720 часов, испытания на сульфидно-коррозионное растрескивание (СКР) гладких цилиндрических образцов диаметром 6 мм проводились по методике NACE [372]. Образцы помещали в ячейки с сероводородсодержащей средой (насыщенная сероводородом дистиллированная вода с 5% хлористого натрия и 0,5% уксусной кислоты) которые термостатировали при 23° С ± 2С ° и ежедневно продували сероводородом. Нагружение фиксировали образцовыми динамометрами системы Токаря. По кривым длительной прочности при СКР определяли пороговое напряжение σ^* - напряжение, при котором на базе испытаний в течение 720 часов образцы не разрушались.

Сопротивление стали внутреннему водородному растрескиванию (ВВР) и образованию поверхностных вспучиваний (водородный блистеринг) оценивали по методике NACE [372].

Общую коррозию изучали гравиметрическим методом по ГОСТ 173332-71. Балл коррозии оценивали по ГОСТ 113819-68.

В работе определялись относительные потери микропластичности при наводороживании. Микропластическая деформация измерялась на поверхности плоских образцов размерами (1×15×100) мм. Рабочая поверхность образцов полировалась на резиновом круге. С помощью ПМТ-3 на поверхность наносилась сетка параллельных рисок с базой $\ell_0 = 0,1$ мм перпендикулярно оси образца. Исходная партия образцов деформировалась до разрушения на воздухе, другая - после катодного наводороживания по режиму: $i_k = 10$ мА/см², $t = 10$ мин, среда - кислая сероводородсодержащая вода рН 0,6. Вблизи кромки разрыва при увеличении ×70 измеряли микродеформацию поверхности ε исходных и ε_H наводороженных образцов:

$\varepsilon = \ln \frac{\ell}{\ell_0}$ и $\varepsilon_H = \ln \frac{\ell_H}{\ell_0}$, где ℓ и ℓ_H – расстояние между рисками разрушенных исходных и наводороженных образцов соответственно. На точку набиралось пять измерений.

Емкость двойного электрического слоя (ДЭС) определяли в сероводородной и сернокислой средах компенсационным методом с помощью моста переменного тока Р571 по методике [107]. В качестве вспомогательных были использовали каломельный и электрод из платиновой черни. Частота тока равнялась 1000 Гц. После полировки поверхности образцов тщательно обезжиривались спиртом и эфиром. Обезжиренный образец использовался для подготовки рабочего электрода с площадью 1 мм² путем изоляции остальной поверхности. На поверхность (1 мм²) наносилась вновь капля эфира, и образец погружался в рабочий раствор, который подогревался до 40 - 45⁰С для удаления воздуха и паров эфира из пор. После охлаждения до комнатной температуры проводилось определение емкости

ДЭС при изменении поляризации. Каждое значение емкости ДЭС усреднялось по трем измерениям. Сравнение марок сталей по значениям емкости ДЭС проводилось при потенциале 0,7 – 0,8 В, поскольку первый минимум емкости, наблюдаемый при потенциале 0,4 В, совпадает со значением собственного стандартного потенциала стали в 0,1 N растворе серной кислоты.

При определении скорости развития зародившейся коррозионной трещины и определении коррозионной трещиностойкости металлов и сплавов применялась методика [33], основанная на принципах линейной механики разрушения. Данная методика используется преимущественно при испытаниях высокопрочных сталей и сварных соединений на стойкость против коррозионного растрескивания, поскольку только для этих материалов реализуется плоскодеформированное состояние у вершины трещины. Суть данной методики заключается в испытании образцов с предварительно созданными искусственными трещинами в рабочей среде и построении кинетической диаграммы разрушения $K_I - v$. Здесь K_I – коэффициент интенсивности напряжений в вершине трещины по типу раскрытия трещин отрывом; v – скорость распространения трещины. По кинетической диаграмме разрушения $K_I - v$ определяется критический коэффициент интенсивности напряжений K_{IC} при нестабильном (хрупком) распространении трещины. Испытания образцов высокопрочной стали 30ХМА проводили в насыщенной сероводородсодержащей среде с подкислением соляной кислотой до pH 0,6. Плоские образцы с предварительно нанесенной боковой усталостной трещиной подвергали одновременному воздействию коррозионной среды и растягивающих напряжений. Для создания боковых усталостных трещин в образцах использовалась универсальная гидропульсационная машина одностороннего действия. Размер боковой трещины измеряли под микроскопом. Тип, форма и размеры образцов для испытаний выбирали и рассчитывали по приложению 3 ГОСТа 9.903 – 81.

ГЛАВА III. ЗАКОНОМЕРНОСТИ КИНЕТИКИ РАЗВИТИЯ ПОВРЕЖДАЕМОСТИ И ЭВОЛЮЦИИ СТРУКТУРНЫХ ИЗМЕНЕНИЙ СТАЛИ В СВЯЗИ С ПРЕВРАЩЕНИЯМИ ВОДОРОДА

3.1 Стадийность развития повреждаемости стали и превращений водорода при электролитическом наводороживании

Изучая явление ВХ, необходимо учитывать разнообразие и комплексность действия водорода. Прежде всего, обоснованно подходить к методикам экспериментальных исследований [324]. Ярким примером методической путаницы являются противоречивые опытные данные о влиянии водорода на упрочнение и разупрочнение металла [243,345]. В ряде работ, например [51,322,339,392], было установлено, что водород затрудняет пластическую деформацию и повышает предел текучести железа и стали, т. е. ВХ связана с торможением процессов пластического течения материалов – локальным упрочнением. Предполагалось, что водород взаимодействует с полем напряжений вокруг дислокации, формируя атмосферу Коттрелла. Привязанная к дислокации водородная атмосфера оказывает тормозящее действие на движущуюся дислокацию и затрудняет ее движение. Снижение подвижности дислокаций и изменение характера скольжения влияет на характер разрушения сплава в конструкции, затрудняя деформацию у вершины трещины. Снижение степени деформации обеспечивает большую остроту трещины и, следовательно, рост ее при более низком приложенном напряжении [345,392].

В других публикациях приводятся экспериментальные данные, которые свидетельствуют об упругопластическом разупрочнении железа и стали водородом, облегчении пластической деформации, например [341,357]. Объяснение причин уменьшения сопротивления разрушению под влиянием

водорода рассматривали с позиций интенсификации движения дислокаций, т.е. разупрочнения в процессе пластического течения. При этом хрупкое разрушение стали под влиянием водорода связывали с чрезвычайно высокой локализованной микропластичностью. Облегчение пластического течения металла при взаимодействии с водородом объяснялось также уменьшением сил межатомной связи (адсорбционно-декогезионный эффект). В работах [106,283,367,368] показана возможность, как упрочнения, так и разупрочнения железа и стали водородом. Экспериментальные результаты влияния водорода на модуль упругости железа также неоднозначны, например [52,131,353,362].

Таким образом, теория влияния водорода на упрочнение и разупрочнение сплавов железа свелась к достаточно тривиальной дислокационной парадигме: взаимодействие водорода с дислокациями согласно одним подходам ограничивает движение дислокаций и способствует деградации пластических свойств металла, согласно другим, наоборот, способствует движению дислокаций и приводит к снижению напряжения течения. Оба этих подхода не делают различий в поведении системы металл-водород: является ли она термодинамически открытой (непосредственно в процессе насыщения железа и стали водородом), или находится в состоянии относительного термодинамического равновесия (замкнутая система).

Однако уже достаточно давно было обращено внимание на то, что высокая диффузионная подвижность атомов водорода в металлах приводит к тому, что введение водорода с самых начальных моментов этого процесса сопровождается достаточно заметным откликом металла на это воздействие. Как отмечается в [93,102,242,388] максимально ВХ проявляется при внедрении первых порций активного диффузионно-подвижного водорода (ДПВ). Долгие годы в этой области знаний господствовал стереотип исследования свойств систем металл-водород, при котором оказались разделены во времени процессы активного насыщения водородом металла и

изучение влияния такого воздействия на свойства сплава [246]. Практически в термодинамически равновесных условиях изучалось последствие введения водорода в металлы. Структура и свойства сталей изучались после насыщения водородом, фиксировались остаточные эффекты, а нестационарные процессы диффузии не рассматривались. Имелись единичные экспериментальные работы, в которых развитие ВХ стали, эффекты упрочнения – разупрочнения, связывали с кинетикой и динамикой водорода в металлах, например [357,388]. В работе [357] было установлено, что максимальное снижение сопротивления хрупкому разрушению происходит, когда скорость диффузионного потока водорода из железа и стали наибольшая.

На сегодняшний день сформировалось научное направление, представляющее собой сочетание двух взаимосвязанных аспектов в общей проблематике взаимодействия водорода с кристаллическими и аморфными металлами и сплавами: исследование поведения металлов и сплавов как непосредственно при насыщении водородом (термодинамически открытые системы металл – водород), так и в процессе перехода к термодинамически более стабильному состоянию. Последнее предполагает изучение структуры и свойств металлов и сплавов в течение достаточно длительного времени после их насыщения водородом, а также исследование поведения таких сплавов при термоциклировании и после него [246].

Ниже будут рассмотрены некоторые закономерности кинетики развития ВХ стали (процессы упрочнения и разупрочнения) в связи с кинетикой превращений абсорбированного водорода из диффузионно-подвижного в молизованное состояние в процессе наводороживания.

3.1.1 Трехстадийная кинетика превращений водорода

Противоречивость литературных данных о влиянии водорода на процессы упрочнения и разупрочнения металлов и сплавов стимулировала

кинетические исследования ВХ. В частности, в работах [191,233] и др. исследована кинетика развития ВХ стали в сероводородсодержащих электролитах. Механические испытания выполнены в условиях реализации сопротивления отрыву и чистому сдвигу. Кинетика ВХ сопоставлена с кинетикой наводороживания. Исследовано влияние скорости деформирования, температуры испытания, состава и структуры стали, условий наводороживания.

При разных температурах (рисунок 3.1) и схемах испытаний стальных образцов: от растяжения до сжатия – было обнаружено трехстадийное изменение сопротивлений отрыву и сдвигу в процессе наводороживания. Характерно, что при комнатной температуре (295 °К) при всех видах испытаний в процессе увеличения концентрации водорода механические характеристики претерпевают трехстадийное изменение по схеме: разупрочнение (обратимая потеря прочности) – последующее незначительное упрочнение – разупрочнение (необратимое снижение прочности).

Три стадии действия водорода на сталь могут свидетельствовать о прохождении водородом трёх состояний в железной матрице по мере её насыщения. Было сделано предположение, что стадийность кинетики ВХ обусловлена кинетическими превращениями абсорбированного водорода: разупрочнение при деформационном распаде пересыщенного раствора водорода, упрочнение (восстановление) в случае связывания водорода ловушками и разупрочнение в связи с разрыхлением металла водородным блистерингом. С целью проверки данного предположения изучали кинетику превращений абсорбированного водорода из состояния диффузионно-подвижного в молизованное в процессе наводороживания стали в сероводородсодержащих средах [2,180,216,302,306]. Следует отметить, что, режимы наводороживания определяют интенсивность снижения сопротивления разрушению, момент перехода нестационарной диффузии в стационарную. Поэтому в данных кинетических исследованиях применялись различные режимы наводороживания (см. раздел 2.1).

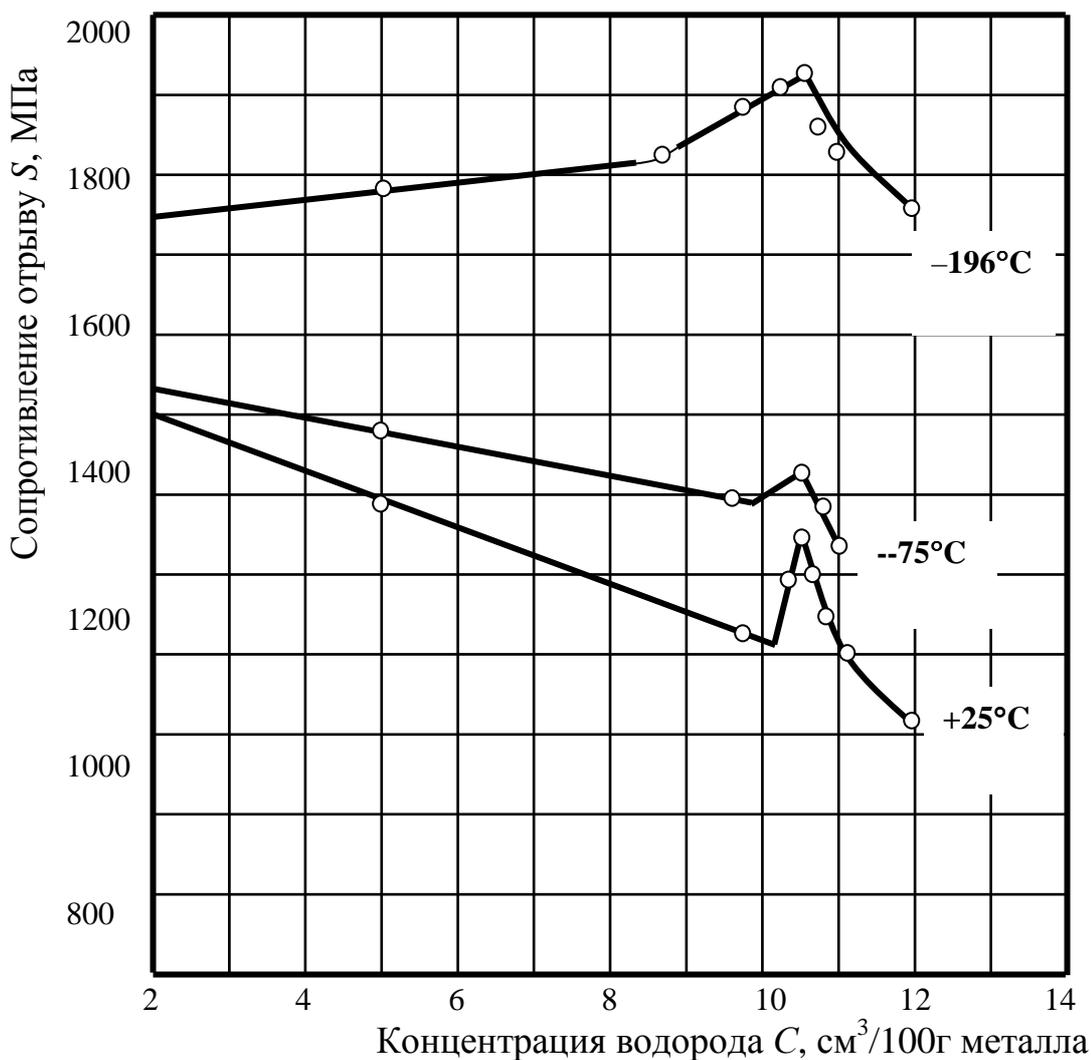
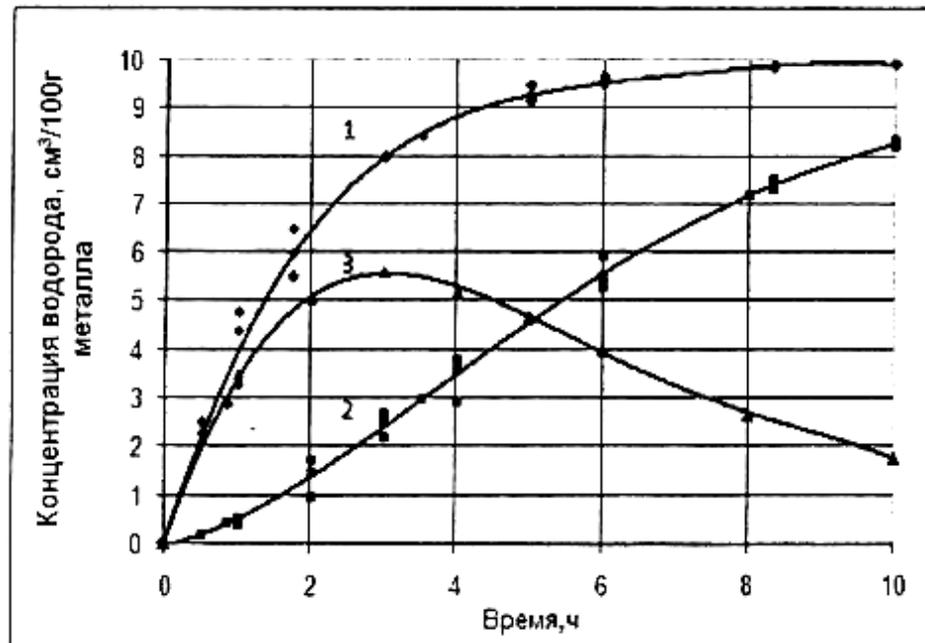
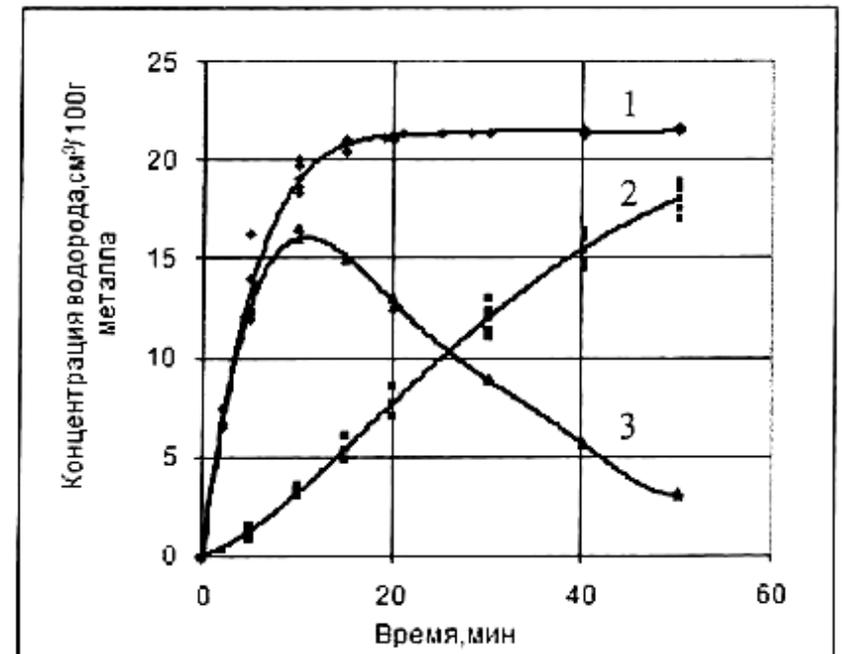


Рисунок 3.1 – Характерная концентрационная зависимость сопротивления хрупкому разрушению наводороженной стали 18Х1Г1МФ при различных температурах испытания [180]

Типичные кинетические диаграммы наводороживания и перераспределения водорода по состояниям в стали 20 и 18Х1Г1МФ для различных режимов наводороживания представлены на рисунках 3.2 и 3.3, из которых видно, что концентрация диффузионно-подвижного (3) или летучего водорода увеличивается на участке нестационарной диффузии и понижается, когда содержание абсорбированного (общего) водорода (1) приближается к насыщению. При этом концентрация связанного (остаточного или молизванного) водорода (2) возрастает [2,180,216,302,306,308].

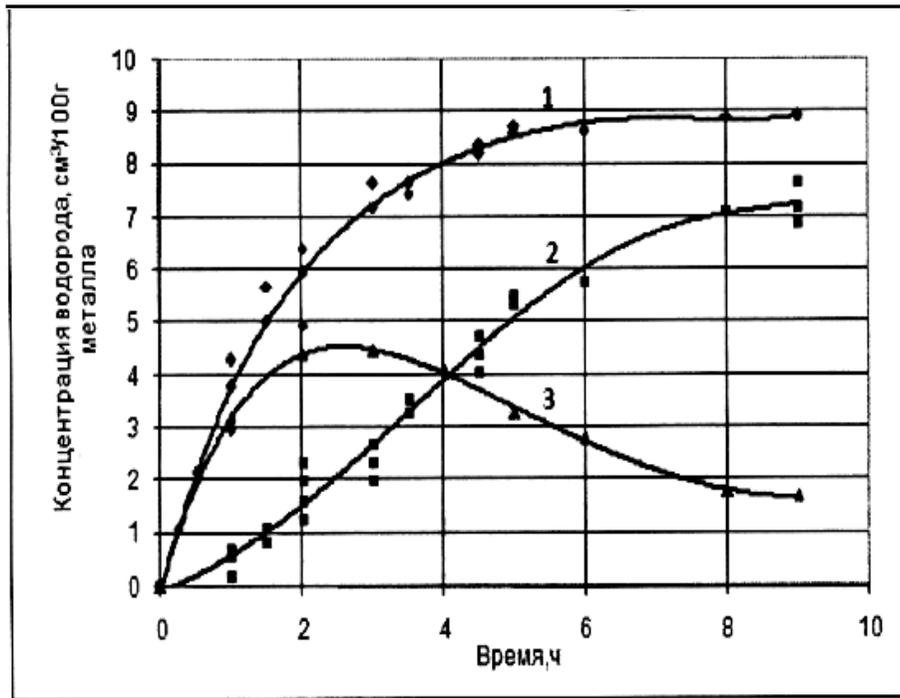


Режим наводороживания 2

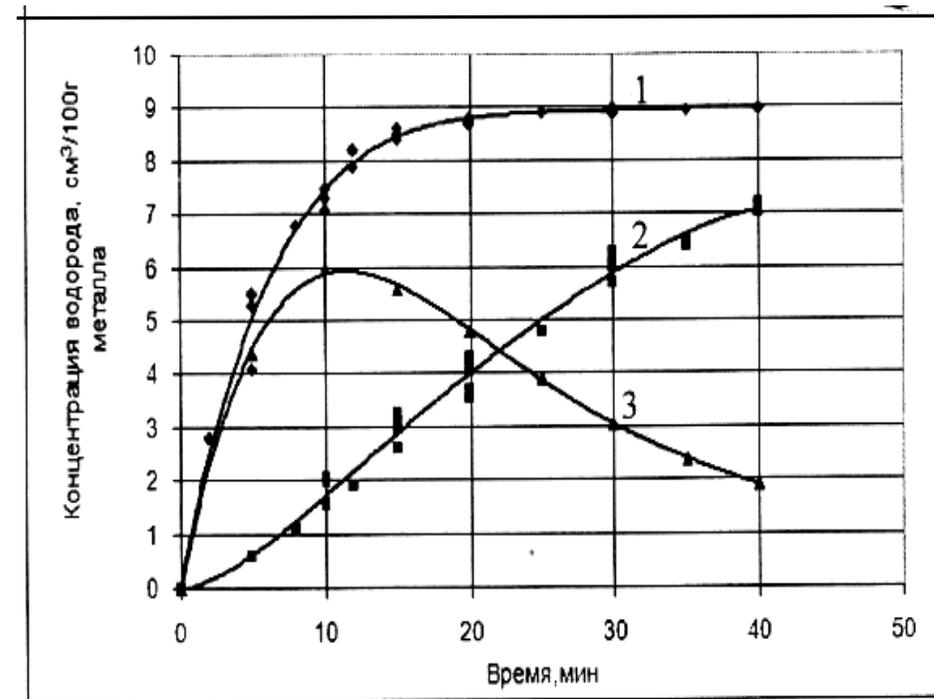


Режим наводороживания 3

Рисунок 3.2 – Кинетические диаграммы электролитического наводороживания и перераспределения водорода по состояниям в стали 20: абсорбированного (общего) – 1, молизованного (связанного) – 2 и диффузионно-подвижного – 3; температура комнатная [2,318]



Режим наводороживания 2



Режим наводороживания 3

Рисунок 3.3 – Кинетические диаграммы электролитического наводороживания и перераспределения водорода по состояниям в стали 18 ХГМФ: абсорбированного (общего) – 1, молизованного (связанного) – 2 и диффузионно-подвижного – 3; температура комнатная [2,318]

Получены уравнения эмпирических линий регрессии, описывающие экспериментальные графики на кинетических диаграммах электролитического наводороживания и перераспределения водорода по состояниям в металле [2,318].

Установлено, что накопление концентрации абсорбированного (общего) водорода C_1 происходит по закону экспоненциального насыщения (графики 1 на рисунках 3.2 и 3.3):

$$\frac{C_1}{C_0} = 1 - \exp(-\lambda_1 t) \quad (3.1)$$

где t – время наводороживания;

λ_1 – постоянная скорости;

C_0 – концентрация насыщения при абсорбции.

Постоянная λ_1 и C_0 зависят от состава, структуры стали и режимов наводороживания [2,318].

Уравнение кинетики накопления связанного или молизованного водорода концентрации C_2 описывается S-образными кривыми (графики 2 на рисунках 3.2 и 3.3) [2,318]:

$$\frac{C_2}{C_0} = 1 - \exp(-\lambda_2 t^{3/2}) \quad (3.2)$$

где λ_2 – постоянная скорости перехода абсорбированного водорода в связанное (молизованное) состояние.

Из уравнения (3.2) и представлений кинетической теории о механизмах превращений в твердых телах [112] следует, что распад твердых растворов водорода в стали при электролитическом насыщении происходит с диффузионным контролем роста при нулевой скорости зарождения новой фазы.

Скорость распада максимальна при торможении абсорбции (рисунки 3.2 и 3.3). Для каждой марки и структуры стали торможение наступает при разных концентрациях водорода и обусловлено режимом насыщения. Из термодинамики и кинетики превращения пересыщенных твердых растворов известны распады по спинодали и путем появления «критического» зародыша [112]. Спинодальный распад лимитируется «восходящей» диффузией, при этом основную роль играет энергия упругих искажений [32,112]. При насыщении диффузионная зона находится под гидростатическим давлением, которое создается, с одной стороны, эквивалентным электрохимическим давлением водорода в растворе, с другой – сжимающими напряжениями во внутренних слоях металла. В такой ситуации вероятно упорядочение сплавов внедрения [336]. Установлено также, что растворенный водород вызывает значительные неоднородные деформации кристаллической решетки [155].

С неоднородностью твердого раствора в диффузионной зоне связаны два дополнительных члена в выражении для свободной энергии системы: градиентная энергия границы раздела при изменении концентрации и энергия упругих искажений [112]. Отмеченные особенности кинетики превращения растворов водорода позволяют сделать вывод о возможности спинодального механизма распада, сопровождающегося формированием модулированных структур [2,318].

Существует определенное отношение постоянных скоростей абсорбции и молизации. Скорости абсорбции в 2-7 раз превышают скорости перехода водорода в молизованное состояние, что объясняет экстремальное изменение концентрации диффузионно-подвижного водорода при переходе от стадии нестационарной к стадии стационарной диффузии водорода.

В связи с распадом твердого раствора концентрация свободного, или диффузионно-подвижного водорода C_3 изменяется экстремально, рассчитывается как разница абсорбированного и молизованного водорода и описывается уравнением [2,318]:

$$\frac{C_3}{C_0} = \exp(-\lambda_2 t^{3/2}) - \exp(-\lambda_1 t) \quad (3.3)$$

Как видно из сопоставления экспериментальных данных кинетических диаграмм электролитического наводороживания и перераспределения водорода по состояниям в металле (рисунки 3.2 и 3.3) с расчетными значениями, уравнение (3.3) описывает кинетику превращений диффузионно-подвижного водорода в молизованное состояние [2,318].

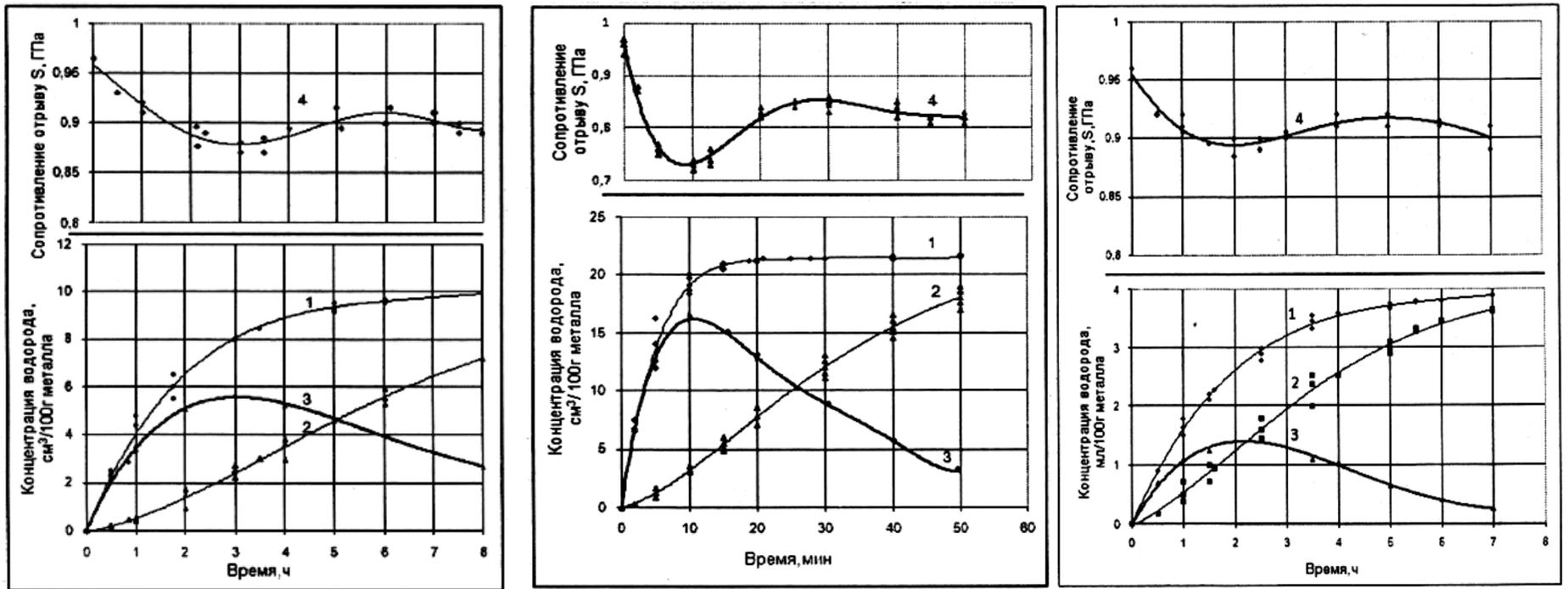
3.1.2 Трехстадийная кинетика развития повреждаемости с учетом энергетического состояния (активности) водорода в стали

Как отмечалось выше (рисунок 3.1), сопротивление отрыву S при наводороживании изменяется по трехстадийной схеме. Аналогичные три стадии влияния кинетики наводороживания на прочность стали наблюдаются при разных схемах испытаний стальных образцов. При этом общая концентрация C_1 абсорбированного сталью водорода изменяется монотонно в соответствии с законом экспоненциального насыщения по уравнению (3.1). Однако изучение зависимости ВХ от общей концентрации абсорбированного водорода приводит к разбросу результатов даже для одной стали. Отсутствуют сведения о концентрационной зависимости ВХ стали для различных состояний (диффузионно-подвижного или молизованного) водорода, а также надежные методики определения концентрации в локальных объемах (существующие методики дают только интегральные характеристики [172]).

В работах [2,180,216,219,302] и др. впервые были использованы методики (см. главу 2), позволяющие, независимо от исходной прочности и пластичности материала, определять сопротивление разрыву и сопоставлять его с концентрацией водорода в зоне разрыва; при этом разграничить состояние водорода: диффузионно-подвижный или молизованный.

Концентрацию водорода в зоне разрушения оценили благодаря установленному размерному эффекту электрохимического проникновения водорода в цилиндрические образцы [213]. Изучение кинетики и концентрационной зависимости ВХ с учётом состояния водорода в металле представлялось перспективным и в связи с рекомендациями IV Всесоюзного семинара «Водород в металлах», где было отмечено, что при изучении ВХ необходимо учитывать концентрацию различных фракций водорода в металле [239]. В результате проведенных кинетических исследований впервые были получены зависимости сопротивления отрыву S (микросколу) от концентрации диффузионно-подвижного и молизованного водорода в зоне микроскола, которые подтвердили трехстадийную кинетику развития ВХ стали [2,180,219,318].

В качестве примера на рисунках 3.4 и 3.5 (графики 4) представлены результаты испытаний стальных цилиндрических образцов с острым кольцевым надрезом на сопротивление отрыву S в зависимости от времени наводороживания при изменении режимов [2,318 и др.]. На этих же рисунках в одинаковом масштабе времени наводороживания с графиками 4 оформлены диаграммы кинетических превращений абсорбированного водорода (графики 1-3). Из графиков (1-4) на рисунках 3.4 и 3.5 видно, что сопротивление отрыву S изменяется синхронно с кинетическими превращениями абсорбированного водорода и наиболее выражено это изменение в условиях нестационарной диффузии водорода, когда водород в металле находится в диффузионно-подвижном состоянии и может покидать твердую фазу при комнатной температуре. Видно, что изменение сопротивления отрыву S экстремально и синхронно снижается с увеличением концентрации подвижного водорода, заметно восстанавливается при уменьшении концентрации подвижного водорода в связи с переходом его в связанное или молизованное состояние, а по мере увеличения концентрации молизованного водорода снова происходит понижение сопротивления отрыву S [2,318 и др.].

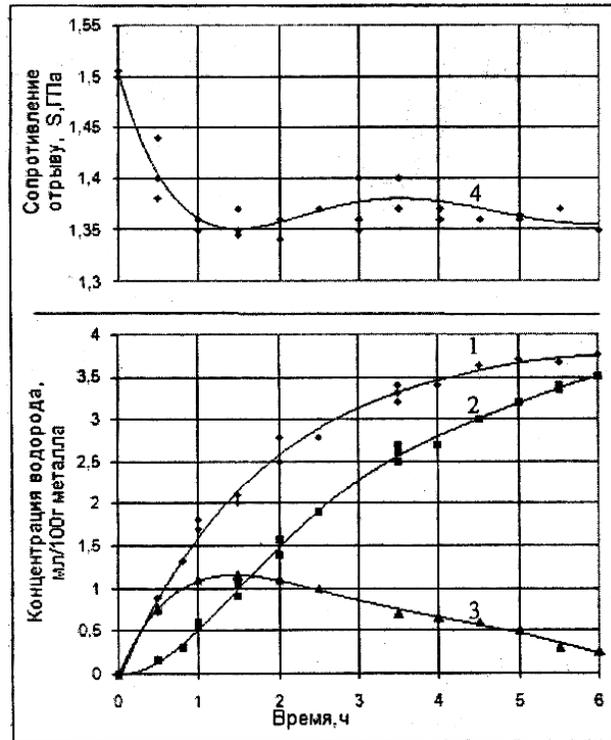


Режим 2

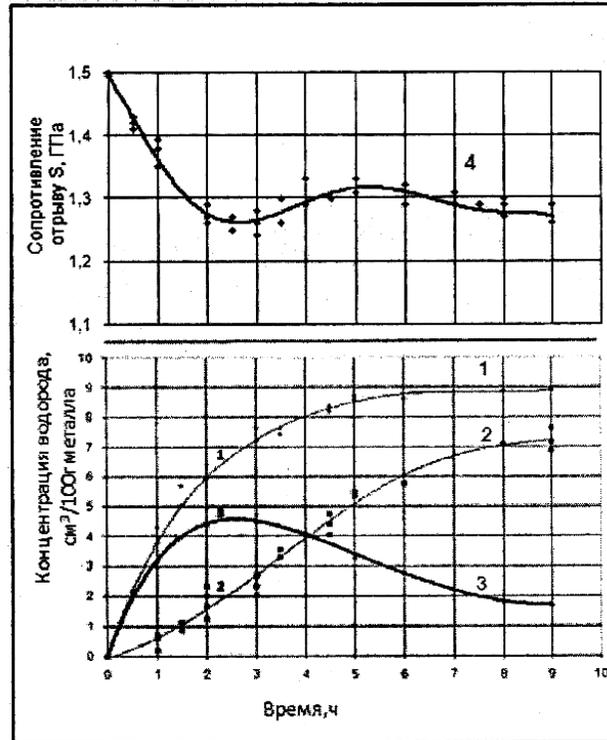
Режим 3

Режим 4

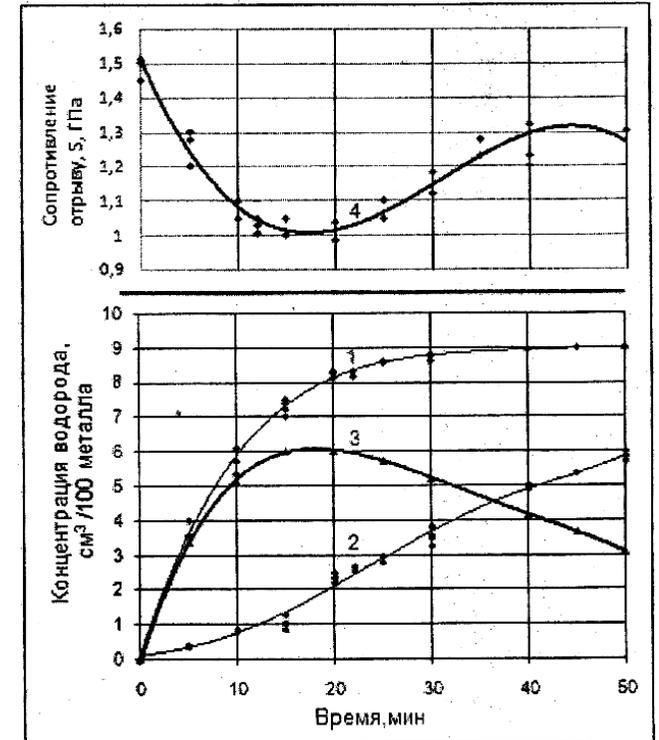
Рисунок 3.4 – Сопоставление кинетики перераспределения водорода по состояниям в стали 20: абсорбированного – 1, молизованного – 2, диффузионно-подвижного – 3 и кинетики изменения сопротивления S отрыву – 4; температура комнатная [2,318]



Режим 1



Режим 2



Режим 3

Рисунок 3.5 – Сопоставление кинетики перераспределения водорода по состояниям в стали 18ХГМФ: абсорбированного – 1, молизованного – 2, диффузионно-подвижного – 3 и кинетики изменения сопротивления S отрыву – 4; температура комнатная [2,318]

Таким образом, подводя итог к разделу 3.1 можно заключить следующее:

1. Экспериментальные кинетические диаграммы наводороживания и перераспределения абсорбированного водорода по состояниям в стали показали, что концентрация диффузионно-подвижного водорода увеличивается на участке нестационарной диффузии и понижается, когда содержание общего водорода приближается к насыщению. При этом концентрация связанного водорода возрастает. Получены уравнения эмпирических линий регрессии, описывающие экспериментальные графики кинетических превращений водорода в металле.

2. Стадийность кинетики развития повреждаемости металла в процессе электролитического наводороживания обусловлена кинетическими превращениями абсорбированного водорода. Стойкость стали против ВХ (сопротивления отрыву S (микросколу)) резко снижается с увеличением концентрации диффузионно-подвижного водорода на стадии нестационарной диффузии. Эта стадия является обратимой в том смысле, что выдержка образцов при комнатной температуре приводит к эффузии водорода и восстановлению свойств. На второй стадии прочность заметно восстанавливается, что связано с уменьшением концентрации подвижного водорода в связи с переходом его в связанное дефектами структуры состояние. Последняя стадия необратима и обусловлена развитием коллекторов молекулярного водорода. По мере увеличения концентрации молизованного водорода происходит снова понижение прочности.

3. Три стадии изменения сопротивления отрыву с учетом состояний водорода подтверждает и объясняет известное разделение на обратимую ВХ и необратимую ВХ влиянием диффузионно-подвижного и связанного водорода соответственно.

4. В связи с полученными результатами представлялось необходимым избирательно исследовать влияние активного и связанного водорода на структурные превращения в стали.

3.2 Эволюция структурных изменений в стали в процессе наводороживания

Исследование структурных превращений и водородной деградации металлических материалов остается фундаментальной научной проблемой. Микроразрушения наводороженной стали исследовано в ряде работ, например [152,188,193,206,219,229,231,284,341]. Установлено [51,284,345 и др.], что водород в металле распределяется неравномерно: локализуется на дислокациях, границах зерен, микровключениях, структурных неоднородностях. Трещины могут возникать и в отсутствие внешнего напряжения, что обусловлено дислокационными процессами, протекающими в стали под влиянием водорода. Накопление водорода в местах сегрегаций инициирует движение дислокаций и увеличивает их плотность [102,247,341].

Известные результаты по изучению изломов сталей при водородном охрупчивании можно свести к следующему. Приведены и описаны структуры изломов, связанных с воздействием водорода на высокопрочные стали, например, [69,70,99]. Установлено, что на поверхности разрушения наводороженной стали наблюдаются «ямочный», «ручьистый» и межкристаллитный изломы [99]. Показано [69], что вязкий «ямочный» излом сменяется после наводороживания хрупким, ручьистым; доля хрупкой составляющей в изломе возрастает при увеличении содержания водорода. В большинстве работ, например [70], отмечается, что микромеханизм разрушения изменяется с практически вязкого (для ненаводороженных образцов) на преимущественно хрупкий с 20-25% межзеренного разрушения. Экспериментальные результаты, имеющиеся в цитируемой литературе, получены в основном в условиях длительного (20-100 часов) катодного наводороживания и могут быть отнесены к завершающей (необратимой) стадии ВХ. Сведения о развитии микроразрушений на стадии обратимой ВХ металлов и сплавов малочисленны, например, [206,219,305,320] и практически отсутствуют.

Ниже приведены данные металлографического анализа микродеформации и разрушения наводороженной стали и результаты электронно-фрактографического исследования изломов на различных стадиях водородной хрупкости. Обсуждаются результаты по изучению обратимой водородной хрупкости и влиянию на нее структурного фактора. Приведенные в данном разделе металлографические исследования и структурно-механические испытания позволили выявить особенности процессов деформации и разрушения наводороженной стали на различных стадиях развития ВХ.

3.2.1 Структурные особенности рельефа микропластической деформации поверхности образцов, подвергнутых кручению на различных стадиях развития водородной хрупкости

Исследовалась кинетика водородного охрупчивания в условиях сдвига с определением предела текучести τ_T (сопротивление сдвигу) и предела прочности τ_B (сопротивление срезу).

На рисунок 3.6 представлены кривые изменения сопротивления сдвигу и срезу от времени наводороживания. Видно, что пределы текучести τ_T и прочности τ_B при сдвиге в зависимости от времени наводороживания образцов изменяются не монотонно. Наблюдаются три характерных участка – обратимое разупрочнение (до 3 ч), незначительное восстановление прочности (3-5 ч), необратимое охрупчивание (более 5 ч), однако слабо выраженное, по сравнению с наблюдаемым в разделе 3.1.2, в случае сопротивления отрыву.

Указанное время, соответствующее различным стадиям водородной хрупкости, характерно для образцов, наводороженных по режиму 2. В случае ужесточения режима наводороживания, для образцов, обработанных по режиму 3, это время до 1 часа, 1-2 часов и более 2 часов соответственно.

Выдержка наводороженных образцов на воздухе в течение 2 суток перед испытаниями на кручение показала, что первая и вторая стадии хрупкости обратимы, а третья – необратима (рисунок 3.6, светлые кружки).

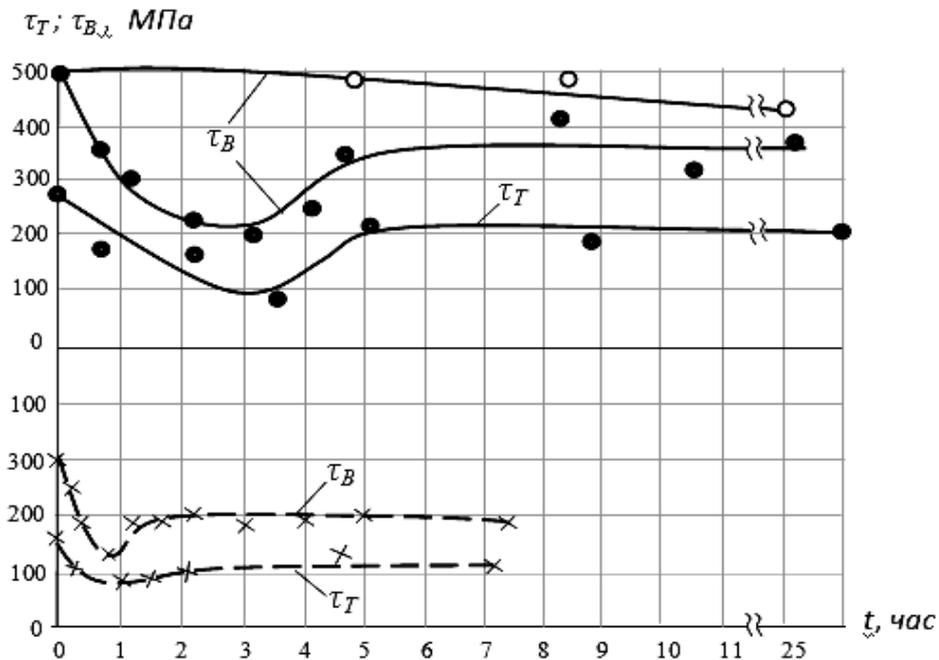


Рисунок 3.6 – Кинетика изменения прочностных характеристик при кручении трубчатых образцов из стали 18ХГМФ (сплошные линии) и 08кп (штриховые линии): ● – наводороживание по режиму 2; × – по режиму 3; ○ – то же, что и ●, но с последующим вылеживанием в течение двух суток [318]

Результаты исследования микроструктуры вблизи кромки излома трубчатых образцов из стали 08 кп, разрушенных при кручении для трех состояний – до наводороживания, при максимальной обратимой хрупкости и на стадии восстановления прочности – представлены на рисунке 3.7. Видно, что исходные образцы (а) после кручения (б, в) испытывают значительную микропластическую деформацию, которая равномерно распределяется на все зерна. Это свидетельствует о равномерном упрочнении и значительной макродеформации образцов.

На стадии обратимой хрупкости (наводороживание 0,75 ч) микродеформация происходит локально и слабо передается на соседние участки, большинство зерен остается равноосными. Локально возникающая микродеформация не приводит к развитию равномерной макродеформации и упрочнению образцов, а, напротив, вызывает развитие трещин и преждевременное разрушение (σ , δ). При этом предел текучести материала уменьшается.

На второй стадии наводороживания (наводороживание 2 ч) характер микропластической деформации изменяется. Деформация зерен становится более равномерной, т. е. восстанавливается способность к упрочнению (σ , δ). При этом возрастают характеристики прочности (сопротивление сдвигу и срезу, т. е. предел текучести при кручении). Однако на рисунке 3.7 σ , δ отчетливо видны пустоты (пористость), особенно по границам зерен, что свидетельствует о выделении молекулярного водорода и развитии третьей (необратимой) стадии хрупкости. Наличие пустот подтверждается и результатами измерения микротвердости (σ).

Данные по кинетике изменения сопротивления пластическим деформациям и разрушению в условиях сдвига и наводороживания (и без него) и металлографических исследований (рисунок 3.7 a - δ) подтверждаются результатами измерения микротвердости (таблица 3.1).

Таблица 3.1 – Результаты измерения микротвердости вблизи кромки излома трубчатых образцов из стали 08 кп [318]

Состояние	Исходное	После кручения	Наводороживание и кручение		
			Время наводороживания, час.		
			0,75	2	4
Микротвердость Н, кгс/мм ²	167	261	164	205	217

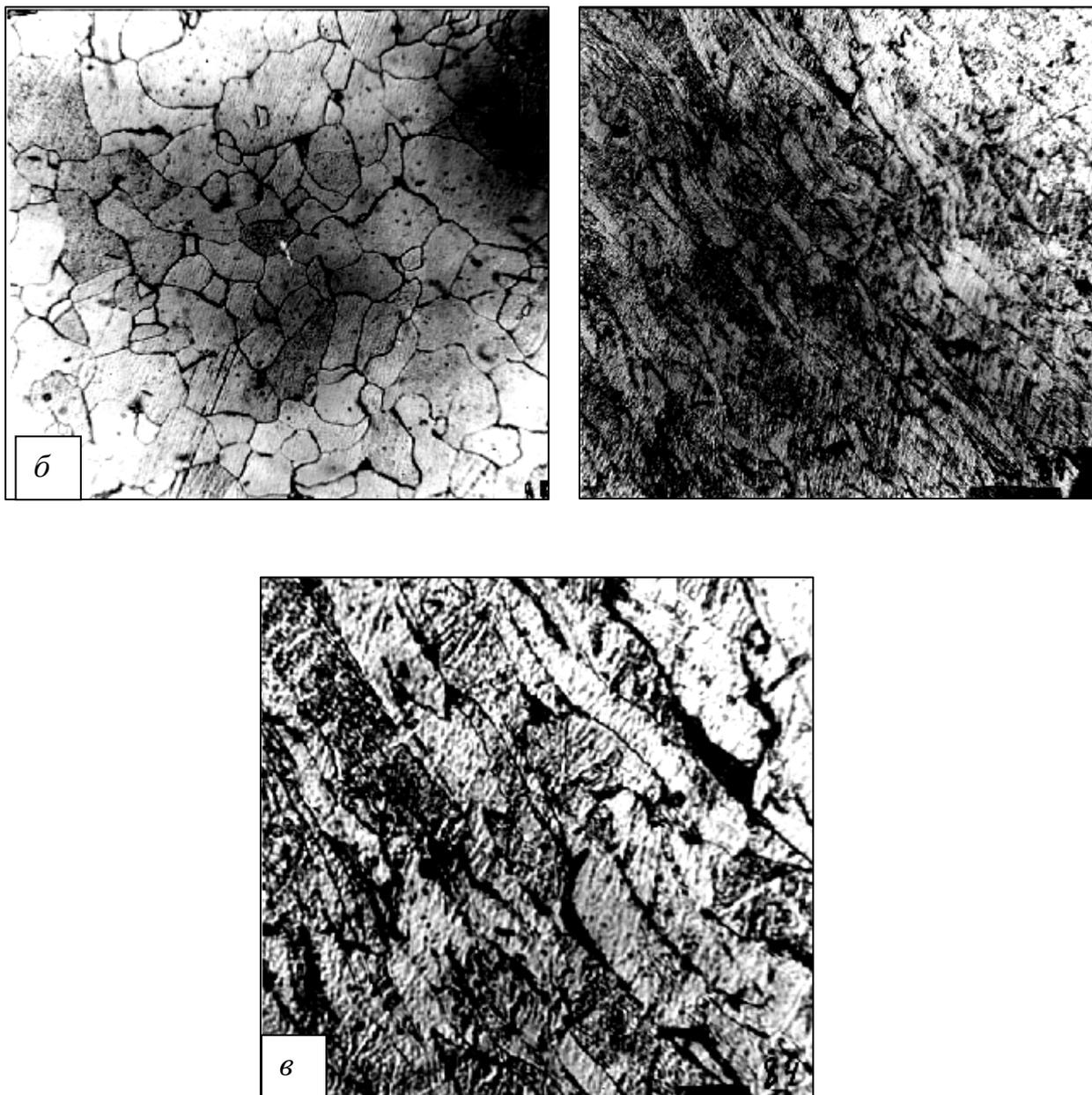
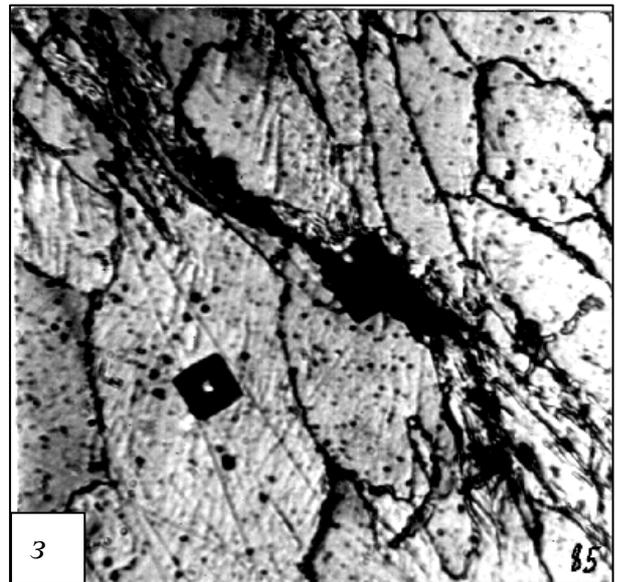
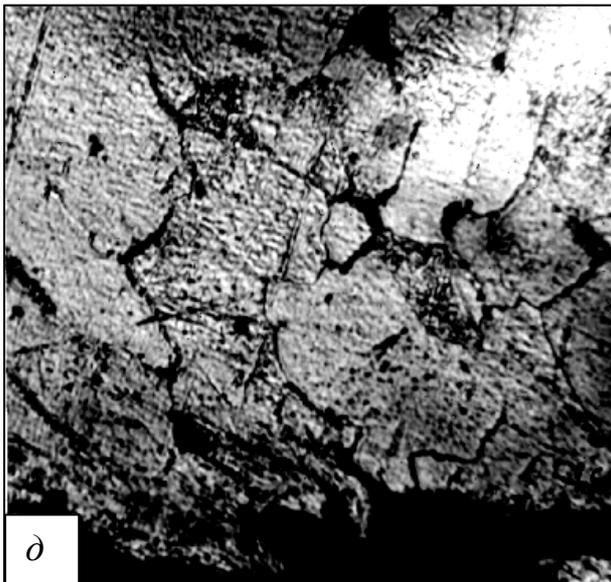
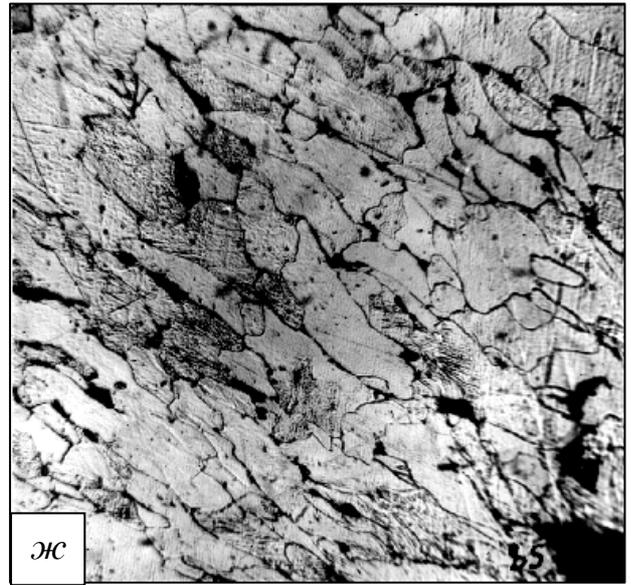
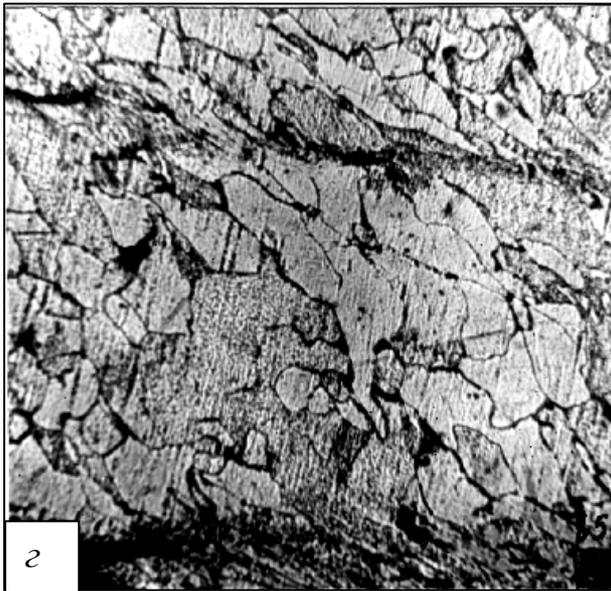


Рисунок 3.7 – Микроструктура исходных, наводороженных и подвергнутых кручению трубчатых образцов из стали 08 кп:

- а) – микроструктура исходных образцов до кручения ($\times 200$);
- б) – микроструктура исходных образцов после кручения ($\times 200$);
- в) – то же, что и б), но ($\times 450$) [318]; продолжение на странице 102



г) – наводороживание 0,75 часа и кручение ($\times 200$);

д) – то же, что и г), но ($\times 450$);

ж) – наводороживание 2 часа и кручение ($\times 200$);

з) – то же, что и ж), но ($\times 450$), с последующим измерением микротвердости [318]

3.2.2 Структурные особенности деформации и разрушения сталей при изгибе на стадии обратимого охрупчивания. Влияние структурного фактора

Особенности деформации и разрушения сталей на стадии обратимого водородного охрупчивания дополнительно изучали методом структурно-механических испытаний [305]. Испытания проводили на сталях: 08 кп (отжиг на крупное зерно), сталь 20 (нормализация), 18 ГГМФ (нормализация или закалка и высокий отпуск) и 30 ХГСА (закалка и низкий отпуск или изотермическая закалка на мартенсит). Тем самым были сопоставлены структуры крупнозернистого феррита, феррито-перлита, мелкозернистого перлита отпуска, мартенсита обычного и изотермического.

В отличие от предыдущего металлографического анализа образцов, подвергнутых кручению, полированную поверхность пластин подвергали действию растягивающих напряжений путем их изгиба на заданный угол в поле зрения металлографического микроскопа. При этом на полированной поверхности изучали микрорельеф пластической деформации и характер развития разрушения исходных (без водорода) и наводороженных образцов. Время наводороживания – время для достижения стадии обратимой хрупкости (зависит от структуры стали и режима наводороживания) для каждой конкретной стали определяли по ранее установленным данным [195].

Основные результаты структурно-механических испытаний представлены микрофотографиями на рисунках 3.8 – 3.10. Общим свойством структур сталей до наводороживания является равномерность рельефа микропластической деформации (рисунок 3.8 *а, в*, рисунок 3.9 *а, в*, рисунок 3.10 *а*). Во всех случаях после наводороживания рельеф микродеформации становится неравномерным, а раскрытие микротрещин в местах сдвигов облегчено. Известно [165], что преждевременное макрорезкое разрушение металлов объясняется их склонностью к неравномерной микродеформации. Такая неравномерность и наблюдается после наводороживания.

Структура оказывает значительное влияние на водородную хрупкость сталей. Так, в отожженном крупнозернистом феррите после наводороживания трещины легко зарождаются по границам зерен (рисунок 3.8 *а, б*), как и при ферритно-перлитной нормализованной структуре (рисунок 3.8 *в, г*). Переход от нормализованной ферритно-перлитной структуры (рисунок 3.9 *а, б*) к улучшенной структуре мелкозернистого перлита (рисунок 3.9 *в, г*) понижает склонность наводороженной стали к неоднородности микродеформации; следовательно, и водород в ней распределяется более равномерно. Трещины наблюдаются при этом только в местах раскрытия подповерхностных пузырей, которые возникают при ужесточении режима наводороживания – катодном (рисунок 3.9 *г*). Низкоотпущенный мартенсит, для которого характерна высокая однородность микродеформации в исходном состоянии (рисунок 3.10 *а*), после наводороживания, при незначительном нагружении, растрескивается преимущественно по границам первичных зерен аустенита (рисунок 3.10 *б*). Известно, что границы первичных зерен аустенита являются местами максимальной концентрации структурных напряжений. Изотермическая закалка уменьшает пики этих напряжений и замедляет водородное растрескивание мартенсита (рисунок 3.10 *в*).

Были также проведены исследования при испытании образцов стали 18 ХГМФ на сопротивление отрыву непосредственно в наводороживающей среде. Испытания в среде дополнительно уменьшили сопротивление отрыву, т. е. снизили критическое напряжение растрескивания.

На рисунке 3.11 представлены фотографии рельефа пластической микродеформации и раскрытия поверхностных трещин при растяжении нормализованной стали в сероводородном электролите. Видно, что в случае растяжения ненаводороженных образцов поверхностные трещины возникали, когда прошла значительная пластическая деформация. В случае растяжения наводороженных образцов (наводороживание в течение 30 минут, т. е. на стадии обратимой хрупкости) множество поверхностных

микротрещин появилось сразу, после незначительной общей деформации, а далее возникла магистральная трещина.

Из фотографии на рисунке 3.11 в видно, что микротрещины раскрывались в местах линий скольжения, т. е. выхода на поверхность дислокаций и образования ступенек свежей поверхности. Во всех случаях плоскость микротрещин расположена перпендикулярно внешним растягивающим напряжениям. Следовательно, разрыв образца непосредственно в наводороживающей среде всегда требует меньшего усилия, чем, если его извлечь на воздух.

Результаты структурно-механических испытаний наводороженных сталей подтверждают многочисленные экспериментальные исследования, например, [188,193,206,219], о локальном разупрочнении металлов и сплавов при обратимой ВХ (разупрочнении на стадии нестационарной диффузии). Внедряемый подвижный водород неравномерно распределяется по структуре стали. Так же имеются области повышенной чувствительности к водороду: различного рода границы и дефекты, места перенапряжений и т. д. В микрообластях структуры диффузионно-подвижный водород не тормозит, а облегчает сдвиговые процессы или уменьшает прочность связи межфазных границ, повышает чувствительность стали к перегрузкам и облегчает раскрытие микротрещин. Следствием этого является преждевременное хрупкое макроразрушение в условиях обратимой ВХ.

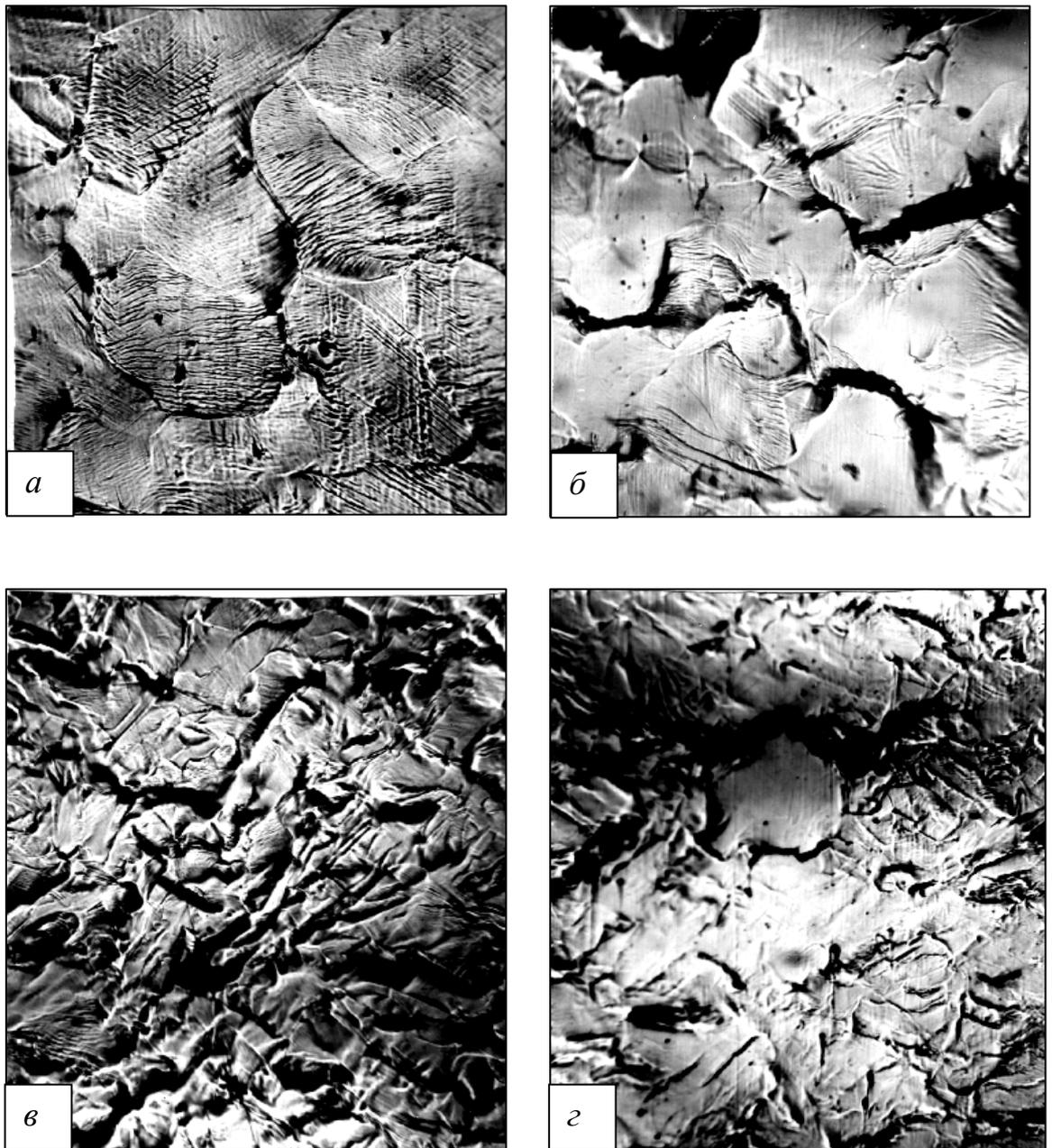


Рисунок 3.8 – Рельеф микропластической деформации поверхности образцов, подвергнутых действию растягивающих напряжений путем их изгиба и наводороживания ($\times 200$) из стали 08 кп а), б) и стали 20 в), г).

а), в) – только изгиб;

б), г) – изгиб и наводороживание: б) – наводороживание 30 минут по режиму 3; г) – наводороживание 60 минут по режиму 2 [318]

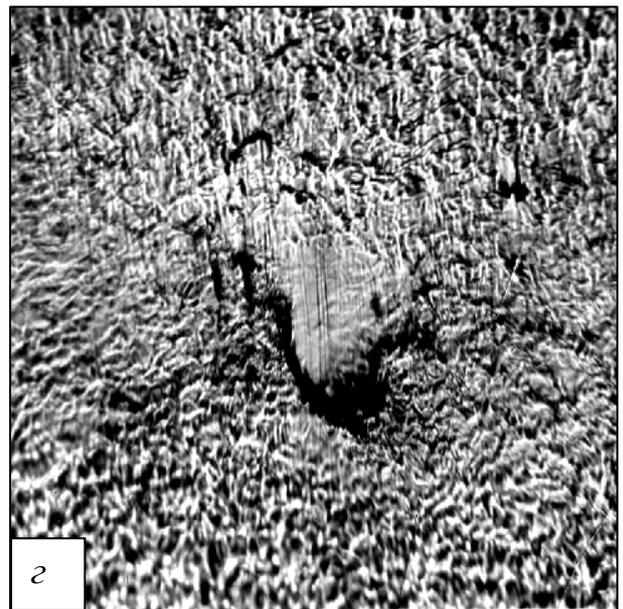
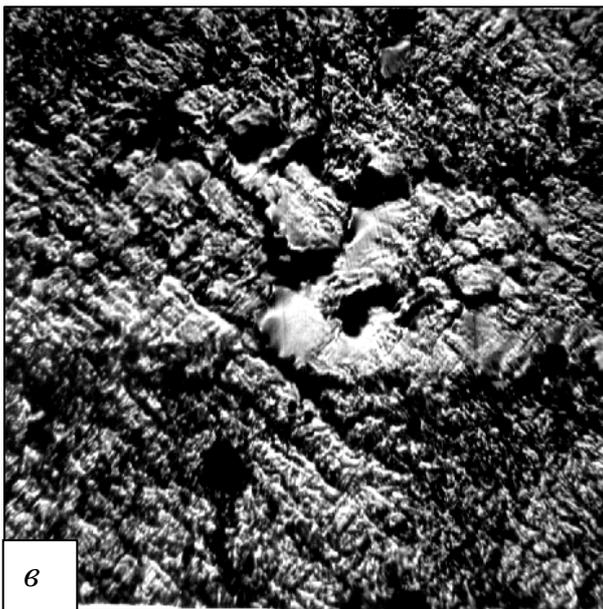
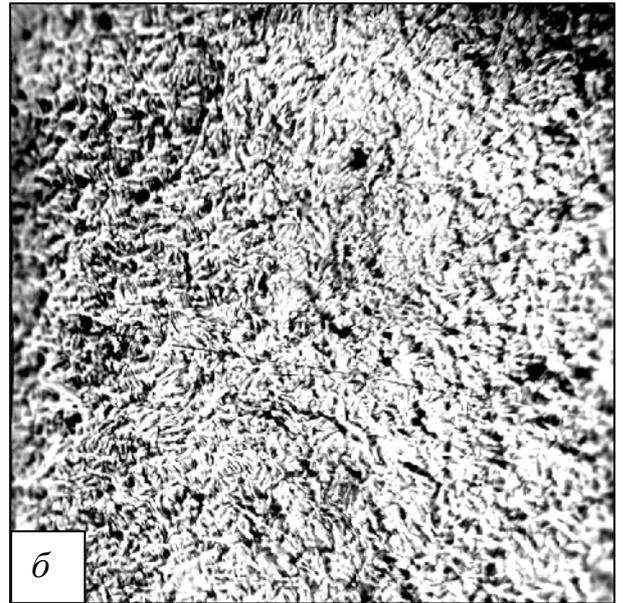
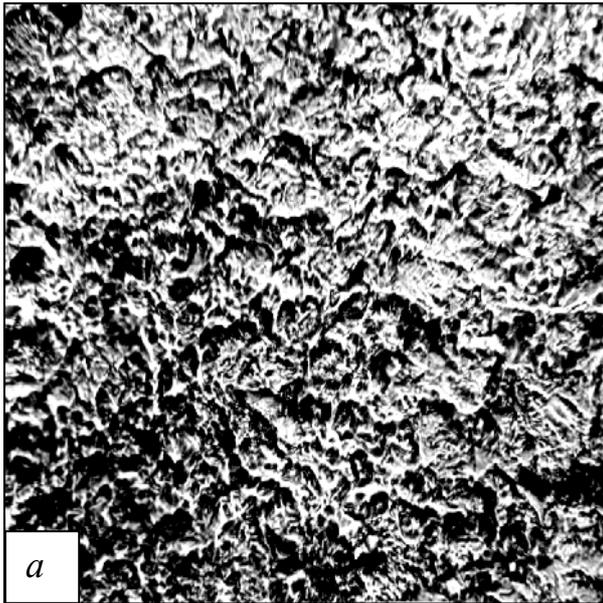


Рисунок 3.9 – Влияние режима термической обработки на рельеф микродеформации стали 18 ХГМФ ($\times 200$): а), б) – нормализация и высокий отпуск; в), г) – закалка и отпуск на перлит;

а), в) – только изгиб;

б), г) – изгиб и наводороживание 30 минут: б) – наводороживание по режиму 2; г) – наводороживание по режиму 3 [318]

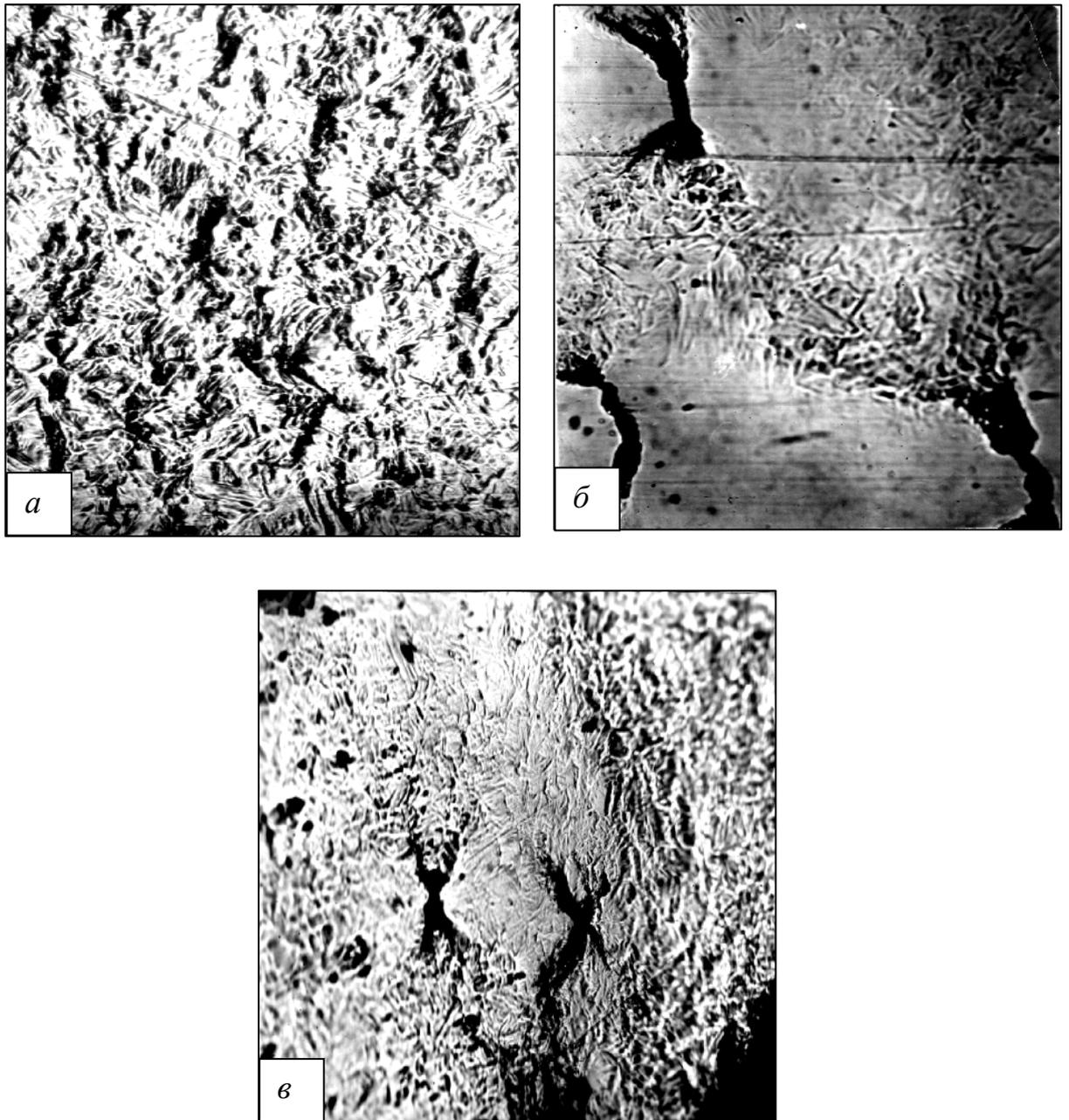


Рисунок 3.10 – Рельеф микропластической деформации обычного а), б) и изотермического в) мартенсита стали 30 ХГСА ($\times 300$):

а) – только изгиб;

б), в) – изгиб и наводороживание 60 минут по режиму 2 [318]

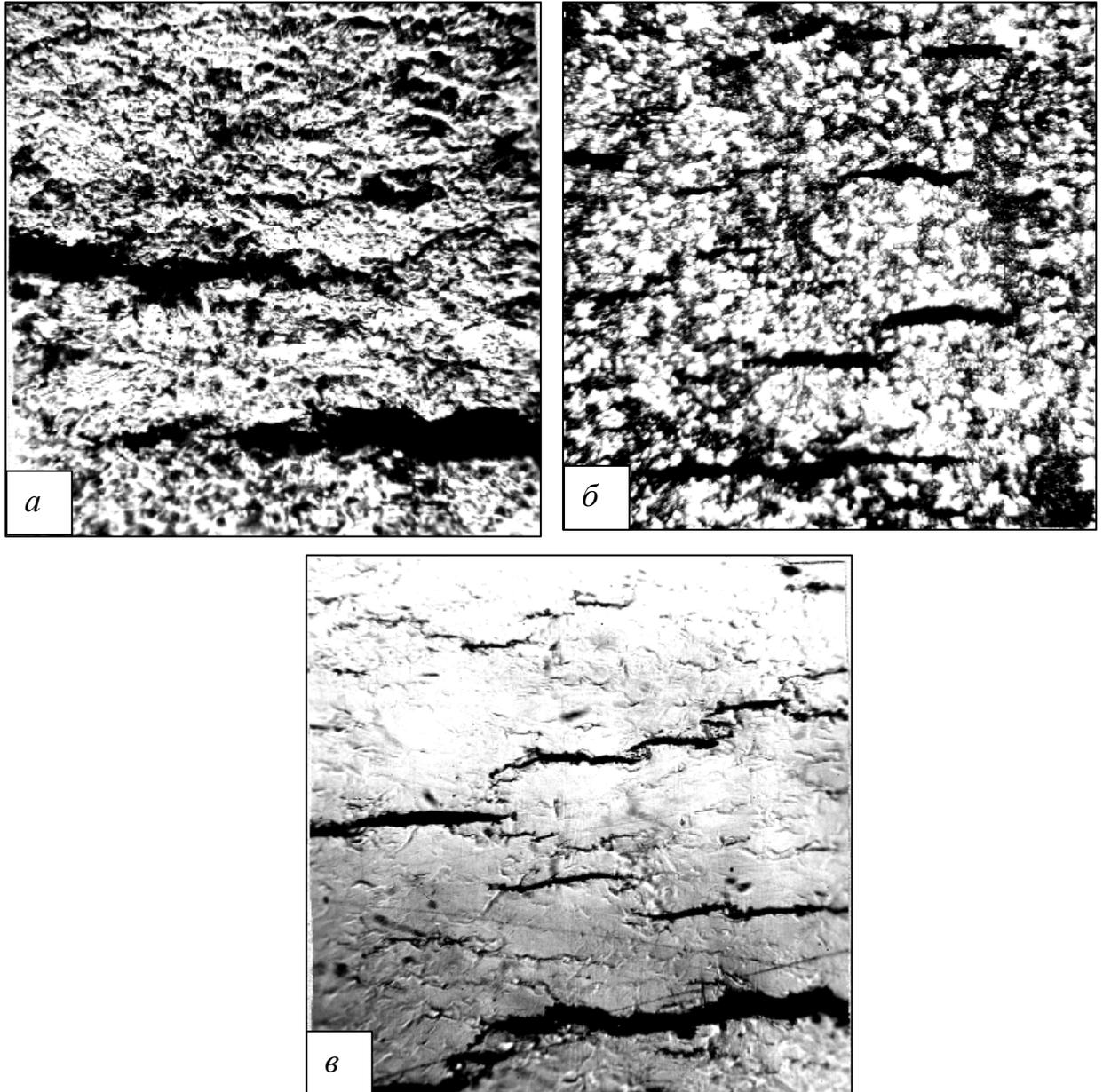


Рисунок 3.11 – Рельеф микропластической деформации стали 18ХГМФ при испытании на растяжение образцов в кислой (рН 0,6) насыщенной сероводородной воде ($\times 300$):

- а) – результаты испытаний в среде без наводороживания;
- б) – результаты испытаний при предварительном наводороживании 30 минут (режим 2);
- в) – то же, что и б) и полировка [318]

3.2.3 Электронно-фрактографическое исследование изломов на трех стадиях развития водородной хрупкости

В настоящем разделе приведены результаты электронно-фрактографического исследования изломов образцов стали 18ХГМФ. Исследование изломов проводили после разрыва исходных (без водорода) образцов и образцов на различных стадиях водородной хрупкости [300,318]: при обратимом разупрочнении (наводороживание в течение 3 ч), восстановлении прочности (4,5 ч) и необратимом охрупчивании (25 ч). Изломы изучались на микроскопе МБС-2, сканирующем электронном микроскопе Swikscan-100. Основные результаты фрактографических исследований изломов представлены на рисунках 3.12 – 3.15. Электронные фрактограммы приведены для центральной части изломов цилиндрических образцов с надрезом.

Изломы исходной стали 18 ХГМФ (рисунок 3.12) имеет структуру вязкого отрыва, характерную для пластичных сталей после растяжения цилиндрических образцов с глубоким острым надрезом. Микрофрактограммы центральной зоны имеют чашечный рисунок фасеток пластичного разрушения. Размер чашек или равноосных ямок неодинаков: крупные ямки окружены более мелкими. Наличие достаточно равномерно чередующихся крупных и мелких ямок обусловлено, как правило, неоднородностью структуры материала [27] и соответственно неравномерностью пластической деформации. Неоднородность микроструктуры стали 18 ХГМФ наглядно видна на рисунке 3.14 г. Ямочная структура излома свидетельствует о том, что разрушение отрывом происходит по механизму слияния микропор, образующихся в процессе пластической деформации. Причем равноосность ямок свидетельствует о равномерной деформации в направлении приложенных напряжений при объемном растяжении.

Обратимое разупрочнение наводороженной стали резко изменяет характер разрушения (рисунок 3.13). Видны отдельные плоские фасетки – участки хрупкого скола кристаллов (*а*). На микрофрактограмме (*б*) видны плоские фасетки истинно хрупкого отрыва. Вид отрыва смешанный, т. е. разрушение происходит как внутризеренное с кристаллическим изломом, так и межзеренное с зернистым изломом. На фасетках (*в*) видны мелкие и крупные ступеньки (горизонтальная стрелка). В результате поверхность излома выявляет ручьистый излом, типичный для большинства хрупких изломов путем отрыва. Трещины зарождаются, как правило, на краю фасеток (вертикальная стрелка), откуда расходятся лучи-складки. На рисунке 3.13 *г* при увеличении ($\times 6000$) на фрактограмме виден сглаженный речной узор и достаточно гладкие поверхности фасеток.

При увеличении времени наводороживания до 4,5 ч и ростом концентрации водорода до предельного значения фрактограммы разрушения незначительно изменяются (рисунок 3.14 *а – в*). Излом остался хрупким, хотя можно заметить, что число и размеры хрупких сколов и крупных вертикальных ступенек уменьшились.

Явные изменения в структуре изломов наблюдаются после 25 ч наводороживания (рисунок 3.15). В изломе имеются как плоские фасетки хрупкого отрыва, так и участки ямочной структуры, обусловленной слиянием микропор. Такая неоднородность излома свидетельствует о микролокальной неоднородности разрушения – наблюдаются признаки и хрупкого отрыва и вязкого разрушения. Такое разрушение, согласно [27], можно квалифицировать как квазиотрыв.

Таким образом, подводя итог по рассмотрению кинетики структурных превращений стали в процессе наводороживания и механического воздействия можно сделать следующие общие выводы:

1. На первой стадии обратимого разупрочнения и охрупчивания снижается способность стали к равномерной деформации, растет склонность к локализации процессов деформирования и разрушения. В местах

сегрегации в поликристаллическом теле подвижный водород облегчает микродеформацию под воздействием касательных напряжений и образование микротрещин под воздействием нормальных напряжений, что снижает способность стали к равномерной деформации, упрочнению и способствует преждевременному макрорезкому разрушению стали.

2. На второй стадии обратимого восстановления свойств возрастает способность к передаче деформации от зерна к зерну, к равномерному упрочнению, однако начинают развиваться поры с молекулярным водородом, которые увеличивают дефектность и уменьшают предельную пластичность металла, что является признаками наступления третьей – необратимой стадии хрупкости.

3. В соответствии с кинетикой развития хрупкости изменяется и морфология излома. Исходное вязкое разрушение сменяется типично хрупким отрывом при обратимой хрупкости. В дальнейшем, по мере развития необратимой хрупкости, наблюдается смешанное разрушение.

4. Структура оказывает значительное влияние на обратимую ВХ стали. Склонность стали к ВХ зависит от равномерности распределения водорода, так как локальное водородное разупрочнение повышает чувствительность стали к перегрузкам и преждевременному хрупкому разрушению. Показано, что переход от крупнозернистого феррита и нормализованной ферритно-перлитной структуры к улучшенной структуре мелкозернистого перлита понижает склонность наводороженной стали к неоднородности микродеформации. Максимальная однородность структуры, химического состава и полей внутренних напряжений, а также равномерное распределение и увеличение степени дисперсности структурных составляющих и дефектов понижают склонность наводороженной стали к неоднородности микродеформации, а, следовательно, повышают стойкость стали против обратимой ВХ.

5. Можно утверждать, что физическая природа процессов, происходящих в стали на обратимой и необратимой стадиях ВХ различна.

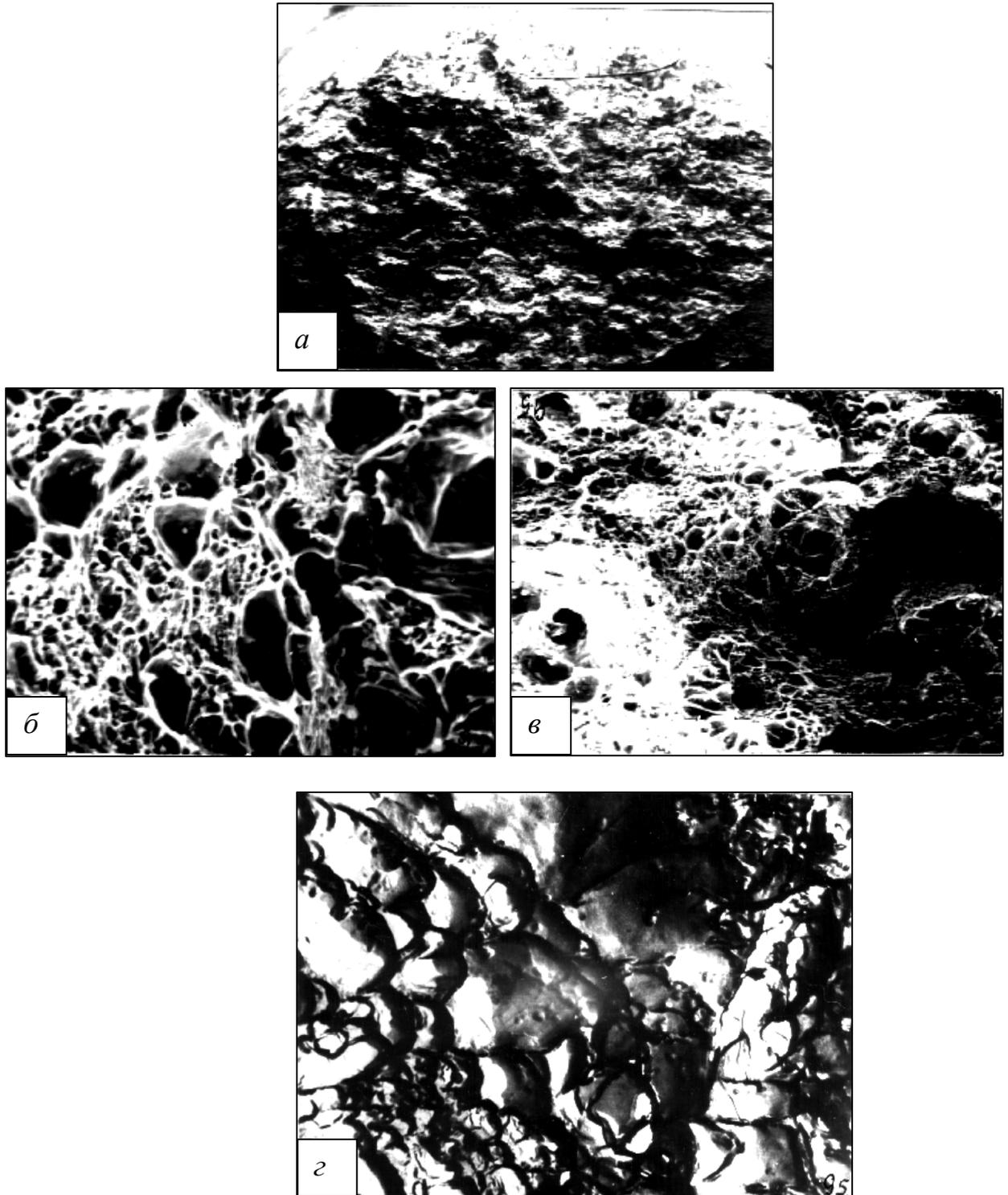


Рисунок 3.12 – Строение изломов образцов из стали 18ХГМФ без водорода:

а) – ($\times 50$), б) – ($\times 1000$), в) – ($\times 3000$) – сканирующая микроскопия;

г) – ($\times 6000$) – электронная микроскопия, угольная реплика [300,318]

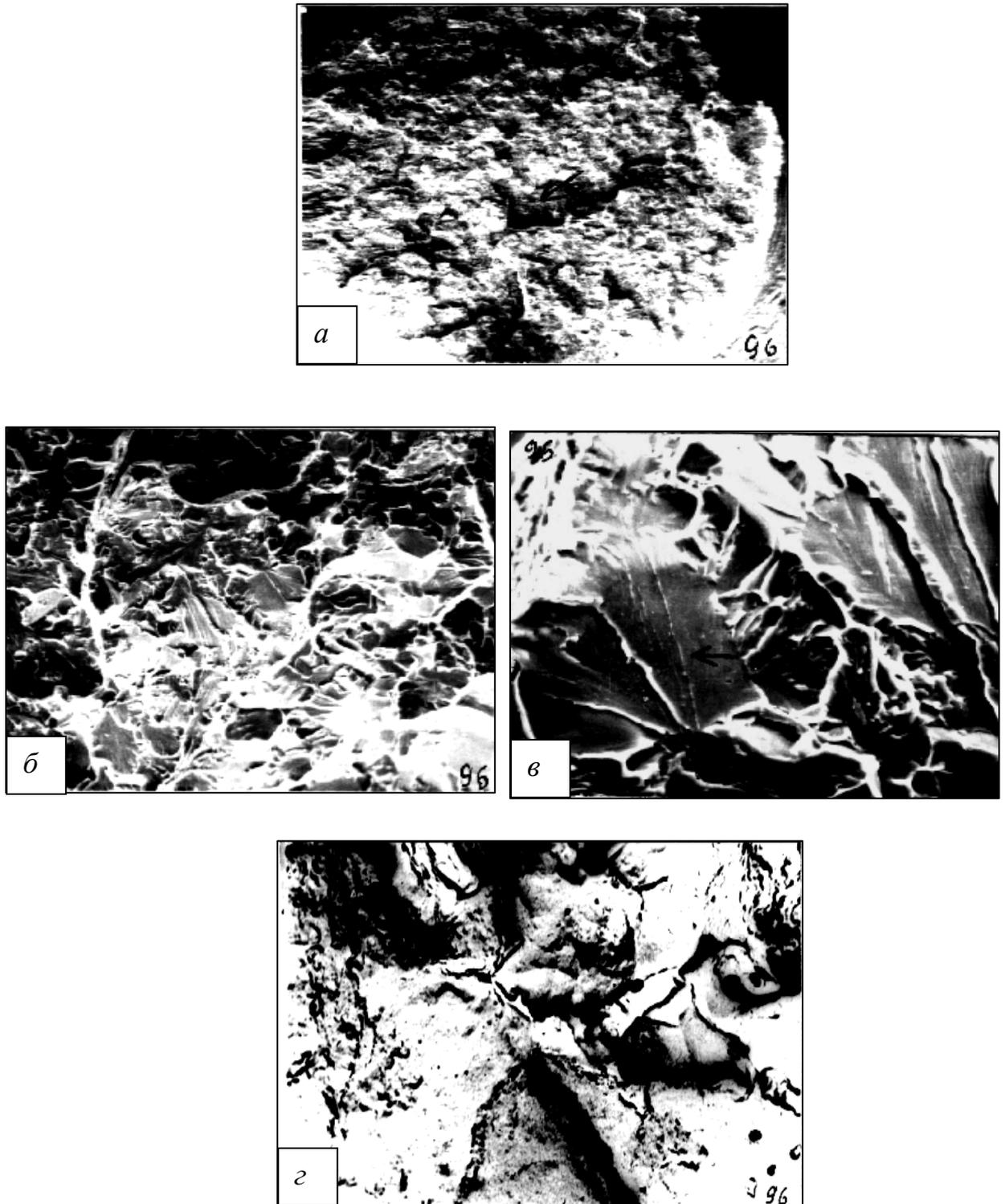


Рисунок 3.13 – Строение изломов образцов из стали 18ХГМФ после 3-х часов наводороживания (режим 2): а) – ($\times 50$), б) – ($\times 1000$), в) – ($\times 3000$) – сканирующая микроскопия; г) – ($\times 6000$) – электронная микроскопия, угольная реплика [300,318]

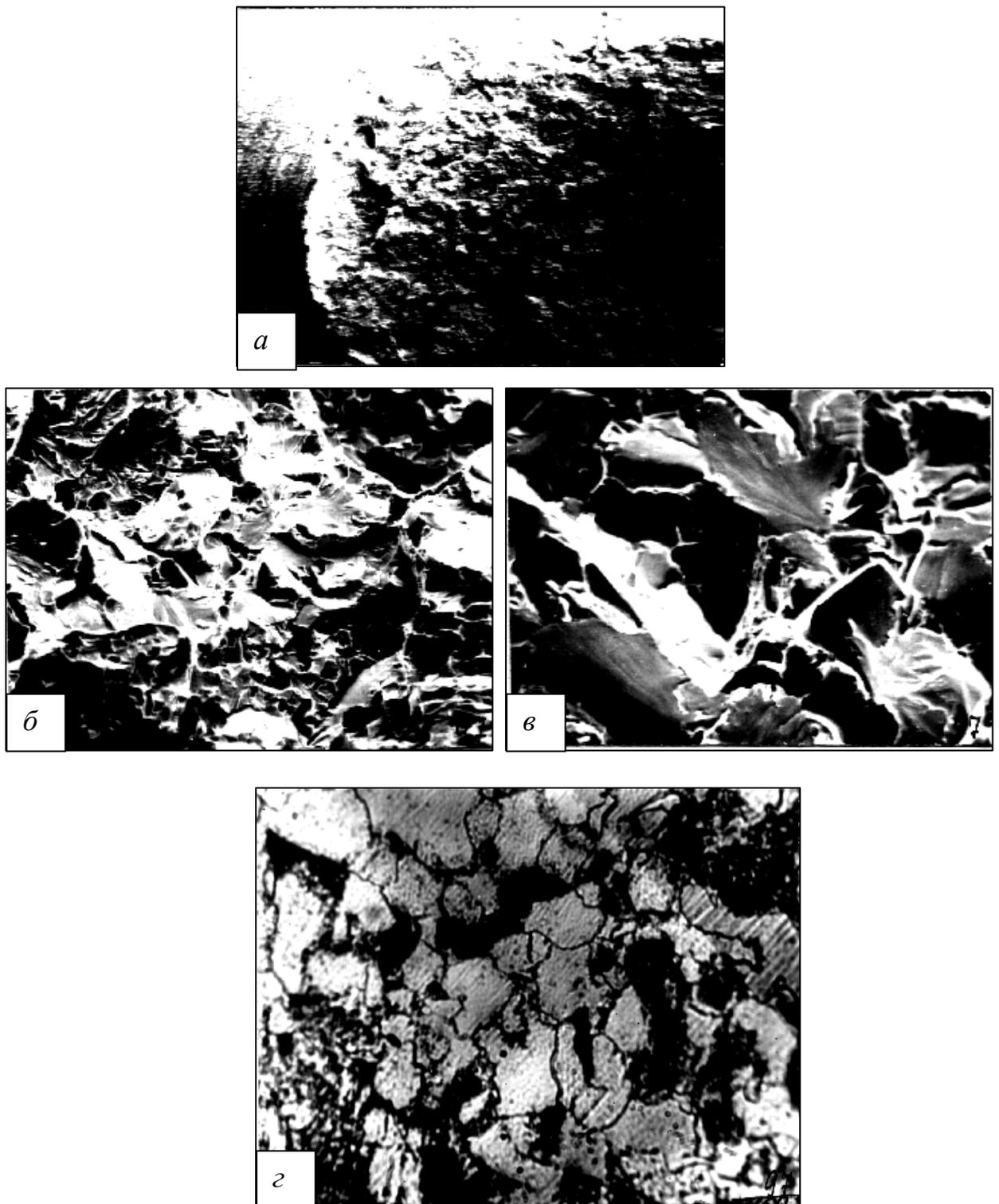


Рисунок 3.14 – Строение изломов и микроструктура г) – ($\times 1000$) образцов из стали 18 ХГМФ. Наводороживание 4,5 часа по режиму 2: а) – ($\times 50$), б) – ($\times 1000$), в) – ($\times 3000$) – сканирующая микроскопия [300,318]

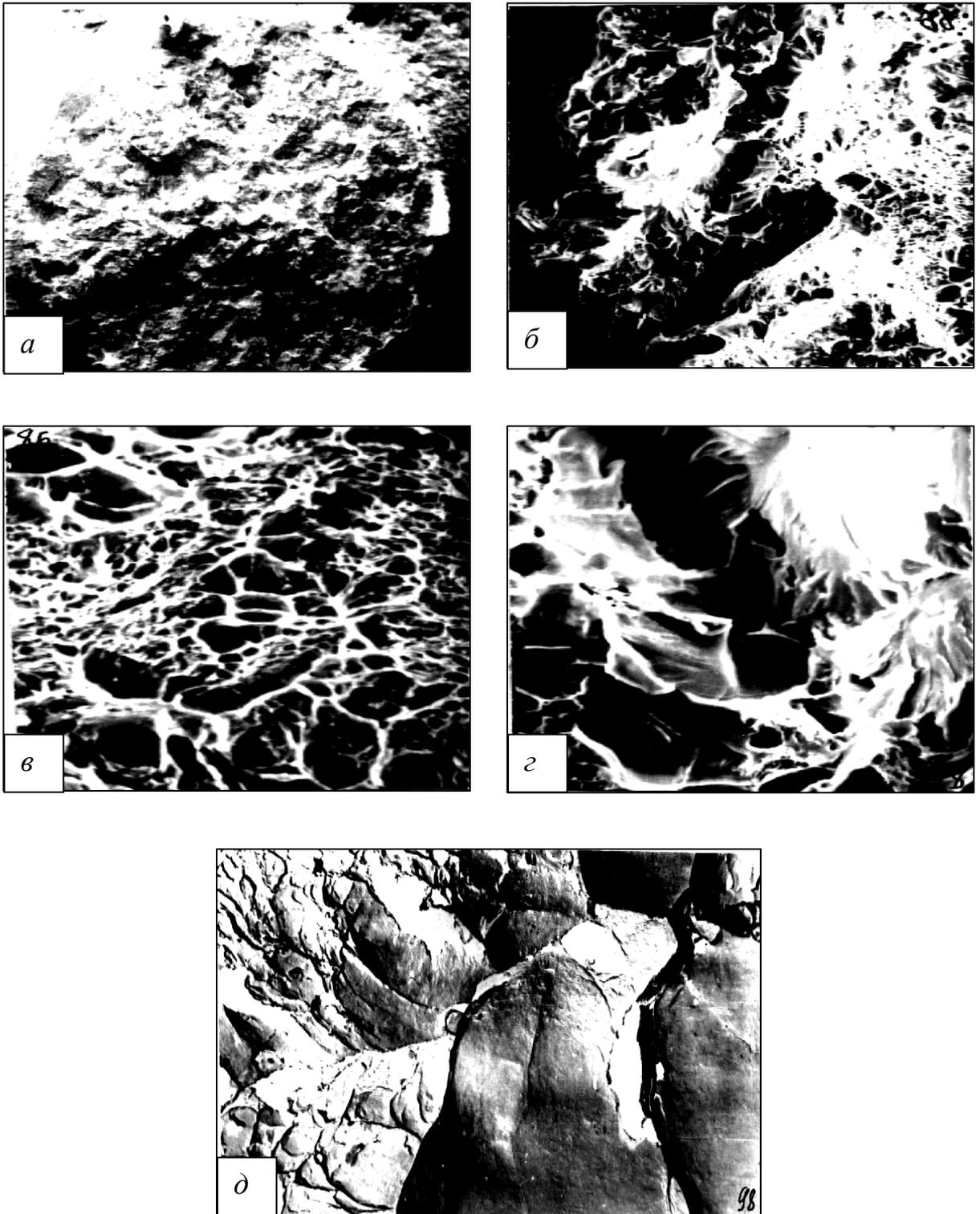


Рисунок 3.15 – Строение изломов образцов из стали 18ХГМФ после 25 часов наводороживания (режим 2):

- а) – ($\times 50$), б) – ($\times 1000$), в), г) – ($\times 3000$) – сканирующая микроскопия;
 д) – ($\times 6000$) – электронная микроскопия, угольная реплика [300,318]

ГЛАВА IV. ФИЗИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПРОЧНОСТИ НАВОДОРОЖЕННОЙ СТАЛИ

4.1 Феноменологический закон повреждаемости стали диффузионно-подвижным водородом и его экспериментальное обоснование. Синергизм металл-водородной системы

4.1.1 Термодинамика локальной повреждаемости открытой системы металл-водород. Феноменологический закон водородной повреждаемости

Как отмечалось выше, диффузионная подвижность водорода в железе при комнатной температуре на 12-13 порядков выше подвижностей других примесей внедрения, таких как углерод, азот, кислород и др. [50,67,117,276], поэтому диффузионный водород можно представить как неидеальный решеточный газ.

Используя модель решетчатого газа (РГ) [329] рассмотрим изохорно-изотермический процесс обратимого наводороживания металла [202,318]. Большой термодинамический потенциал [15,100] металла $\Omega = -PV$ в процессе наводороживания изменяется на конечную величину

$$\Delta\Omega = -V\Delta P \quad (4.1)$$

где V – объем,

ΔP – изменение давления металла.

Знак минус означает всестороннее растяжение. Соотношение (4.1) преобразуется к виду

$$\left(\frac{-\Delta P / P}{\Delta\Omega} \right)_{T,V} = \frac{1}{PV} \quad (4.2)$$

Водород в металле можно представить моделью РГ с большим термодинамическим потенциалом $RT \Gamma(a, T)$, где a – активность водорода, T – абсолютная температура.

Потенциал $\Gamma(a, T)$ определяется как предел большой статистической суммы по бесконечному числу узлов решетки [329]. Из условия аддитивности потенциалов для смеси нескольких веществ и сохранения энергии в системе металл - водород следует равенство:

$$\Delta\Omega = \Omega_1 - \Omega_2 = RT \Gamma(a, T) \quad (4.3)$$

где Ω_1 и Ω_2 – потенциалы металла до и после обратимого наводороживания.

Подстановка уравнения (4.3) в (4.2) приводит к выражению

$$\left(\frac{-\Delta P / P}{\Gamma(a)} \right)_{T, V} = \frac{RT}{PV} = \frac{1}{\beta} \quad (4.4)$$

Отношение $\beta = \frac{PV}{RT}$ имеет смысл «сжимаемости» металла.

Уравнение (4.4) определяет коэффициент кинетического (осмотического) давления решеточного водорода на металл. Аналогичный подход используется для вычисления упругих (обратимых) деформаций решетки металла, связанных с водородом [155,181]. Действительно, условие (4.4) можно записать как равенство

$$\bar{V} \Delta P = P_H \bar{V}_H \quad (4.5)$$

где \bar{V}, \bar{V}_H – молярные парциальные объемы;

$P_H, \Delta P$ – парциальное давление решеточного водорода и изменение давления наводороженного металла (водородное напряжение) соответственно.

Согласно [329], парциальное давление однородного PГ как открытой изотермической системы с независимым внешним объемом V_H , находящейся в контакте с кристаллической матрицей, равно

$$P_H = \frac{RT \Gamma(a, T)}{\bar{V}_H} \quad (4.6)$$

Уравнение (4.4) получается объединением выражений (4.5) и (4.6). Равенство (4.4) справедливо для обратимых процессов и переходит в неравенство (левая часть больше правой) для реальных необратимых процессов наводороживания и водородного охрупчивания.

Учет необратимости можно учесть, используя метод Леонтовича [120], и ввести в уравнение (4.1) слагаемое в виде произведения внутреннего дополнительного параметра Δy на соответствующий внешний параметр x

$$\Delta \Omega = - V \Delta P - x \Delta y \quad (4.7)$$

Преобразуя формулу (4.7) по типу (4.2) - (4.4), получим равенство:

$$\left(\frac{-\Delta P / P}{\Gamma(a)} \right)_{T, V} = \frac{1 + x \Delta y}{\beta} \frac{RT \Gamma(a)}{\beta}$$

Поскольку $\beta = \frac{PV}{RT}$ определяет исходное состояние металла, а необратимость наводороживания приводит к изменению этого состояния, то

числитель $\frac{1 + x\Delta y}{RT \Gamma(a)}$ можно представить величиной $\Delta\beta$ как мерой необратимости водородного охрупчивания. Тогда окончательно

$$\left(\frac{-\Delta P/P}{\Gamma(a)} \right)_{T,V} = \frac{\Delta\beta}{\beta} = \omega \quad (4.8)$$

Из выражения (4.8), а также из определений абсолютной вероятности $\frac{\Delta Z}{Z}$ состояния системы, и большого потенциала металла:

$$\Omega = -PV = -RT \ln Z$$

где Z – большая статистическая сумма [100], следует, что величина ω имеет смысл вероятности водородного охрупчивания:

$$\omega = \frac{\Delta \ln Z}{\ln Z}$$

Величину

$$\frac{-\Delta P}{P} = \frac{\Delta S}{S}$$

можно рассматривать как изменение когезионной прочности S металла под воздействием диффузионно-подвижного (решеточного) водорода.

В качестве усредненной величины когезионной прочности поликристаллитов можно использовать сопротивление микросколу S (отрыву). Тогда сжимаемость $\beta = \frac{PV}{RT}$ примет вид: $\beta = \frac{S\bar{V}}{RT}$ и определит молярную энергию связи поликристаллитов.

Уравнение (4.8) выражает термодинамический закон ВХ: *изменение когезионной прочности металла, отнесенное к величине потенциала внедренного водорода, определяет вероятность водородного охрупчивания и является мерой водородочувствительности металлической системы, отражающей ее повреждаемость водородом:*

$$\frac{\Delta S / S}{\Gamma (a)} = \omega = const. \quad (4.9)$$

Функцию ω в дальнейшем будем называть параметром водородной повреждаемости сплава.

Поскольку потенциал $\Gamma (a)$ в общем виде представляется степенным рядом активности водорода (первый член ряда – единица), величина ω численно равна изменению когезионной прочности ($\Delta S^0/S$) предельно разбавленного (назовем стандартного) раствора водорода в металле, когда потенциал $\Gamma (a) \rightarrow 1$, т. е. активность a за счет концентрации водорода C стремится к нулю. Уравнение (4.9) можно рассматривать как критериальное уравнение водородостойкости сплавов.

Введем величину ξ – плотности вероятности водородного охрупчивания или коэффициента удельной водородочувствительности сплава [318]:

$$\xi = \frac{\omega}{\beta} \quad (4.10)$$

Сопоставив соотношение (4.8) и формулу (4.10) найдем количественную меру (абсолютную величину) необратимости водородного охрупчивания:

$$\Delta\beta = \beta\omega = \xi\beta^2 \quad (4.11)$$

Выражение (4.9) с учетом формулы (4.10) преобразуется к виду

$$\omega = \frac{\Delta S^0}{S} = \xi \beta = \frac{\xi S \bar{V}}{RT}, \quad (4.12)$$

где \bar{V} – молярный объем металла равный $7,1 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3/\text{моль}$.

В соответствии с полученным выражением (4.12), можно предположить, что структурный параметра водородной повреждаемости ω учитывает как объемные (прочность S), так и поверхностные (каталитическая активность ξ) свойства стали.

В качестве усредненной величины когезионной прочности поликристаллитов можно использовать сопротивление микросколу (отрыву) S или эквивалентную характеристику – критический коэффициент интенсивности напряжений [133] K_{1C} :

$$S = \frac{K_{1C}}{(\pi \delta)^{0,5}} \quad (4.13)$$

где δ – структурный элемент, например размер зерна.

После подстановки (4.13) в (4.12) получается выражение для расчета изменения коэффициента трещиностойкости сплава ΔK_{1CH}^0 при стандартном наводороживании

$$\Delta K_{1CH}^0 = \omega \cdot K_{1C} = \frac{\xi K_{1C}^2 V}{RT(\pi \delta)^{0,5}} \quad (4.14)$$

Можно полагать, что в уравнениях (4.12) - (4.14) параметром ξ учитывается адсорбционный эффект наводороживания, т. е. роль поверхности сплава. Действительно, характеристика, аналогичная $\xi \cdot K_{1C}^2$, получается перемножением уравнений вязкости разрушения K_{1C}^2 и адсорбции Гиббса

$$\frac{\Delta\gamma}{\gamma} K_{1C}^2 = \Delta\gamma E$$

где $\frac{\Delta\gamma}{\gamma}$ – адсорбционное изменение поверхностной энергии;

E – модуль Юнга.

К уравнениям (4.8) и (4.12) можно прийти, если в рамках модели РГ принять концепцию адсорбционно-кинетического давления водорода на металл. Например, рассмотрим изотерму адсорбции идеально поляризуемого электрода [64]:

$$j(a_0) = a \exp\left(-\frac{\Delta G^0}{RT}\right) = a \xi' \quad (4.15)$$

где a_0 – поверхностная, a – объемная активности РГ;

ΔG^0 – стандартная энергия адсорбции;

$j(a_0)$ – изотерма адсорбции, вид которой обусловлен типом поверхностных взаимодействий.

Величина ξ' зависит от электрических свойств поверхности и характеризует ее адсорбционную активность. Условием (4.15) выражается связь активности РГ со свойствами поверхности, а условием (4.4) учитывается влияние объемной активности РГ и сжимаемости металла β на кинетическое давление РГ.

Для согласования объемной решеточной модели (4.4) с адсорбционными явлениями при водородном охрупчивании и изотермой адсорбции (4.15) необходимо объединить характеристики металла ξ и β с функцией активности РГ. Этому условию удовлетворяют уравнения (4.8) и (4.12). В таком случае вероятностная функция ω , согласно (4.12) и (4.14), представляет собой структурный параметр водородочувствительности металлической системы, учитывающий объемный β и поверхностный ξ компоненты ее когезионных свойств [202,318].

Феноменологический закон водородной повреждаемости (4.9) определяет отклик стали в докритическом интервале концентраций водорода, что позволяет использовать линейную термодинамику необратимых процессов и применять для условий локального равновесия в системе металл-водород метод потенциалов [208,318]. Из определения большого потенциала, а также из соотношения Гиббса – Дюгема для открытой гомогенной системы при условии, что $T, V = const$ следует, что

$$Vdp = Bd\mu_m + Nd\mu_H \quad (4.16)$$

где p – давление (гидростатический компонент напряжений);

μ_m, μ_H – химический потенциал соответственно металла и водорода;

B, N – число атомов соответственно металла и водорода;

$V = v_0(B + N)$ – локальный объем системы;

v_0 – объем, приходящийся в среднем на один атом раствора.

Введем в равенство (4.16) концентрацию водорода $C = N/B$; заменим $p \approx \sigma/3$, где σ – максимальное главное локальное напряжение.

Учтем, что

$$\frac{v_0(1+C)}{3} = V_{акт}$$

по смыслу представляет активационный объем металл-водородного взаимодействия. Из равенства (4.16) следует, что изменение химического потенциала водорода в металле может индуцировать внутренние напряжения и процессы диффузии металла, обусловленные $d\mu_m$. Если последним пренебречь ($d\mu_m = 0$, например, вследствие малости $V_{акт}$), то

$$V_{акт} d\sigma \approx C d\mu_H \quad (4.17)$$

В теории решеточного газа [329]

$$C d\mu = kT d\Gamma,$$

где kT – характерная тепловая энергия атомов;

$kT \cdot \Gamma(c)$ – потенциал (статистическая сумма) водорода в модели решеточного газа.

Допуская сохранение линейной связи (4.17) для конечных приращений σ и μ_H , имеем термодинамический аналог феноменологического закона (4.9) водородной повреждаемости:

$$V_{акт} \Delta\sigma = kT\Delta\Gamma(C) \quad (4.18)$$

где $\Delta\sigma$ – индуцированное водородом локальное напряжение.

Границы применимости уравнения (4.18) и явный вид функции $\Gamma(C)$ были найдены экспериментально [201,311,318].

Из равенства (4.18) после деления на характеристику прочности материала (например, сопротивление σ сдвигу или отрыву) можно получить выражение закона (4.9) и структурного параметра водородной повреждаемости ω :

$$\omega = \frac{kT}{\sigma V_{акт}} = \frac{kT}{A} \quad (4.19)$$

где A – работа, затрачиваемая на микродеформацию и разрушение материала в локальной области активации $V_{акт}$ процесса (работа образования субмикротрещины).

Уравнение (4.19) дает термодинамическое определение параметра водородной повреждаемости ω (и параметра водородостойкости $W = \omega^{-1}$) как работы микродеформации и разрушения:

$$A = \sigma V_{акт} = \frac{kT}{\omega} = WkT \quad (4.20)$$

Известно [82], что предельная плотность энергии деформации u пластичных материалов контролируется прочностью межатомной связи и является фундаментальной характеристикой сопротивления материала разрушению. С учетом плотности скрытой (латентной) энергии w , накопленной материалом в процессе технологической обработки, работу A микроразрушения можно представить как разность [273]:

$$A = W kT = (u - w) V_{акт} \quad (4.21)$$

Из уравнения (4.21) видно, что, работа A микроразрушения, а, следовательно, и водородостойкость стали W зависят не только от прочности межатомной связи (когезии решетки), но и от дефектов структуры, а также от кинетики процесса деформации, отражаемой активационным объемом. В этой связи понятно развитие разных гипотез водородной хрупкости (декогезионно-адсорбционной, дислокационно-ловушечной и т. д.), учитывающих отдельные аспекты водородостойкости.

4.1.2 Экспериментальное обоснование феноменологического закона и параметра водородной повреждаемости. Синергизм металл-водородной системы

Получено экспериментальное подтверждение феноменологического закона и параметра ω . В работах [2,311,318 и др.] в качестве уровня повреждаемости использовали соотношение:

$$\frac{S - S_H}{S} = \frac{\Delta S}{S}$$

где S – сопротивление отрыву исходного материала;

S_H – сопротивление отрыву после наводороживания.

Показано, что экспериментальные зависимости относительного изменения прочности на отрыв $\Delta S/S$ от концентрации диффузионно-подвижного (летучего) водорода $C_{диф}$ линейны (рисунок 4.1), в отличие от трехстадийной зависимости $\Delta S/S$ от общей концентрации $C_{общ}$ (рисунок 4.2).

Из рисунка 4.1 видно, что независимо от режима наводороживания относительное изменение сопротивление отрыву $\Delta S/S$ снижается пропорционально увеличению концентрации диффузионно-подвижного $C_{диф}$ (летучего) водорода. Результаты оформлены в виде эмпирических линий регрессионных зависимостей понижения $\Delta S/S$ от концентрации $C_{диф}$. Там же указаны значения коэффициентов корреляции r и дисперсия δ функций $\Delta S/S$ вокруг эмпирических линий регрессии. Зависимость $\Delta S/S$ от концентрации $C_{диф}$ водорода на рисунке 4.1 в первом приближении линейна и описывается эмпирическим уравнением повреждаемости (4.22), идентичным уравнению феноменологического закона (4.9*) [2,311,318]:

$$\frac{\Delta S}{S} = \omega + BC_3 = \omega \left(1 + kC_{диф} \right) = \omega \cdot f \left(C_{диф} \right) \quad (4.22)$$

где k – коэффициент активности диффузионно-подвижного водорода.

$$\frac{\Delta S}{S} = \omega \cdot \Gamma(C) \quad (4.9^*)$$

Сравнивая феноменологическое уравнение закона повреждаемости (4.9*) с эмпирическим уравнением (4.22), видим, что они идентичны.

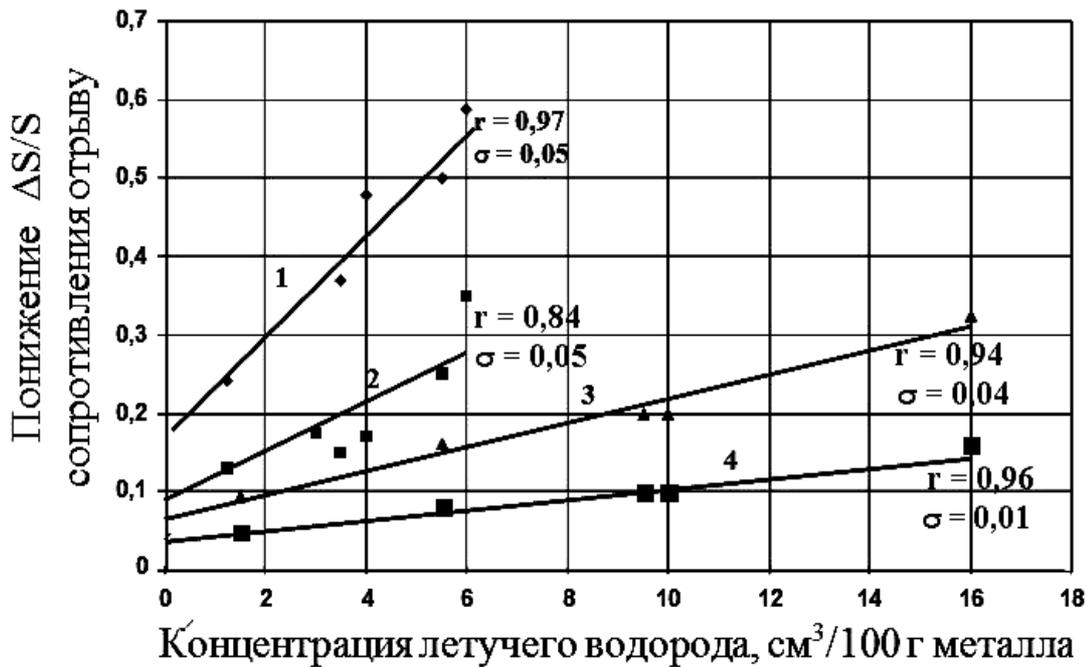


Рисунок 4.1 – Влияние концентрации C летучего (диффузионно-подвижного) водорода на понижение $\Delta S/S$ сопротивления отрыву: 1,2 – сталь 18ХГМФ; 3,4 – сталь 20; 1,3 – испытания в наводороживающей среде; 2,4 – испытания на воздухе [2,311,318].

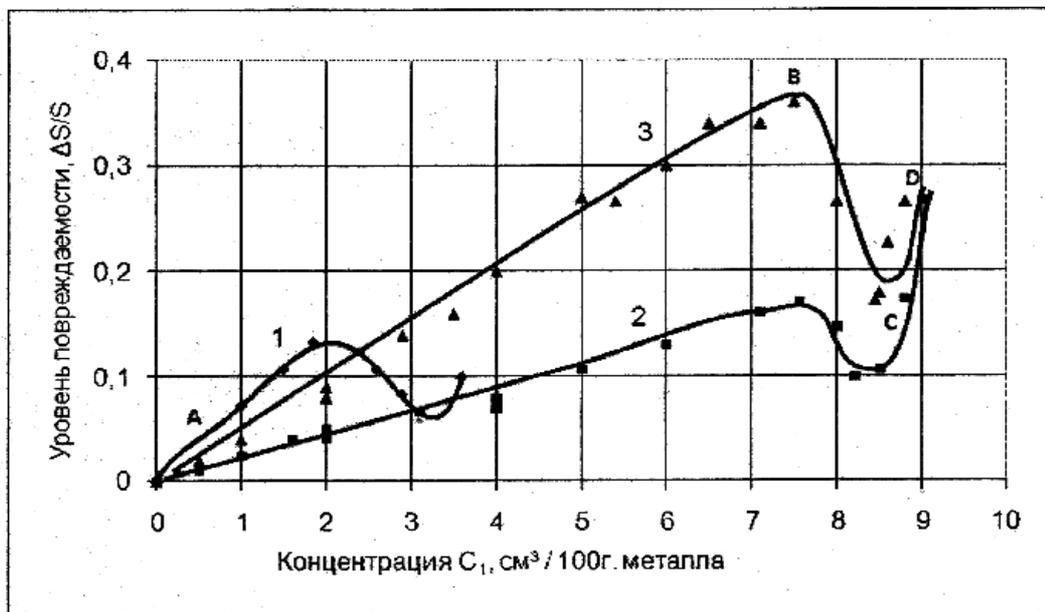


Рисунок 4.2 – Зависимость уровня повреждаемости стали 18ХГМФ от общей концентрации всего абсорбированного водорода: цифрами 1-3 отмечены режимы наводороживания; АВ – участок обратимой ВХ, СД – участок необратимой ВХ [2,311,318]

В уравнении (4.9^{*}) величина ω численно равна изменению когезионной прочности ($\Delta S^0/S$) предельно разбавленного раствора водорода в металле, когда потенциал $\Gamma(a) \rightarrow 1$, т. е. активность a за счет концентрации C водорода стремится к нулю. Поэтому, экстраполяцией графиков $\Delta S/S$ на нулевую концентрацию летучего водорода находится параметром водородной повреждаемости ω [2,311,318]. Параметр ω в уравнении (4.22) зависит от свойств материала и условий испытания на отрыв (в электролите или на воздухе) и не зависит от режимов наводороживания.

Из уравнений (4.9^{*}) и (4.22) следует, что повреждаемость стали диффузионно-подвижным водородом – эффект не аддитивный, а синергетический, при котором нарушаются линейные принципы аддитивности и суперпозиции. Свойства стали (параметр ω) и функция концентрации водорода $\Gamma(C)$ в уравнении (4.9^{*}) или функция $f(C_{diff})$ в уравнении (4.22) при ВХ не суммируются, а перемножаются [2,311,318].

Поскольку постоянная ω определяет склонность стали к ВХ, предложен и защищен авторским свидетельством «Способ оценки склонности стали к ВХ» по параметру ω [12]. Численные значения параметра водородной повреждаемости ω и водородостойкости ω^{-1} некоторых испытанных марок стали, в соответствии с [12] представлены в таблице 4.1.

Таблица 4.1 – Значения параметра ω и ω^{-1} некоторых марок стали

Марка стали	Вид обработки	ω	ω^{-1}
Сталь 20	Нормализация, 920 °С	0,05	20
X46	Контролируемая прокатка	0,028	36,7
30ХМА	Закалка 880 °С, отпуск 560 °С	0,025	40
18ХГМФ	Нормализация 900 °С, отпуск 650 °С	0,18	5,6
30ХМА	Закалка 880 °С, отпуск 380 °С	0,30	3,3

Таким образом, подводя итог к разделу 4.1 можно заключить следующее:

1. Термодинамический анализ неравновесной системы металл-водород с использованием модели решетчатого газа позволил сформулировать феноменологический закон водородной повреждаемости. Параметром ω в феноменологическом законе водородной повреждаемости определяет вероятность водородного охрупчивания стали и является мерой водородочувствительности металлической системы, отражающей ее повреждаемость водородом. Параметр ω учитывает как объемные (прочность S), так и поверхностные (каталитическая активность ξ) свойства стали.

2. Приведено термодинамическое определение параметра водородной повреждаемости ω (и параметра водородостойкости $W = \omega^{-1}$) как работы микродеформации и разрушения материала в локальной области активации процесса (работы образования субмикротрещины). Показано, что, работа микроразрушения, а, следовательно, и водородостойкость стали зависят не только от прочности межатомной связи (когезии решетки), но и от дефектов структуры, а также от кинетики процесса деформации, отражаемой активационным объемом. В этой связи становится понятным развитие различных гипотез ВХ (декогезионно-адсорбционной, дислокационно-ловушечной и т. д.), учитывающих отдельные аспекты водородостойкости.

3. Получено экспериментальное обоснование феноменологического закона и параметра водородной повреждаемости. Показано, что зависимость уровня повреждаемости $\Delta S/S$ от концентрации $C_{\text{диф}}$ летучего (диффузионно-подвижного) водорода линейна, в отличие от зависимости $\Delta S/S$ от общей концентрации, и описывается уравнением, идентичным уравнению феноменологического закона водородной повреждаемости. Экстраполяцией графиков $\Delta S/S$ на нулевую концентрацию летучего водорода получен параметр водородной повреждаемости ω . Таким образом, полученные зависимости понижения сопротивления отрыву $\Delta S/S$ от концентрации C_3 диффузионно-подвижного водорода и эмпирическое

уравнение повреждаемости являются экспериментальным обоснованием феноменологического синергетического закона водородной повреждаемости.

4. Из эмпирического выражения уравнения повреждаемости и феноменологического закона следует, что ВХ стали – эффект не аддитивный, а синергетический, при котором нарушаются линейные принципы аддитивности и суперпозиции. Свойства стали (параметр ω) и функция концентрации водорода $\Gamma(C)$ в уравнении (4.9*) или функция $f(C_{diff})$ в уравнении (4.22) при ВХ не суммируются, а перемножаются.

4.2 Критическая концентрация (активность) водорода – термодинамический эквивалент структурного параметра водородостойкости

Введенное Трояно понятие о критической концентрации водорода служит основой практически любой современной теории ВХ [130]. По мнению Трояно, недостатком исследований ВХ является то, что количественно величина критической концентрации C_* водорода не определена [393]. Ни аналитических, ни экспериментальных методов определения этой величины не предложено. По существу C_* остается гипотетическим или подгоночным параметром. Усилия по изучению ВХ сводятся к эмпирическому постулату: сочетание критических концентраций водорода и интенсивности напряжений в устье трещины является константой данного материала (см. формулу 1.14). Авторы [157] отмечают, что критическая концентрация водорода C_* – неявная функция времени, свойств материала, среды, напряженного состояния. Был бы прямой способ определения C_* , теория была бы закончена.

Предельная концентрация водорода, выше которой в металле возникают трещины, зависит от эффективной летучести (активности или фугитивности) водорода и чистоты железа [242,376]. Однако в абсолютном большинстве экспериментов по влиянию водорода на механические

характеристики материалов активность не учитывается, хотя и установлено, что максимальное разрушающее влияние наблюдается, когда эффузия водорода из металла достигает наибольшей скорости, т.е. водород имеет предельную диффузионную подвижность и активность.

Известно, что максимально ВХ проявляется при внедрении первых порций активного диффузионно-подвижного водорода [93,102,388]. Энергия активации $E_{акт}$ диффузии такого водорода близка к $E_{акт}$ высокотемпературной диффузии и составляет $E_{акт} \approx 12,6 \text{ кДж/моль}$, которая почти в 3 раза ниже энергии активации диффузии водорода, связанного ловушками ($E_{акт} \sim 37 \div 42 \text{ кДж/моль}$) [51,141,232, 242].

Ниже проанализированы основные результаты, вытекающие из рассмотренных выше зависимостей хрупкой прочности S стали от концентрации диффузионно-подвижного (летучего) водорода C_1 и связанного (молизованного) водорода C_2 . Показано, что критическая концентрация C_* водорода является термодинамическим эквивалентом структурного параметра водородостойкости $W = 1/\omega$ и может быть выражена или через концентрацию диффузионно-подвижного водорода, или молекулярного водорода. Предложены уравнения декогезии, по которым рассчитываются значения критических концентраций и активностей водорода.

Как отмечалось в разделе 4.1.1 уравнение (4.9) определяется прочность наводороженного металла и может быть представлено в виде:

$$\frac{\Delta S}{S} = \omega \Gamma(a) \quad (4.23)$$

Условие предельного равновесия наводороженного металла достигается при $\Delta S/S \rightarrow 1$, что означает разрыв (декогезию) металла водородом. При этом из уравнения (4.23) следует определение критического

потенциала (активности a_* или концентрации C_*) водорода в металле как термодинамического эквивалента структурного параметра водородостойкости:

$$\Gamma(a^*) = \frac{1}{\omega} = W \quad (4.24)$$

где W – водородостойкость.

Согласно [197,311,318], коэффициент водородной декогезии (потери хрупкой прочности) $\beta_1 = \Delta S / S$ при обратимой ВХ описывается уравнением:

$$\beta_1 = \omega \exp(\gamma \cdot C_1)^{0,5} = \omega \exp a_1^{0,5} = \exp(a_1^{0,5} - a_{1*}^{0,5}) \quad (4.25)$$

В случае необратимой ВХ

$$\beta_2 = \omega (\gamma \cdot C_2)^{0,5} = a_2^{0,5} \exp(-a_{1*}^{0,5}) \quad (4.26)$$

где γ – коэффициент активности диффузионно-подвижного водорода в металле;

a_{1*} и a_{2*} – критическая активность диффузионно-подвижного водорода и молекулярного водорода в металле соответственно;

$C_{1*} = a_{1*} / \gamma$ и $C_{2*} = a_{2*} / \gamma$ – критическая концентрация диффузионно-подвижного водорода и молекулярного водорода в металле соответственно.

Из уравнения (4.25) при $\beta_1 \rightarrow 1$, что означает разрыв поликристалла водородом, следует параметрическое уравнение – условие декогезии наводороженного металла при обратимой ВХ:

$$W = 1/\omega = \exp(\gamma \cdot C_{1*})^{0,5} \quad (4.27)$$

По уравнению (4.27), зная ω , можно рассчитать критическую концентрацию диффузионно-подвижного водорода в данном сплаве. Как видно из уравнений (4.25) и (4.26), критическая активность (концентрация) водорода является пределом насыщения стали при обратимой ВХ и определяет интенсивность растрескивания (чувствительность к трещине) при необратимой ВХ. Из выражения (4.27) следует, что параметр ω имеет смысл вероятности декогезии стали при ВХ.

Из уравнения (4.26) при $\beta_2 \rightarrow 1$ можно получить условие декогезии при необратимой ВХ:

$$W = 1/\omega = a_{2*}^{0.5} \quad (4.28)$$

где a_{2*} – критическое давление (активность) молекулярного водорода, необходимое для продвижения микротрещины.

Из формулы (4.28) видно, что показатель водородостойкости стали W равен критическому давлению (активности) молекулярного водорода в трещинах.

Соотношение между критической активностью диффузионно-подвижного и молекулярного водорода в металле следует из выражений (4.27) и (4.28)

$$a_{2*} = \exp 2a_{1*}^{0.5} \quad (4.29)$$

Аналитическое выражение потенциала $\Gamma(a)$ известно для идеального решеточного газа (РГ) [329]:

$$\Gamma(a) = \ln(1 - \rho) \approx \rho \approx C$$

где ρ – плотность распределения РГ по узлам решетки (концентрация).

Критерий водородочувствительности (4.9) в модели идеального решеточного газа примет вид:

$$\omega = \frac{\Delta S / S}{\Delta \rho},$$

т. е. будет определяться отношением изменения когезионной прочности к соответствующей концентрации водорода.

Модель РГ позволяет оценить коэффициент относительной активности γ водорода в металле. Для этого нужно сопоставить парциальное давление P_H решеточного и континуального P_{H2} водорода

$$a = \frac{P_H}{P_{H2}} = \gamma \rho \quad (4.30)$$

Если использовать уравнение Клапейрона - Менделеева для континуального водорода и уравнение состояния идеального РГ [100,329]:

$$P_H V_H = -RT \ln(1 - \rho) \approx RT \rho$$

то из выражения (4.30) получается, что коэффициент относительной активности водорода равен:

$$\gamma = \frac{V_{H2}}{2 V_H} \quad (4.31)$$

Здесь знаменатель увеличен вдвое, чтобы учесть диссоциацию молекулы при переходе водорода из континуального в решеточный газ.

При подстановке значений $V_{H2} = 22400 \text{ см}^3/\text{моль}$ и для водорода в железе $V_H = 2 \text{ см}^3/\text{г-ат}$ [181] в формулу (4.31) получаем значение коэффициента относительной активности водорода $\gamma = 5600$ для системы сталь-водород.

Выражение (4.31) в размерности $[\text{см}^3/100 \text{ г}]^{-1}$ имеет вид: $\gamma = \frac{100A}{V_{H2}},$

где – A атомный вес металла.

Экспериментальная проверка уравнений (4.8 - 4.9), (4.25 - 4.26) и (4.31) выполнялась в работе [192,221]. Величина S (прочность на отрыв) оценивалась по разрывной прочности образцов с надрезом. Изменение $\Delta S / S$ при обратимом и необратимом водородном охрупчивании (ВО) было сопоставлено соответственно с концентрациями свободного (диффузионно-подвижного) C_1 , и малоподвижного (молекулярного) C_2 водорода.

По экспериментальным зависимостям, полученным при пяти режимах наводороживания в сероводородсодержащих средах (рН от 0,6 до 3,5) [192], определили значение коэффициента относительной активности водорода $\gamma \approx 0,25 \text{ (см}^3/100\text{г)}^{-1}$, или $\gamma \approx 5000$ при пересчете на атомную (мольную) концентрацию.

Явный вид термодинамического потенциала подвижного водорода в стали, согласно [221], представляется экспонентой

$$\Gamma (a_1) = \exp (4700 C_1)^{0.5} \quad (4.32)$$

где $\gamma_1 = 4700$ с дисперсией 300.

Потенциал малоподвижного водорода в стали равен

$$\Gamma (a_2) = (5500 C_2)^{0.5} \quad (4.33)$$

где $\gamma_2 = 5500$ с дисперсией 800.

Как видно, расчетное значение коэффициента относительной активности водорода $\gamma = 5600$ по формуле (4.31) находится в доверительном интервале экспериментально наблюдаемых значений.

Критическая концентрация (активность) водорода в стали может быть рассчитана для подвижного и молизованного водорода из уравнений (4.32), (4.24) и (4.33), (4.24) соответственно.

Для диффузионно-подвижного водорода:
$$a_1^* = \gamma_1 C_1^* = (\ell n \omega)^{-2} \quad (4.34)$$

Для малоподвижного водорода:
$$a_2^* = \gamma_2 C_2^* = (\omega)^{-2}$$

Корреляционно-регрессионный анализ экспериментальных результатов подтвердил закон ВО (4.8 - 4.9) и критерий водородочувствительности ω стали.

В таблице 4.2 приведены экспериментальные характеристики ω , C_1^* , S , полученные по методике [192,221] и уравнениям (4.23), (4.32), (4.34) для некоторых марок стали.

Таблица 4.2 – Режимы термообработки, характеристики прочности, водородоповреждаемости и критической концентрации некоторых марок стали [318]

Марка стали, обработка	σ_B , МПа	$\sigma_{0,2}$, МПа	S , МПа	ω , %	C_1^* , см ³ /100 г. мет.
Сталь 20, нормализация 910 °С	430	300	960	5,0	36
X46, контролируемая прокатка	540	380	1150	2,8	51
30ХМА, закалка 880 °С, отпуск 580 °С	800	670	1630	2,6	53
18Х1Г1МФ, нормализация 1040 °С, отпуск 740 °С	850	650	1500	18,0	12
30ХМА, закалка 880 °С, отпуск 400 °С	1100	870	2200	30,0	6

Видно, что значения критической концентрации для диффузионно-подвижного водорода в стали C_1^* по порядку величины совпадают с известными оценками [141].

Следует отметить, что водородостойкость W или обратная ей величина – вероятность декогезии ω , как это следует из уравнений (4.23) и (4.25 - 4.26), равны отношению "текущих" значений потери хрупкой прочности $\Delta S/S$ и соответствующих активностей a водорода. Эти отношения обладают свойством постоянства для каждой структуры стали, т. е. при оценке стали необходимо сопоставить действие и его результат. Выбор деформационных показателей взамен силовых, видимо, не играет роли. К такому пониманию критерия склонности стали к ВХ близко подошел автор работы [253]. Им предложено критической считать концентрацию водорода, при которой свойства стали становятся квазипостоянными. Все имеющиеся способы оценки стали на склонность к ВХ учитывают или концентрации водорода, или изменения свойств материалов.

Таким образом, подводя итог к разделу 4.2 можно заключить следующее:

1. Определение критического потенциала (активности a^* или концентрации C^*) водорода в металле как термодинамического эквивалента структурного параметра водородостойкости следует из условия предельного равновесия наводороженного металла, которое достигается при $\Delta S/S \rightarrow 1$, что означает разрыв (декогезию) металла водородом в уравнении синергетического закона.

2. Показано, что критическая активность (концентрация) диффузионно-подвижного водорода является пределом насыщения стали при обратимой ВХ и определяет интенсивность растрескивания (чувствительность к трещине) при необратимой ВХ.

3. Критическая концентрация C^* и критическая активность a^* могут быть рассчитаны через параметр водородоповреждаемости ω и коэффициент относительной активности водорода γ из условий декогезии для обратимой и необратимой ВХ соответственно. Расчетные значения критической концентрации по уравнениям находятся в доверительном

интервале экспериментально наблюдаемых значений, и по порядку величины совпадают с известными литературными данными.

4. Произведена теоретическая оценка коэффициентов относительной активности водорода γ в металле, согласно модели РГ, а также экспериментальная проверка полученных уравнений. Расчетные значения коэффициентов относительной активности водорода γ находятся в доверительном интервале экспериментально наблюдаемых значений.

5. Из условий декогезии наводороженного металла следует, что параметр повреждаемости ω имеет смысл вероятности декогезии стали при обратимой ВХ, а при необратимой ВХ показатель водородостойкости стали $W = \omega^{-1}$ равен критическому давлению (активности) молекулярного водорода в трещинах. Таким образом, стойкость стали против обратимой и необратимой ВХ определяется одним структурным параметром – водородостойкостью W .

6. Водородостойкость W или обратная ей величина – вероятность декогезии ω , как это следует из уравнений, равны отношению "текущих" значений потери хрупкой прочности $\Delta S/S$ и соответствующих активностей a водорода. Эти отношения обладают свойством постоянства для каждой структуры стали, т. е. при оценке стали необходимо сопоставить действие и его результат. Все имеющиеся способы оценки стали на склонность к ВХ учитывают или концентрации водорода, или изменения свойств материалов.

4.3 Закон водородной повреждаемости в связи с результатами известных теорий водородной хрупкости

Закон водородной повреждаемости сопоставлен с выводами известных теорий и моделей ВХ [192,318]. На рисунке 4.3 показаны известные из литературы [91,192,357,333,375,386] экспериментальные данные по ВХ конструкционной стали.

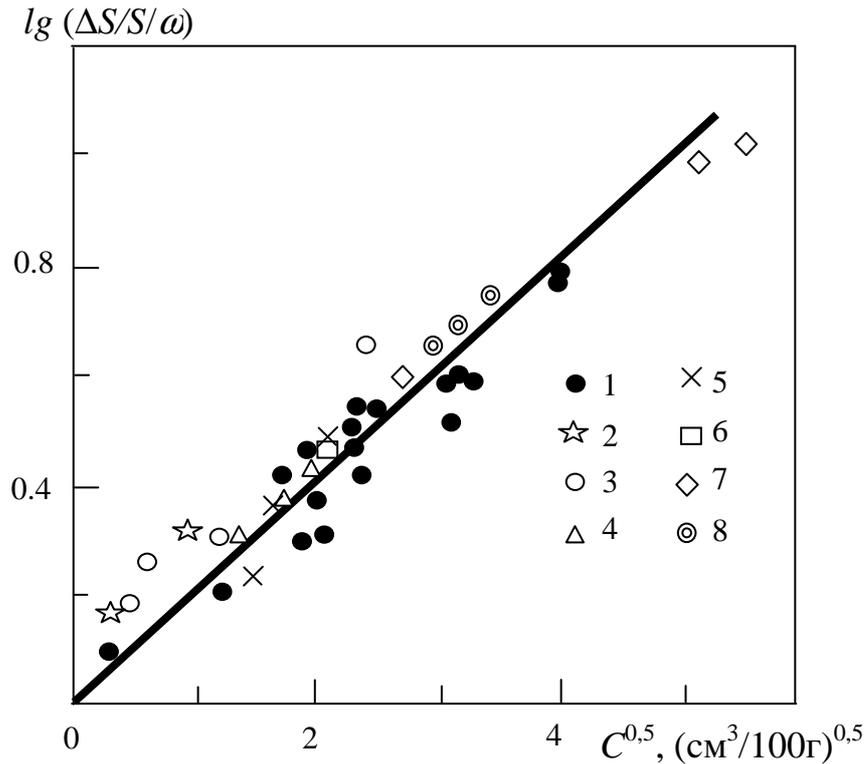


Рисунок 4.3 – Закон водородной повреждаемости конструкционной стали для диффузионно-подвижного водорода (сплошная линия) и экспериментальные данные по водородной повреждаемости различных марок стали (температура комнатная) [318]:

1 – сталь 20 и 18Х1Г1МФ [192]; 2 – низкоуглеродистая сталь Si-Mn-Cr [333]; 3 – сталь СМ3 [333]; 4 – высокопрочная сталь AISI4340 [375]; 5 – НТ80, закалка [357]; 6 – железо техническое [357]; 7 – сталь низкоуглеродистая [91]; 8 – феррит с 10 % никеля [386]

Эти результаты, полученные как при газовом, так и при электрохимическом наводороживании, были обработаны с использованием закона водородной повреждаемости для диффузионно-подвижного водорода [192]:

$$\frac{\Delta S}{S} = \omega \cdot \exp(0,25 C)^{0,5} \quad (4.35)$$

В таблице 4.3 приведены рассчитанные значения параметра водородной повреждаемости ω и критической концентрации C_* по экспериментальным результатам различных исследований [91,192,357,333,375,386]. Как видно из таблицы 4.3, обработка литературных данных подтвердила уравнение (4.35). Стали, сходные по структуре и прочности, имеют практически одинаковые значения. Оценки C_* близки к экспериментальным значениям [395]. Характерно, что расчет Ориани [375] для высокопрочной стали предсказывал значение $C_* = 200-400 \text{ см}^3/100 \text{ г}$, что противоречило эксперименту [395], однако обработка результатов Ориани по уравнению (4.35) дает значения концентрации $C = 2 - 4 \text{ см}^3 / 100 \text{ г}$, критической концентрации $C_* = 6 \text{ см}^3 / 100 \text{ г}$, которые согласуются с опытными данными работы [395].

Обратимся к моделям ВХ [353,361,390]. Большинство расчетов ВХ стали основываются на признании ведущей роли или химического потенциала водорода в металле (теория декогезии), или адсорбционного понижения поверхностной энергии. С термодинамической точки зрения концепции декогезии и адсорбции эквивалентны.

Р. Томсон использовал адсорбционную модель ВХ, учел неоднородность деформации и упрочнение металла в устье трещины [390].

Из условия термодинамического равновесия системы трещина – водород Томпсоном получено уравнение, хорошо описавшее опыты Ориани и др. Уравнение Томсона [390] можно представить в следующем виде:

$$\frac{\Delta K_1 / K_1}{\ln(P/kT)} = \frac{kT}{2a^2 \gamma} \left(\frac{1+2n}{6n} \right) \left(1 + \frac{2E}{\Delta\mu_H} \right) = \omega \sim \xi \cdot n^{-1} \quad (4.36)$$

где n – показатель деформационного упрочнения;

K_1 – коэффициент интенсивности напряжений;

$a = 2,48 \text{ \AA}$ – период решетки железа;

$\gamma = 1,975 \text{ Дж} \cdot \text{м}^{-2}$ – поверхностная энергия;

$T = 294 \text{ К}$;

E – энергия связи адсорбированных атомов на поверхности;

$1 + \frac{2E}{\Delta\mu_H} = \xi$ – характеристика адсорбционного взаимодействия.

Соотношение (4.36) выражает синергетический закон водородной повреждаемости (4.9), поскольку выражение $kT \cdot \ln \frac{P}{kT} = \Delta\mu_H$ представляет собой приращение химического потенциала внешнего водорода.

Согласно уравнению (4.36) повреждаемость ω возрастает с увеличением энергии адсорбции ξ водорода и уменьшается с ростом способности металла к упрочнению n . Поскольку типичные значения $n = 0,1 - 0,3$, то для пластичных сталей, если пренебречь адсорбцией, уравнение (4.36) предсказывает значения параметра водородной повреждаемости $\omega = 0,01 - 0,03$.

Для высокопрочных сталей основной вклад в повреждаемость будет вносить коэффициент адсорбционного взаимодействия ξ . При физической адсорбции водорода на железе энергия связи $E = 12 - 20 \text{ кДж/моль}$ [353], если принять давление внешнего водорода $\sim 10^{-2} \text{ атм.}$ (опыты Ориани [375]), то из выражения (4.36) имеем значение параметра водородной повреждаемости $\omega = 0,03 - 0,07$. В случае же хемосорбции энергия связи $E = 50 - 95 \text{ кДж/моль}$ [353] значения ω будут $0,2 - 0,4$.

Из таблицы 4.3 расчетных значений параметра водородной повреждаемости ω и критической концентрации C_* по литературным данным различных исследований видно, что оценки ω и C_* , полученные на основе адсорбционно-деформационной модели Томсона, совпадают с данными таблиц 4.1 и 4.2 и пригодны для качественного описания ВХ и пластичных и высокопрочных сталей.

Таблица 4.3 – Рассчитанные значения параметра водородной повреждаемости ω и критической концентрации C_* по экспериментальным результатам различных исследований [318]

Марка стали, термообработка	Условия наводороживания	$\sigma_{0,2}$ МПа	S , МПа	ω	C_* , см ³ / 100г.	Источ- ник
Сталь 20, нормализация	H ₂ S, электролит, pH 0,6-4,3	300	960	0,05	36	[192]
Низкоуглеродистая сталь	То же, pH 1-6	-	600	0.025	54	[91]
X46, контролируемая прокатка	То же, pH 0,6-3,5	380	1150	0.028	51	[192]
30ХМА, улучшение	То же, pH 0,6	670	1630	0,026	53	[192]
18Х1Г1МФ, отпуск 740°C	То же, pH 0,6-4,3	650	1500	0,18	12	[192]
Низкоуглеродистая сталь Si-Mn-Cr	Электрохимическое	-	-	0,20	10	[333]
HT80, закалка в воде	Газовое при 900°C, 1атм	-	2100	0,14	15	[357]
Сталь СМЗ	Растворы: H ₂ S (насыщ.), HCl 0,1N, 3% NaCl, H ₂ SO ₄ (pH 5)	-	-	0,15	14	[333]
Железо техническое, охлаждение с 900°C в воде	Газовое при 900°C, 1атм	-	-	0,16	13	[357]
Феррит с 10% Ni, отжиг	Катодное в 4%-ной H ₂ SO ₄ со стимуляторами	-	-	0,15	14	[386]
AISI 4340, закалка, низкий отпуск	Водород при ≤1 атм, 25°C	1720	66*	0,30	6	[375]
30ХМА, закалка, низкий отпуск	H ₂ S-HCl, электролит pH 0,6	870	2200	0,30	6	[192]
Сталь 20, субструктурное упрочнение	То же	350	1050	0,015	70	[192]

* K_{IC} , МПа·м^{1/2}

Модели декогезии и адсорбции предназначаются в основном для объяснения растрескивания высокопрочной стали. Для пластичной стали развиваются модели внутреннего давления и деформационной неустойчивости [353]. Модель декогезии и закон Сивертса выводили соотношение

$$\frac{d \ln K_1}{d \ln P} = - 0,5$$

В теории адсорбции это отношение изменяется от 0,005 до 0,4; по эксперименту Ориани – 0,42 [375,390].

Таким образом, адсорбционно-декогезионные теории ВХ для определения параметра водородной повреждаемости ω носят оценочный характер, хотя предлагают уравнения, которые выражают синергетический закон водородной повреждаемости. Закон водородной повреждаемости сопоставлен с выводами известных теорий и моделей ВХ, а обработка литературных данных подтвердила уравнение закона.

В работе [353] сделан анализ различных моделей ВХ, и автор приходит к выводу об отсутствии простого механизма влияния водорода на ухудшение свойств стали и о необходимости наблюдений и расчетов событий, происходящих на кончике трещины, на атомном уровне. В следующем разделе явление ВХ рассмотрено на основе современных представлений об атомных механизмах деформации и разрушения твердых тел.

4.4 Закон водородной повреждаемости и параметр повреждаемости с позиций современных теорий физики деформации и разрушения

В работе [361] явление водородной хрупкости рассматривается с позиций необратимой термодинамики как взаимодействие потоков водорода и дислокаций, которое является промотором локализации деформации, следовательно, разрушения. С локализацией дилатации и

сдвига, в результате которой зарождаются элементарные носители разрушения (субмикротрещины), связывает процесс разрушения твердых тел современная физическая теория [149,166]. Развита теория структурных источников зародышевых субмикротрещин и хрупкого разрушения сталей по механизму микроскола от этих трещин [132].

Рассмотренные в предыдущих разделах закономерности ВХ стали позволили исследовать это явление на основе современных представлений об атомных механизмах деформации и разрушения твердых тел.

Рассмотрим закон водородной повреждаемости (4.9), его термодинамический аналог (4.18) и структурный параметр водородной повреждаемости ω (4.19) с позиций современных теорий физики пластической деформации и разрушения: кинетической теории прочности – дилатонной теории флуктуаций слабых (фононных) взаимодействий и теории кооперативных эффектов при сильных возмущениях, а также с позиций структурной дислокационной теории микроскола.

4.4.1 Закон водородной повреждаемости и параметр повреждаемости с позиций реализации модели микроскола

Достижения теории микроскола в объяснении и прогнозировании характеристик прочности и разрушения изделий [132], прогресс в изучении взаимодействия водорода со структурными несовершенствами металла [51,53,357] и накопление феноменологических результатов по водородному охрупчиванию (ВО) сплавов позволяют развить физическую теорию хрупкого разрушения наводороженной стали [200,224,295,318].

Теория микроскола рассматривает разрушение как детерминированный критический момент, пренебрегая временным

фактором. Согласно [132] микроскол – это процесс роста зародышевых субмикротрещин C_3 (например, дислокационных трещин [132], диффузионных кластеров [3] и т. д.) под действием эффективных касательных напряжений до критического размера микротрещины Гриффитса C_G ($C_3 = C_G$ – критерий микроскола). Под влиянием растягивающих напряжений субмикротрещина теряет устойчивость и способна хрупко разрушить изделие или затормозиться пластической деформацией и стать спутником. Субмикротрещины (размер $C_3 \approx 0,2$ мкм) являются обычными дефектами структуры металла, как и дислокации, поскольку находятся в упругом равновесии с матрицей и дислокационным скоплением и в процессе подрастания реагируют только на касательные напряжения [38,132].

Рассмотрим влияние водорода в металле на эволюцию дислокационной субмикротрещины C_3 (рисунок 4.4).

Согласно [132] размер субмикротрещины C_3 , равен:

$$C_3 = \alpha^2 N^2 b = \frac{\alpha^2 \pi^2 (1 - \nu)^2 d^2 \tau_{эф}^2}{G^2 b} \quad (4.37)$$

где G – модуль сдвига;

b – величина вектора Бюргерса;

ν – коэффициент Пуассона;

d – размер зерна;

$\alpha = n / N$ – коэффициента сброса дислокаций в субмикротрещину;

n – число дислокаций, вошедших в полость зародышевой трещины;

N – общее число дислокаций в скоплении;

$\tau_{эф}$ – эффективное внешнее напряжение сдвига.

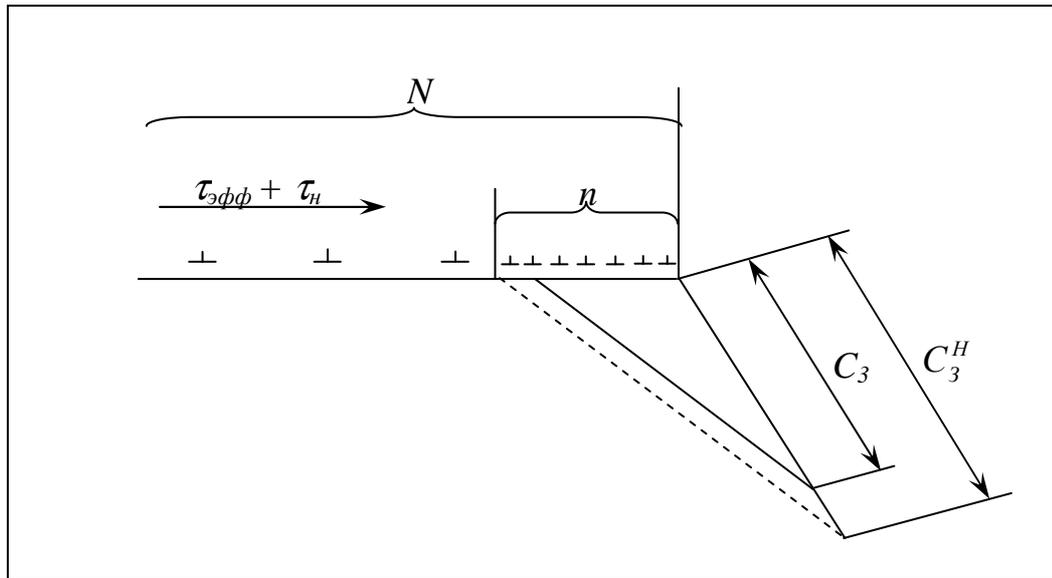


Рисунок 4.4 – Схема подрастания зародышевой субмикротрещины C_3 за счет облегчения водородом сдвига дислокаций [200,318]

Под действием эффективного внешнего напряжения сдвига $\tau_{эф}$, размер субмикротрещины C_3 возрастает до размера C_3^H за счет облегчения водородом сдвига дислокаций. Это эквивалентно увеличению эффективного напряжения сдвига $\tau_{эф}$ на величину τ_n .

Аналізу впливу водорода і других точечних дефектів на подвижність дислокацій і пластическу деформацію посвящені багато робіт, наприклад [3,38,51,53,135,167,357]. Як відзначалося в третій главі, в залежності від температури, схеми навантаження і стану водорода (вільно дифундує, зв'язаний ловушками і дефектами, молекулений в колекторах) можуть спостерігатися ефекти розупрочнення і упрочнення сталі. Найбільше ядро ефект водородної хрупкості сталі проявляється в інтервалі кімнатних температур при взаємодії дифузіонно-подвижного водорода з дислокаціями [357]. При цьому спостерігається зниження напруження тертя дислокацій в рівнянні Холла-Петча [207,302].

Обсуждаются возможные детальные механизмы влияния водорода на подвижность дислокаций, однако в целом взаимодействие дислокаций с точечными дефектами можно характеризовать интегральной величиной – суммарным напряжением сдвига τ_H , с которым дефекты действуют на дислокацию [167], увеличивая эффективное внешнее напряжение. Для момента текучести эффективное внешнее напряжение $\tau_{эф}$ находится из уравнения Холла-Петча как сопротивление границ зерен передаче деформации [132]:

$$\tau_{эф} = 0,5 K_T d^{-1/2}$$

где d – размер зерна, м;

$$K_T = 5 \cdot 10^5 \text{ Н} \cdot \text{м}^{-3/2} \text{ для железа и стали.}$$

Синергетический закон водородной повреждаемости и параметр повреждаемости ω следует из модели микроскола, если предположить, что диффузионный водород оказывает силовое действие τ_H на дислокацию, увеличивая эффективное внешнее напряжение Холла-Петча. С учетом влияния водорода получим:

$$\tau_{эф}^H = 0,5 K_T d^{-1/2} + \tau_H$$

Сопротивление микросколу S как структурная константа материала при хрупких разрушениях (микроскол на пределе текучести) вычисляется подстановкой $\tau_{эф}$ и $C_3 = C_T$ в формулу Гриффитса [132]. Используя $\tau_{эф}^H$, будем иметь [295]:

$$S_H = 4 \sqrt{\frac{\gamma E}{\pi}} \frac{G \sqrt{b} d^{-1/2}}{\alpha \pi (1-\nu) K_T \left(1 + \tau_H / 0,5 K_T d^{-1/2}\right)} \approx$$

$$K_P d^{-1/2} \left(1 - \frac{\tau_H}{0,5 K_T d^{-1/2}}\right) \approx S \left(1 - \frac{\tau_H}{0,5 K_T d^{-1/2}}\right) \quad (4.38)$$

где $S = K_p d^{-1/2}$ – сопротивление микросколу стали без водорода (коэффициент $K_p = 57 \cdot 10^5 \text{ Н} \cdot \text{м}^{-3/2}$ [132]).

Приближение $(1 + \tau_H / \tau_{эф})^{-1} \approx 1 - \tau_H / \tau_{эф}$ справедливо для $\tau_H < \tau_{эф}$.

Силовое воздействие водорода на дислокации τ_H в общем случае будет определяться термодинамическим потенциалом водорода как решеточного газа $RT \Gamma(a, T)$ и эффективным активационным объемом $V_{акт}$ пластической деформации (см. уравнение (4.18)):

$$\tau_H = \frac{RT \Gamma(a, T)}{N_A V_{акт}} \quad (4.39)$$

где $\Gamma(a, T)$ – функция активности a решеточного газа;

N_A – число Авогадро.

Активационный объем $V_{акт}$ характеризует локальность пластической деформации. С величиной $V_{акт}$ соотносят размер кинетической единицы деформации [251]. Объем $V_{акт}$ колеблется в пределах от 10 до (100-1000) b^3 [38,135]. Опыты по низкотемпературной водородной релаксации в железе подтверждают нижний предел $V_{акт} = 10 b^3$ [383].

В работах [3,359] при оценке осмотической, или химической, силы, действующей на дислокацию со стороны неравномерно распределенных точечных дефектов, а также напряжений, возникающих в структуре металла от градиента концентрации водорода [337], в качестве $V_{акт}$ используют атомный V_a (мольный V_H) объем точечных дефектов в металле.

Пластичность, как известно [38,161], обусловлена кооперативными взаимодействиями подвижных дефектов, поэтому в формуле (4.39) предпочтительно применить $V_{акт} > V_a$.

При учете изменений химического потенциала $\Delta\mu$ водорода в металле используют выражение химического потенциала идеального газа $\Delta\mu \sim \ln p$ (p – концентрация). Водород как свободный решеточный газ неидеален, и

потенциал $RT \cdot \Gamma(a, T)$ в общем случае представлен степенным рядом активности [329].

После подстановки выражения (4.39) в (4.38) имеем:

$$S_H = S \left(1 - \frac{2RT d^{1/2} \Gamma(a, T)}{N_A K_T V_{акт}} \right) = S (1 - \omega \Gamma(a, T)) \quad (4.40)$$

Соотношение (4.40) совпадает с выражением синергетического закона водородной повреждаемости, выше обоснованного термодинамически и получившего экспериментальное подтверждение:

$$S_H = S (1 - \omega \Gamma(a))$$

Уравнение имеет вид типичный для уравнения прочности на разрыв по кинетической концепции прочности.

Из формулы (4.40) находим выражение структурного параметра повреждаемости:

$$\omega = \frac{2 RT d^{1/2}}{N_A K_T V_{акт}} \quad (4.41)$$

В соответствии с уравнением (4.41) водородная повреждаемость стали зависит от размера зерна d (структурный фактор) и локализации пластической деформации, определяемой активационным объемом $V_{акт}$.

Оценки параметра повреждаемости ω по формуле (4.41) при $d = 10$ мкм и $V_{акт} = (10 - 500) b^3$ дают значения $\omega \approx 0,3 - 0,01$, что практически наблюдали на конструкционных марках стали (таблицы 4.1-4.3).

Влияние структурного фактора d на водородоповреждаемость было доказано субструктурной обработкой стали 20: ячеистая субструктура

уменьшила параметр водородной повреждаемости ω с 0,05 до 0,015 (таблица 4.3).

Согласно уравнению (4.19),

$$\omega = \frac{kT}{\sigma_{эф} V_{акт}} = \frac{kT}{\sigma_{эф} 5b^3 n} = \frac{kT}{K_T d^{-1/2} 5b^3 n} = \frac{kT}{K_T 5b^3} \frac{d^{1/2}}{n} = K_2 \frac{d^{1/2}}{n} \quad (4.42)$$

где $K_2 = 95 \text{ м}^{-1/2}$ в системе СИ.

Последнее выражение параметра водородоповреждаемости ω получено после подстановки значений

$$K_T = 5 \cdot 10^5 \text{ Н} \cdot \text{м}^{-3/2}; \quad \sigma_{эф} = K_T d^{-1/2}; \quad T = 297 \text{ К}; \quad V_{акт} = 5b^3 n,$$

где $b = 2,5 \cdot 10^{-10} \text{ м}$;

n – число структурных единиц деформации (СЕД);

$5b^3$ – минимальный размер СЕД, связанный с диффузией.

Соотношение (4.42) предсказывает величины активационных объемов микропластичности $V_{акт} = 5b^3 n$, реально наблюдаемые в системах железо (сталь) - водород. Такие же значения $V_{акт}$ получаются с помощью уравнения (4.42) для высокопрочной стали ($n = 1 - 2$), у которой $\omega = 0,3$ при $d = 10 \text{ мкм}$.

В условиях синергизма микропластичности на армко-железе наблюдали $V_{акт} = 300b^3$, в последующем $V_{акт} = 50b^3$ [238]. Для пластичной стали по уравнению (4.42) получаются соответствующие значения $V_{акт}$ при $n = 32$ ($\omega = 0,01$, $d = 10 \text{ мкм}$) и $n = 6$ ($\omega = 0,05$, $d = 10 \text{ мкм}$).

Изменение $V_{акт}$ от $(10 - 50)b^3$ до $(200 - 300)b^3$ и $(500 - 1000)b^3$ свидетельствует о реализации разных микромеханизмов пластичности в системах сталь-водород: возбуждение вакансионного диффузионного насоса

[3] и двойные перегибы дислокаций, колебания дислокационных струн-сегментов [383], диффузионно-кооперативные явления генерации дислокаций [238] и т. д.

Водород активизирует как диффузионно-вязкий, так и сдвиговый механизм пластичности. Совпадение реально наблюдаемых и расчетных значений $V_{акт}$ может служить подтверждением правильности подхода (4.39) – (4.42), а водородное воздействие на материал в связи с этим можно рассматривать как метод проведения активационного анализа процессов микропластичности и разрушения.

4.4.2 Закон водородной повреждаемости и параметр повреждаемости с позиций реализации дилатонно-фрустронного механизма и теории кооперативных эффектов при сильных возмущениях

Рассмотрим явление ВХ сталей с позиций реализации кинетического дилатонно-фрустронного механизма зарождения субмикротрещин [149,166]. Термофлуктуационная теория моделирует атомный механизм разрушения материалов отрицательными флуктуациями плотности – дилатонами. В твердом теле нагрузка создает метастабильный газ избыточных фононов и возникает критический дилатон, который, поглотив фононы и достигнув предела деформации ε_* , кумулятивно распадается в зародышевую субмикротрещину, генерируя дислокации.

Как известно [149], критическая деформация образования фрустрона ε_f (субмикротрещины) в области локализации сдвига определяется

$$\varepsilon_f \sim G^{-1} \nu^{-1} \quad (4.43)$$

ангармонизмом слабовозбужденных атомов, который учитывается параметром Грюнайзена G , и текучими свойствами среды, которые отражают

перенос сильновозбужденных состояний атомов и выражаются через кинематическую вязкость ν . У хрупких материалов с высокой кинематической вязкостью пластическое течение затруднено и весьма локализовано [149].

Насыщение стали диффузионно-подвижным водородом увеличивает энергию фононного газа за счет повышения концентрации ангармонических осцилляторов – атомов внедрения, меняет предельные частоты фононов при растяжении - сжатии кристаллической решетки атомами внедрения [343]. Диссипация энергии наблюдается в процессах внутреннего трения и пластической релаксации, что связано с перегруппировкой атомов и дефектов решетки при их взаимодействии и с развитием сдвиговой неустойчивости [353].

Оценим прочность системы металл - подвижный водород, учитывая два эффекта: кинетическое давление решеточного газа на металл и производство энтропии в результате диссипации энергии. Эффекты водородного влияния на металл учтем в уравнении МИ - Грюнайзена состояния твердого тела (кинетическом уравнении прочности) [73,166], которое для условия хрупкой прочности (прочности в условиях, близких к трехосному растяжению) можно представить следующим образом:

$$S = \varepsilon D - G \frac{RT \ln (\tau / \tau_0)}{\gamma \bar{V}} = \varepsilon D - G \frac{W}{V} \quad (4.44)$$

где – W энергия фононного газа по Дебаю;

D – модуль упругости.

Под действием водорода увеличивается энергия W фононов, т. е. внутреннее давление. Это влечет за собой разупрочнение металла. Как отмечалось выше, разупрочнение металла подвижным водородом является экспериментальным фактом.

Диссипацию энергии (производство энтропии q), связанную с водородно-вакансионно-дислокационным взаимодействием, введем через термодинамические силы X_i и координаты ΔY_i : $T\Delta q = \sum X_i \Delta Y_i$

Термодинамическими силами в системе металл - водород могут быть градиенты напряжений и химических потенциалов. В роли термодинамических координат могут выступать изменения в распределении плотности дефектов. Диссипативные процессы микропластичности приводят к закреплению дефектов (старению) и упрочнению [353,359]. Взаимодействие дефектов лежит в основе кинетических ловушечных гипотез ВХ [353]. С учетом изложенного хрупкая прочность наводороженного металла представится следующим уравнением:

$$S_H = \varepsilon D - \frac{GW_1}{V} + \sum X_i \Delta Y_i \quad (4.45)$$

Максимально возможное изменение энергии фононов ΔW положим равным приращению большого термодинамического потенциала решеточного газа $RT\Delta\Gamma(a,T)$. Предположение оправдано, так как кинетическое давление решеточного газа передается на металл через колебания решетки. Вычитая почленно уравнение (4.45) из (4.44), получим синергетический закон водородной повреждаемости:

$$\frac{\Delta S/S}{\Delta\Gamma(a,T)} = G \left[1 - \frac{\Delta V_* \sum X_i \Delta Y_i}{RT\Delta\Gamma(a,T)} \right] \left(\frac{\bar{S}V}{RT} \right) = \frac{G}{\beta} (1 - \alpha) = \omega \dots \quad (4.46)$$

Параметр Грюнайзена принят равным предельной деформации $\Delta V_*/V$. Коэффициент α определяет диссипацию энергии в наводороженном металле за счет микропластичности и может изменяться от нуля до единицы (коэффициент диссипации энергии).

У пластичных сталей с низким пределом текучести эффекты переноса и микропластичности при наводороживании будут развиваться легко, так что $\alpha \rightarrow 1$, а $\omega_{min} \rightarrow 0$. Последнее экспериментально подтверждается. Коэффициент α , таким образом, характеризует пластичность конструкционной стали. Величину $(1 - \alpha)$ можно определить как коэффициент локализации энергии и деформации, пропорциональный величине кинематической вязкости среды ν .

Высокопрочные стали и стали, склонные к локализации деформации, будут иметь $\alpha \rightarrow 0$ и водородную повреждаемость $\omega_{max} = G/\beta$.

Произведем оценку ω_{max} . Параметр Грюнайзена выражается через термодинамические характеристики твердого тела – коэффициент линейного теплового расширения η , теплоемкость C_V и модуль всестороннего сжатия D [122]:

$$G = 3 \eta \bar{V} D C_V^{-1} \quad (4.47)$$

Значения параметров, входящих в уравнения (4.46) и (4.47), для высокопрочной стали равны [122]: $\eta = 1,15 \cdot 10^{-5}$ град $^{-1}$; $C_V = 3R$; $T = 300\text{K}$; $D = 169,8 \cdot 10^3$; $S = 1500\text{-}2000$ МПа, $\beta = S / RT$.

Тогда

$$\omega_{max} = \frac{G}{\beta} = \frac{3 \cdot 1,15 \cdot 10^{-5} R \cdot 300 \cdot 169,8 \cdot 10^9}{3R \cdot 10^6 (1500 - 2000)} = 0,37 - 0,3,$$

что соответствует экспериментальным значениям ω_{max} в таблицах 4.1 - 4.3.

Как известно [71], деформация образования критического дилатона:

$$\varepsilon_d = \frac{a}{\Lambda G} \quad (4.48)$$

где a – атомный размер;

G – параметр Грюнайзена;

Λ – длина свободного пробега фононов.

В уравнении долговечности Журкова длина свободного пробега фононов Λ введена как свободный параметр. Поскольку разнообразие прочностных свойств сведено к зависимости величины Λ от структурно-химических микронеоднородностей реальных материалов, изучение этой зависимости приобрело по данным [71] первостепенное значение.

По кинетической термофлуктуационной модели прочности и в соответствии с уравнением (4.18) действие водорода можно представить как возникновение внутреннего разупрочняющего фононного давления $\Delta P = \Delta S$, определяемого большим потенциалом водорода в металле [201]:

$$\gamma \Delta S = kT \Delta G (C, T) \quad (4.49)$$

где γ – активационный объем разрушения, равный $\Lambda a^2 / G$ согласно [166].

Из выражения (4.49) следуют уравнение феноменологического закона (4.19) и параметра водородной повреждаемости ω :

$$\omega = \frac{k T}{\gamma S} = \frac{G}{\beta n} \quad (4.50)$$

где S – сопротивление микросколу;

$\beta = S a^3 / kT$ – «сжимаемость» материала;

$n = \Lambda / a$ – число деформированных связей в дилатоне.

Формула (4.50) совпадает с (4.46), а коэффициент пластичности α приобрел смысл числа деформированных связей n в дилатоне:

$$(1 - \alpha) = \frac{a}{\Lambda} = n^{-1}$$

Таким образом, количественно параметр водородной повреждаемости ω металла зависит от двух величин:

1) термодинамической константы Грюнайзена, ответственной за ангармонизм межатомных сил, что предопределяет ведущую роль при водородном охрупчивании поверхности и границ, физико-химических процессов, протекающих на них, поскольку динамика колебаний поверхностных атомов высоко нелинейна;

2) соотношения свойств пластичности α и хрупкой прочности β , которое характеризует склонность к локализации деформации и способность к диссипативным процессам переноса.

В рамках развитого подхода к явлению водородного охрупчивания из сопоставления соотношений (4.43) и (4.46) следует, что

$$\omega \sim \varepsilon_f^{-1},$$

т. е. параметр водородной повреждаемости ω обратно пропорционален критической деформации образования субмикротрещины в области локализации сдвига независимо от конкретного микромеханизма водородного охрупчивания. В этом заключается физический смысл параметра водородной повреждаемости ω .

4.4.3. О единстве термофлуктуационной и структурной концепций зарождения трещин, обусловленных водородом

Как отмечалось в 4.4.1, по структурной теории хрупкого разрушения стали сопротивление микросколу равно:

$$S = K_p d^{-0.5} \quad (4.51)$$

Используя уравнение (4.51) и численное значение параметра Грюнайзена для стали [201], из соотношения (4.50) получим

$$\omega = \left(\frac{G kT}{K_p a^3} \right) \cdot d^{0.5} \frac{a}{\Lambda} = K_1 d^{0.5} \frac{a}{\Lambda} \quad (4.52)$$

где в системе СИ коэффициент $K_1 = 100m^{-0.5}$.

Оценка по формуле (4.52) длины свободного пробега фононов Λ для пластичной малоуглеродистой стали ($\omega = 0,01$, $d = 20$ мкм, $a = 2,2 \cdot 10^{-10}$ м) дает численное значение $\Lambda = 0,1 \cdot 10^{-5}$ см и $n = 45$, что хорошо соответствует результатам, полученным С. Н. Журковым [71] для железа: $\Lambda = (0,11 - 0,16)10^{-5}$ см, т. е. может служить подтверждением справедливости соотношения (4.52).

Для высокопрочных сталей, наиболее чувствительных к хрупкому разрушению, ($\omega = 0,3$) длина свободного пробега фононов в соответствии с условием (4.52) ограничивается одной-двумя атомными связями.

Зависимость (4.50) позволяет численно предсказать и объяснить наблюдаемый экспериментально в закаленной стали разброс на порядок значений критических концентраций водорода: от 0,3 до 2,8 см³/100 г [364]. Такой разброс может быть обусловлен непостоянством параметра Грюнайзена – в объеме материала его значение в 8 раз меньше, чем на поверхности [108].

Из выражений (4.50) и (4.52) следует, что параметр повреждаемости ω стали определяется работой распада критического дилатона

$$A_d = \frac{kT}{\omega} = \gamma S$$

В соответствии с уравнением (4.52) эта работа зависит от структурного размера d и числа связей n , свободно пробегаемых фононами, т. е. зависит от критической деформации дилатона, обусловленной структурной и химической микронеоднородностями материала.

Таким образом, водородостойкость ω^{-1} – фундаментальная характеристика материала в теории разрушения. А водородное воздействие является атомным инструментом анализа рассеяния фононов на дефектах. Соотношения (4.50) и (4.52) количественно выражают величину Λ через характеристику d реальной микроструктуры и позволяют по параметру ω изучать влияние структурных неоднородностей, примесей и других несовершенств на длину свободного пробега фононов. Число n определяет активационную область кооперативных (синергетических) взаимодействий.

Результаты расчета параметра ω , выполненные по кинетической термофлуктуационной теории разрушения (4.50), (4.52) и по детерминированной структурной модели микроскола (4.42), численно совпадают, если за n в данных выражениях принимать одну и ту же величину, например $n = \Lambda / a$. В таком случае из равенства (4.50) и (4.42) следует, что работа локального разрушения (образования субмикротрещин) равна работе микродеформации

$$\frac{n a^3 \sigma_{max}}{G} = n 5b^3 \sigma_{эф} \quad (4.53)$$

Этот вывод согласуется с известной концепцией Л. Жильмо [82,83]. При условии $a \approx b$ получаем определение механического концентратора напряжений $K_{мех}$:

$$\sigma_{max} = 5G \sigma_{эф} = K_{мех} \sigma_{эф},$$

т. е.

$$K_{мех} = 5G,$$

при котором торможение сдвига зарождает субмикротрещину. Механический концентратор равен отношению активационных объемов микропластичности и разрушения, а численное значение $K_{мех}$ имеет практически наблюдаемый предел [71]. Ограничение $K_{мех}$ величиной параметра Грюнайзена может свидетельствовать о термофлуктуационном размывании концентраторов напряжений.

Введем в (4.53) объем дилатона

$$V_d = \Lambda a^2,$$

тогда

$$\frac{V_d \sigma_{max}}{G} = 5 V_d \sigma_{эф} \quad (4.54)$$

Соотношения (4.53) и (4.54) устанавливают взаимосвязь между микропластической деформацией и разрушением: переход от одного микропроцесса к другому означает изменение на порядок масштаба событий и их параметров (активационных объемов и напряжений).

Взаимопереход пластической деформации и разрушения является локальным кинетическим структурным фазовым переходом в достаточно неравновесной системе. На микроуровне ведущими могут быть как процессы разрушения, так и деформации в соответствии с представлениями [83]. Ситуация определяется работой микропроцесса, величина которой согласно выражениям (4.20), (4.50), (4.52) равна

$$A = W kT = \frac{n kT}{K_1 d^{0.5}} \quad (4.55)$$

Отметим, что параметр водородостойкости W показывает, во сколько раз работа микродеформации и разрушения превышает характерную энергию

kT тепловых колебаний атомов. Для плотности, затраченной на деформацию и разрушение, работы $A_{y\partial}$ имеем:

$$W = \frac{A_{y\partial}}{RT}$$

где R – универсальная газовая постоянная.

В соответствии с (4.55) для стали с размером микрзерна $d = 10-20$ мкм водородостойкость будет равна $W = 2,7$ н. Водородостойкость **высокопрочной стали** незначительна ($W = 3-5$), поэтому, вероятно, что при растяжении ведущими будут термофлуктуационные скачки имеющихся трещин. В процессе разрушения участвуют $n = 1-2$ атомных связей, т. е. поверхностный слой микротрещины. Микропластичность ограничивается диффузией в объеме $\sim 5a^3$. Изменение большого потенциала (4.17) объема системы сталь-водород для поверхности микротрещины переходит в поверхностный избыток потенциала – уравнение адсорбции Гиббса [29]:

$$R_{акт} d\sigma = \Xi d\mu_H,$$

где $R_{акт}$ – активируемая водородом поверхность;

$d\sigma$ – индуцированное водородом изменение поверхностного натяжения;

Ξ – адсорбция;

$d\mu_H$ – энергия хемосорбции водорода, определяемая различием активностей водорода в поверхностном слое и в объеме материала.

У **пластичных сталей** водородостойкость $W = 25-100$ и разрушение происходит после реализации разных видов предварительной микропластичности. При этом в соответствии с (4.55) оценка удельной работы разрушения дает величину $A_{y\partial} = WRT = 8000-33000$ МДж/м³, что

совпадает с известными для железа [273] величинами энергий активации самодиффузии и образования вакансий.

В теории нелинейных процессов дилатон рассматривается как неустойчивая сильно активированная область материала с дрейфовым режимом переноса атомов и гидродинамическим описанием квазижидкого течения [149,150]. Критическая деформация сдвига в дилатоне зависит не только от ангармонизма, но и от свойств текучести [149]:

$$\varepsilon_f = \frac{a}{\frac{\nu}{c_0} G_1} \quad (4.56)$$

где ν – кинематическая вязкость среды;

c_0 – скорость звука;

G_1 – параметр ангармонизма, аналогичный параметру Грюнайзена.

Оценка по (4.56) кинематической вязкости железа, необходимой для обеспечения квазижидкого течения, дает величину $\nu \leq 10^{-6} \text{ м}^2 / \text{с}$, что соответствует коэффициенту диффузии вязкой жидкости $D \geq 10^{-10} \text{ м}^2 / \text{с}$. При комнатной температуре такой коэффициент диффузии в α - железе имеет водород [57].

4.5 Кластерный механизм разрушения стали в условиях нестационарной диффузии водорода и механического нагружения

Синергетический закона водородной повреждаемости позволил исследовать особенности кластерного механизма разрушения стал в условиях нестационарной диффузии водорода [209,310,318]. Как отмечалось в разделе 4.1, параметр водородной повреждаемости материала ω определяет

эффективную энергию активации $W_{акт}$ разрушения материала в локальной области $V_{акт}$ – работу образования критической субмикротрещины:

$$\omega = \frac{\kappa T}{W_{акт}} = \frac{\kappa T}{\sigma_{0,2} \cdot V_{акт}} \quad (4.57)$$

где κT – характерная тепловая энергия;

$V_{акт}$ – активационный объем металл-водородного взаимодействия;

σ – критическое напряжение, например, предел текучести $\sigma_{0,2}$, поскольку разрушение отрывом происходит при достижении напряжений предела текучести.

Результаты расчета активационных характеристик $V_{акт}$ и $W_{акт}$ по уравнению (4.57) представлены в таблице 4.4. По полученным значениям активационных объемов $V_{акт}$ можно заключить, что они представляют собой области атомных кластеров, объем которых зависит от структуры материалов и изменяется от нескольких до сотен элементарных ячеек кристалла.

Имеется информация о кластерах в металлах, в частности, о склонности примесных атомов внедрения малого размера к сегрегации в переходных металлах [348,389,398]. Произведена оценка изменения энергии кристаллической решетки при выделении водорода в плоскостные (тарельчатые) кластеры – диски [348]. Автор [389] наблюдал дископодобные металл-водородные кластеры *in situ* в колонне высоковольтного электронного микроскопа – рисунок 4.5. Кластеры образовались на плоскостях $\{100\}$ и $\{110\}$. Вокруг плоских дисков возникали деформационный рельеф и микротрещины. Диски имели диаметры от 50 нм до 0,2 мкм. Таким образом, имеющаяся информация о стационарном агрегатировании точечных дефектов в металлах позволяет считать, что металл-водородные атомные кластеры имеют форму плоских дисков.

Таблица 4.4 – Расчетные значения активационных характеристик хрупкого разрушения стали ($W_{акт}$ и $V_{акт}$) и размеров кластеров [318]

Сталь	S , МПа	$\sigma_{0,2}$, МПа	ω , %	$W_{акт}$		$V_{акт}$ $\times 10^{-30} \text{ м}^3$	$D_{клас}$ $\overset{\circ}{т}ера$ Å
				эВ	МДж/м ³		
30 ХМА, закалка и отпуск 400°C	2200	870	30	0,09	1170	16	6
AISI 4340	-	1720	30	0,09	1170	8	4
Низкоуглеродистая Si-Mn-Cr сталь	-	-	20	0,13	1760	-	-
18ХГМФ, отпуск 740°C	1500	650	18	0,14	1950	36	9
Железо техническое, охлаждение с 900°C в воде	-	-	16	0,16	2190	-	-
Сталь СМЗ	-	-	15	0,17	2340	-	-
Феррит с 10% Ni, отжиг	-	-	15	0,17	2340	-	-
НТ 80	2100	-	14	0,185	2510	-	-
Сталь 20, нормализация	960	300	5	0,52	7022	276	24
Х46, контролируемая прокатка	1150	380	2,8	0,93	12540	389	29
Низкоуглеродистая	600	-	2,5	1,04	14050	-	-
30ХМА, улучшение	1630	670	2,6	0,99	13500	238	23
Сталь 20 с ячеистой субструктурой после взрывотермической обработки	1050	350	1,5	1,73	23400	790	41

Произведена оценка диаметров водородных кластеров при разрушении стали отрывом [209,310,318]. При этом предполагалось, что толщина диска равна диаметру внедренного атома водорода $d_H = 0,6$ ангстрем. При расчете использовали данные активационных объемов $V_{акт}$ таблицы 4.4. Результаты расчетов диаметров водородных кластеров D также внесены в таблицу 4.4.

Видно, что диаметры металл-водородных кластеров для разных структур стали принимают значения от 5 до 40 ангстрем. Схема типоразмеров плоских дископодобных металл-водородных кластеров представлена на рисунке 4.6 [209,310,318].

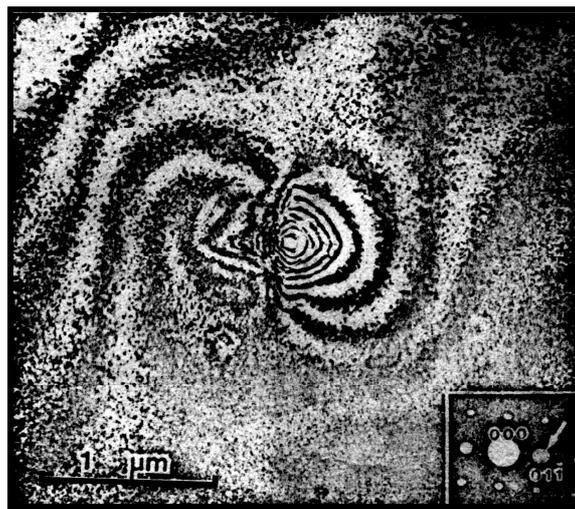


Рисунок 4.5 – Металл – водородные кластеры и деформационный рельеф вокруг них после катодного наводороживания и растяжения монокристаллов железа *in situ* в колонне высоковольтного электронного микроскопа [389].

В соответствии с [217,313] металл-водородные кластеры являются сверхупругими зонами с дефектом модуля упругости, повышенной упругой деформацией (см. раздел 5.5), то есть, зонами понижения потенциального рельефа в условиях нестационарной диффузии водорода. На рисунке 4.7 представлены электронные фрактографии изломов при кручении трубчатых образцов из стали 20 исходной (без водорода) и после наводороживания в течение 1,5-2 часов, т. е. на стадии нестационарной диффузии.

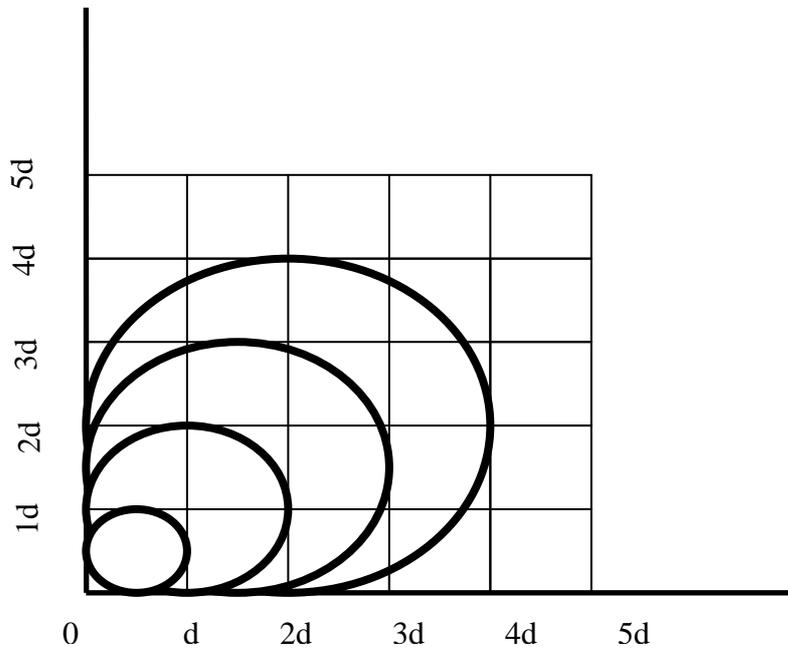


Рисунок 4.6 – Схема типоразмеров плоских дископодобных металл-водородных кластеров; d – период кристаллической решетки феррита [209,318]

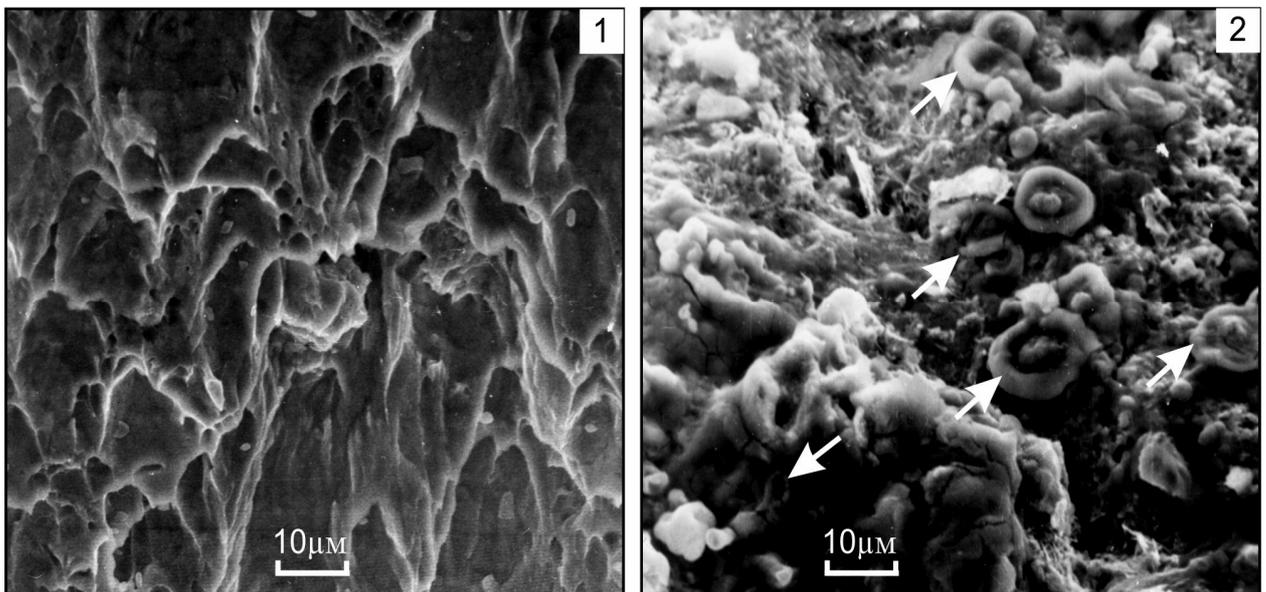


Рисунок 4.7 – Микрорельеф изломов чистого сдвига стали 20 в исходном (1) и наводороженном при нестационарной диффузии водорода (2) состояниях [209,310,318].

Как видно из рисунка 4.7 (1) исходный излом (без водорода) имеет типичный вид ямочного вязкого среза. В изломе наводороженного металла (2) видны массовые тарельчатого типа зоны выноса металла на поверхность (проявление диффузионно-кооперативного эффекта стимулированной экструзии металла). Тарельчатые зоны – подвижные металл-водородные кластеры диаметром от 10 мкм и ниже. В центре дисков находятся кратеры выброса водорода из металла. Поверхность излома напоминает кипение жидкости. Тарельчатые зоны металл-водородных подвижных кластеров – проявление гидродинамической моды вязкого течения металла, стимулированного нестационарной диффузией водорода и напряжениями сдвига [37,43].

С установлением стационарной стадии диффузии (25-30 часов наводороживания) металл-водородных кластеров не наблюдалось, а поверхность изломов чистого сдвига имела вид крупных ламелей, изъеденных ямками и порами (см. раздел 5.4, рисунок 5.16 в), что свидетельствует о развитии необратимой ВХ. Отсутствие кластеров с установлением термодинамического равновесия в системе металл – водород подтверждает сверхупругую природу металл-водородных кластеров с дефектом модуля упругости и повышенной упругой деформацией (см. раздел 5.5).

После испытания на отрыв цилиндрических образцов с острым надрезом стали без водорода в изломе видны ячейки вязкого отрыва – рисунок 4.8 (1). В изломе разрыва образцов, наводороженных на стадии нестационарной диффузии, видны множественные внутризеренные и транскристаллитные фасетки хрупкого скола – рисунок 4.8 (2). Скол инициируется из центров дископодобных металл-водородных кластеров (отмечены стрелками) [209,310,318]. Таким образом, в условиях всестороннего растяжения металла при испытании на отрыв металл-водородные кластеры – это зоны облегченного, но заторможенного матрицей металла сдвига.

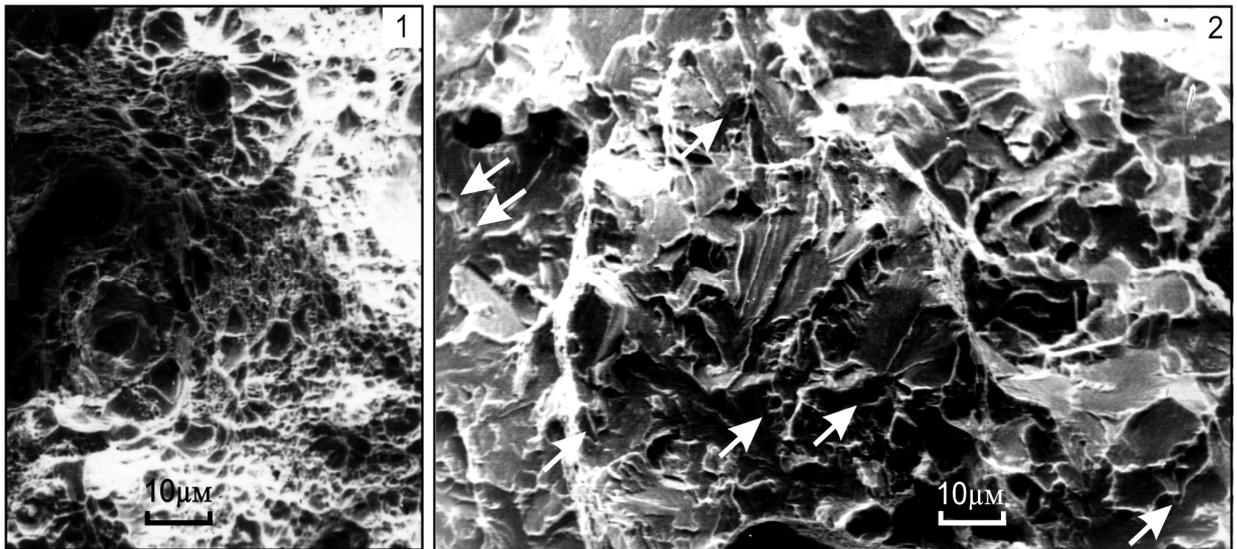


Рисунок 4.8 – Поверхности разрушения при разрыве стали 18ХГМФ без водорода (1) и после наводороживания на стадии нестационарной диффузии (2). Стрелками отмечены кластерные центры инициирования микроскола [209,310,318]

Возникновение подвижных водородонасыщенных метастабильных зон после высокотемпературного наводороживания железа и охлаждения в интервале температур полиморфного α - γ превращения наблюдали авторы [293,294]. Была предложена гипотеза, согласно которой при термоциклировании железа в атмосфере водорода в районе температур полиморфного превращения, из-за различной растворимости водорода в α -железе и γ -железе, на границе между α - и γ -фазами, в области существования α -фазы, возникает пересыщенный водородом Н-слой с резко сниженным сопротивлением сдвиговой деформации. В 1986 г. явление возникновения подвижных водородонасыщенных метастабильных зон при полиморфном превращении металла признано открытием [66].

В нашем же случае эффект возникновения подвижных водородоупругих атомных кластеров, так же как и эффект сверхупругости (см. раздел 5.5), наблюдается при комнатной температуре на этапе нестационарной диффузии водорода и приложения внешней нагрузки.

4.6 Водородное зондирование фрактального спектра энергий разрушения структур стали

В настоящее время интенсивно развивается фрактально-синергетический подход к анализу деформации, разрушения и тестированию устойчивости структур, например [79,81]. Процессы структурных изменений носят многоуровневый характер и обуславливают мультифрактальную природу пластической деформации и разрушения. Разработан мультифрактальный метод тестирования устойчивости структур в материалах [79]. Согласно [81] параметрами, контролирующими устойчивость кристаллической решётки, являются максимальные значения напряжений на сдвиг τ и на отрыв S для данного сплава. Отношение $\frac{\tau}{S}$ характеризует критическое состояние микрокластера при достижении им неустойчивости. Напряжения на сдвиг и на отрыв связаны с модулями упругости и термодинамическими константами плавления – скрытой теплотой плавления L и плотностью внутренней энергии H при температуре плавления [81]:

$$\frac{\tau}{S} = \left[\frac{W_d^c}{W_v^c} \cdot \frac{G}{E} \right]^{1/2} = \left[\frac{L}{H} \frac{G}{E} \right]^{1/2} = \Delta^{1/2} = const \quad (4.58)$$

где W_d^c – критическая плотность энергии дисторсии (изменения формы);

W_v^c – критическая плотность энергии дилатации (изменения объема);

G, E – модули сдвига и нормальной упругости соответственно для неповрежденного материала;

Δ – постоянная разрушения материала.

Согласно [81] безразмерная постоянная Δ обладает свойством универсальности и инвариантности к химическому составу сплава (для сплавов на одной и той же основе), исходной структуре и условиям деформирования. Функция вида $\Delta^{1/m}$, где показатель $m = 1, 2, 4, 8...$ изменяется по закону геометрической прогрессии, использована в работе [81] для описания разрушения на всех уровнях. Установлен универсальный алгоритм адаптации структуры нелинейных систем к внешнему воздействию в виде [79]:

$$\frac{z_n}{z_{n+1}} = \Delta^{1/m} \quad (4.59),$$

где z – предыдущие и последующие пороговые значения параметров, соответствующих упорядоченным структурным перестройкам;

Δ – мера устойчивости структуры;

m – мера упорядоченности.

Предполагая, что энергетические состояния структур каждого класса материалов генетически взаимосвязаны через свойства кристаллической решётки, поскольку энергии активации процессов являются критериями предельного состояния материала на микроуровне, и, используя функцию самоподобия разрушения вида $\Delta^{1/m}$ и значения энергий активации разрушения структур в таблице 4.4, получили универсальную зависимость [228,310,318]:

$$\frac{W}{W_{max}} = \Delta^{1/m} \quad m = 1, 2, 4, \dots, 32, \dots \quad (4.50)$$

где $\Delta = 0,11$ для стали [81];

W_{max} – максимальная энергия разрушения структуры стали при водородном охрупчивании.

Согласно таблице 4.4, максимальную энергию разрушения $W_{\max} = 23400 \text{ МДж/м}^3 = 1,73 \text{ эВ}$ имеет сталь с ячеисто-полигональной субструктурой, полученной в результате комбинированного воздействия взрывной и термической обработки.

На рисунке 4.9 представлены результаты обработки зависимости (4.50). Видно, что стали различных марок и структурных состояний распределились по дискретным значениям энергий активации микродеформации и разрушения. Образуется дискретный фрактальный спектр энергий активации разрушения структур диффузионно-активированной водородом стали [228,310,318]. Универсальный безразмерный комплекс Δ является безразмерным энергетическим квантом энергетического спектра, а показатель степени m – квантовым числом, изменяющимся по закону геометрической прогрессии [38,49].

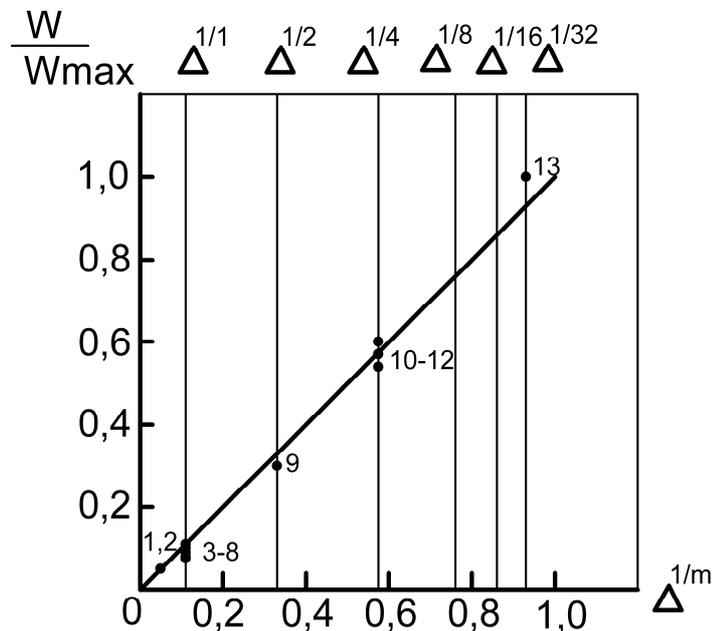


Рисунок 4.9 – Фрактальный спектр энергий разрушения структур стали, диффузионно-активированной водородом. 1 – 13 – номера марок стали по таблице 4.4 [318]

В таблице 4.5 [228,310,318] сопоставлены расчетные значения активационных характеристик разрушения ($W_{акт}$ и $V_{акт}$) в соответствии с таблицей 4.4, соотношением (4.50), рисунком 4.9 и опубликованные различными авторами результаты идентифицирования возможных механизмов перестройки структур. Можно видеть, что структуры стали образуют иерархический ряд энергетических состояний, каждое из которых – это результат диссипативных процессов перестройки и адаптации структуры к внешним воздействиям, однако ситуацию контролируют свойства кристаллической решетки. Водород при диффузионном движении зондирует в металле микрообласти (активационные объёмы $V_{акт}$), ответственные за диссипативную перестройку структуры.

Таким образом, в физику прочности и материаловедение введено новое понятие о фрактальной иерархии энергетических состояний структур стали, что имеет прикладное и фундаментальное значение и открывает возможности энергетической параметризации микроструктур на микроуровне. Известные же методы мультифрактальной параметризации структур определяют спектры фрактальных (мультифрактальных) размерностей как показатели предельного состояния структур на мезоуровне. Энергетическая параметризация микроструктур стали методом водородного зондирования является новым результатом, не имеет аналогов с российскими и зарубежными разработками. Исследования в этом направлении свойств переходных и других металлов и сплавов являются перспективными.

Таблица 4.5 – Фрактальный спектр энергий разрыва и возможные механизмы перестройки структур стали в условиях водородного охрупчивания [318]

Уровни энергий, эВ	$V_{акт}$	Исходная структура стали	Опубликованные данные		
			$W_{акт}$, эВ	Механизмы процессов	Источник
$W_0 \leq 0,09$	$(1 \div 2)b^3$	бейнит	энергия фононов	фононная накачка дилатонов и их разрыв	[72]
$W_1 = 0,19$	$(6 \div 10)b^3$	неоднородная структура (сталь 18ХГМФ)	0,18 0,13 ÷ 0,28	взаимодействие водорода с точечными дефектами; дислокационный	[51] [102]
$W_2 = 0,57$	$(20 \div 44)b^3$	мелкозернистый феррито-перлит нормализованной стали 20	до 0,5 0,55 ÷ 0,6	дислокационный; взаимодействие водорода с высокоугловыми границами	[102] [51]
$W_3 = 0,99$	$(38 \div 62)b^3$	троостит; структура контролируемой прокатки стали Х46	0,8 ÷ 1,0	дисклинационный на межфазовых границах	[51]
$W_4 = 1,3$ $W_5 = 1,5$ $W_6 = 1,6$	- - $126 b^3$	ячеистая структура феррита стали 20 после ВЗТО	>1	дисклинационный и перколяционный	[79]

ГЛАВА V. СИНЕРГЕТИЧЕСКИЕ ЭФФЕКТЫ В ОТКРЫТЫХ НЕРАВНОВЕСНЫХ СИСТЕМАХ МЕТАЛЛ-ВОДОРОД

5.1 Стохастические релаксационные колебания характеристик тонкой структуры «in situ» при непрерывном наводороживании

Как отмечалось в разделе 2.5.1, для исследований по влиянию водорода на тонкую структуру феррита характерен статический подход: тонкая структура изучается после насыщения водородом, а не в процессе диффузии, т.е. фиксируются остаточные эффекты.

Нами впервые был использован метод рентгеновской дифракции при изучении изменений тонкой структуры α – фазы «in situ» непосредственно в процессе наводороживания [188-190,193,310,318]. Установлено, что перенос водорода в ОЦК-решетке – процесс анизотропный и локальный: по мере наводороживания происходят стохастические изменения относительной интенсивности, физического уширения, а также происходят смещения дифракционных максимумов линий (110), (211), (220). Максимальные значения стохастических осцилляций характеристик тонкой структуры, наблюдали на стадии нестационарной диффузии. При выходе на режим стационарной диффузии происходит снижение уровня осцилляций почти в 1,5-2 раза.

Состав сплава и термическая обработка оказывают существенное влияние на реакцию тонкой структуры феррита на диффузию водорода. В состоянии отжига или высокого отпуска чувствительность уменьшается в ряду: кремнистое железо Fe-Si, сталь 20, 30ХМА.

Гомогенизация кремнистого железа (закалка в масле), субструктурная обработка армко-железа и стали 20 (ячейки) снижают чувствительность тонкой структуры феррита к воздействию водорода в 3 – 10 раз. Реакция троостито-бейнитной структуры стали 30ХМА (закалка и низкий отпуск) отличается от реакции феррита и феррито-перлитных структур: в первой –

возрастает чувствительность к водороду линий (211) и увеличивается физическое уширение. Слив электролита (прекращение наводороживания спустя 7 ч) и суточное вылеживание образцов при комнатной температуре частично снимают эффекты водородного воздействия на тонкую структуру.

Сводка структур и режимов термической обработки стали перед наводороживанием приведена в таблице 5.1.

Снижение относительной интенсивности, имеющей стохастический характер при диффузии водорода, наблюдается на стали 20, термообработанной по режимам 2 и 6 (см. таблицу 5.1 и рисунки 5.1 *а, б*), а в случае стали 20, термообработанной по режиму 1, только на линии 211 и 110 (рисунок 5.1 *в*). Указанные стали имеют равновесные структуры. Тенденцию к снижению относительной интенсивности в процессе наводороживания имеет и сталь 30ХМА (режим 8), т.е. также с исходной равновесной структурой (рисунок 5.1 *г*).

В случае же метастабильной структуры феррита стали 20, термообработанной по режиму 5, также наблюдается снижение относительной интенсивности (рисунок 5.2 *а*), вероятно вследствие частичного растворения цементита и измельчения структуры (будет показано в дальнейшем в разделе 5.4). Структура стали 20, термообработанная по режиму 3, также неоднородна. Снижение относительной интенсивности в этом случае наблюдается по линии 110, незначительное повышение относительной интенсивности в начале и конце процесса наводороживания по линиям 220 и 221 (рисунок 5.2 *б*).

Стохастическое повышение относительной интенсивности по линиям 221 и 220 в процессе наводороживания наблюдалось на стали 30ХМА со структурой бейнита (режим 7) – рисунок 5.3 *а*, и на стали 20 (режим 4) по всем линиям – рисунок 5.3 *б*. Эти структуры в результате термообработок имели повышенное количество дефектов (дислокации, вакансии и т. д.).

Таблица 5.1 – Режимы термообработок и структуры стали [318]

№ режима	Обработка материала	Структура
1	Сталь 20. Отжиг при 920 °С – 1 час, охлаждение с печью	Равновесная, неоднородная, после перекристаллизации (феррит + перлит)
2	Сталь 20. Отпуск при 680 °С – 1 час, охлаждение с печью + пластическая деформация растяжением ~ 5 %	Содержит дефекты после пластической деформации (незакрепленные)
3	Сталь 20. Отпуск при 680 °С – 1 час, охлаждение с печью	Неоднородная, (феррит + перлит), остаточные микронапряжения
4	Сталь 20. Нагрев при 920 °С – 5 мин, закалка в воду + отпуск при 120 °С – 1 час, охлаждение на воздухе	Гомогенизация структуры, закрепление закалочных дефектов при старении
5	Сталь 20. Нормализация + взрывная обработка косой ударной волной $P = 4$ ГПа + отпуск при 300 °С – 1 час (ВЗТО)	Метастабильная структура феррита после взрыва, частичное растворение цементита
6	Сталь 20. Нормализация + взрывная обработка косой ударной волной $P = 4$ ГПа + отпуск при 620 °С – 1 час (ВЗТО)	Ячеисто-полигональная структура дислокаций. Равномерное распределение дисперсных выделений по ячеистой субструктуре
7	30 ХМА. Нагрев при 880 °С – 20 мин, закалка в воду + отпуск при 300 °С – 40 мин	Метастабильная переходная структура (бейнит)
8	30 ХМА. Нагрев при 880 °С – 20 мин, закалка в воду + отпуск при 680 °С – 40 мин (улучшение)	Структура равновесная, однородная (сорбит)
9	Fe-Si. Нагрев при 920 °С – 1 час в вакууме, охлаждение с печью	Структура равновесная, неоднородная
10	Fe-Si. Нагрев при 850 °С – 5 мин, закалка в масле	Структура содержит дефекты после закалки
11	Армко-железо. Нагрев при 920 °С – 1 час, охлаждение с печью	Структура равновесная, однородная
12	Армко-железо. Нагрев при 850 °С – 5 мин, закалка в масле	Структура содержит дефекты после закалки

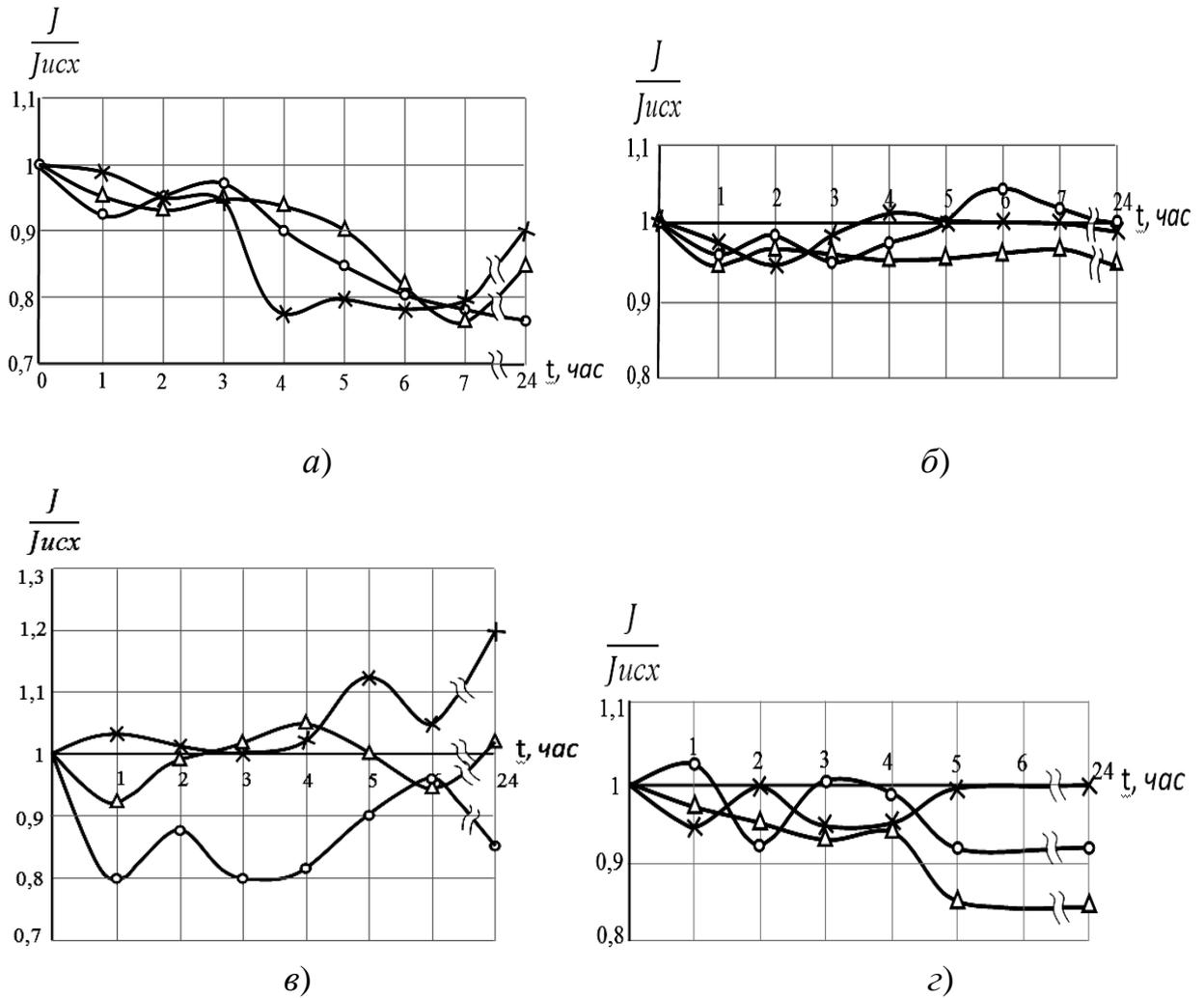


Рисунок 5.1 – Графики стохастического снижения относительной интенсивности $J/J_{исх}$ по линиям Δ – 110, O – 221, X – 220 от времени t наводороживания стали 20, термообработанной по режимам: 2 – а); б – б); 1 – в) и стали 30ХМА (режим 8) – г) [318]

Полученные результаты стохастических колебаний относительной интенсивности в процессе диффузии водорода можно объяснить следующим образом. Известно [168], что изменение интенсивности диффузного рассеяния дает информацию о несовершенствах и различном нарушении упорядоченности в кристаллической решетке. При наличии таких нарушений часть атомов рассеивает падающее излучение с нерегулярным смещением по фазе, что и приводит к появлению диффузного рассеяния, по интенсивности которого и судят о характере нарушений правильного расположения атомов.

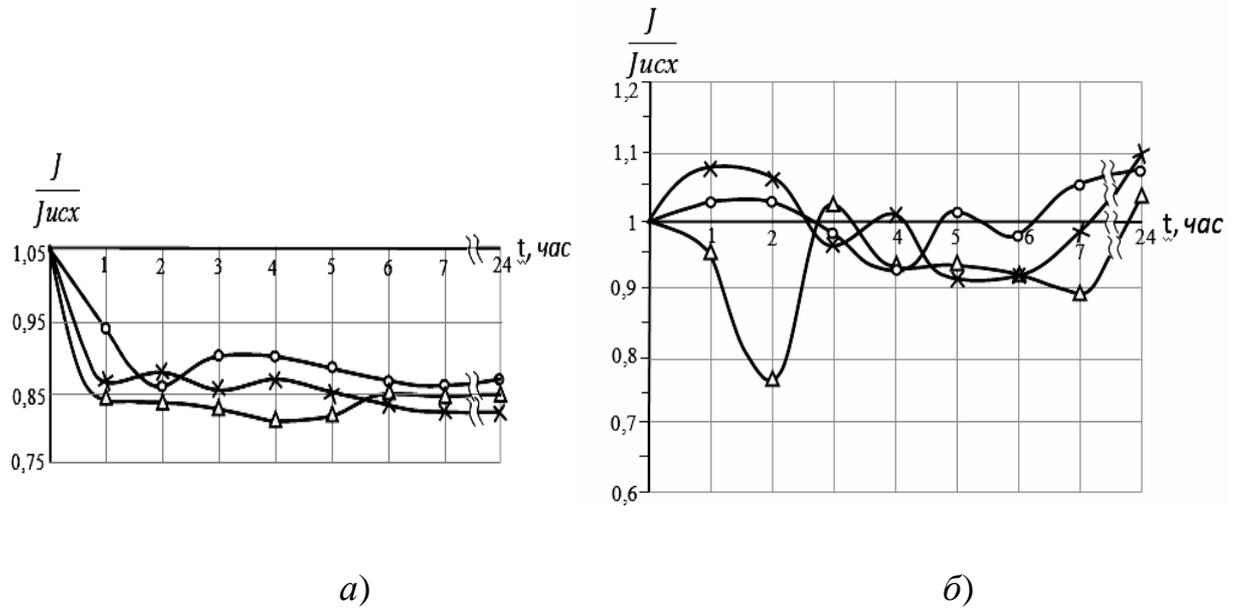


Рисунок 5.2 – Графики стохастического снижения относительной интенсивности $J/J_{исх}$ по линиям Δ – 110, O – 221, X – 220 от времени наводороживания t стали 20, термообработанной по режимам: 5 – а); 3 – б) [318]

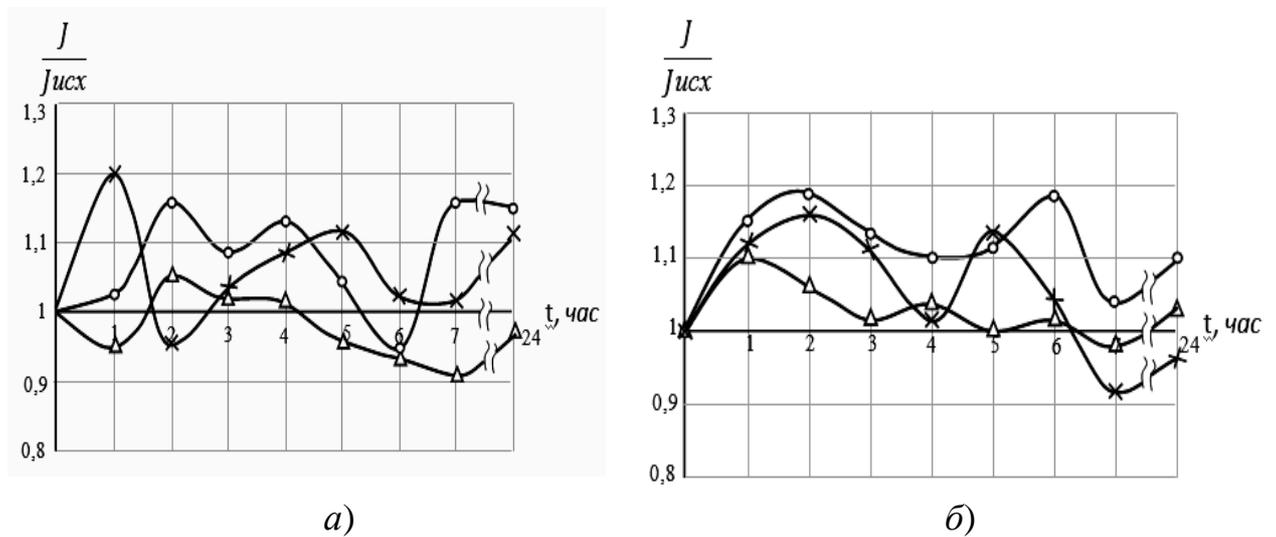


Рисунок 5.3 – Графики стохастического повышения относительной интенсивности $J/J_{исх}$ по линиям Δ – 110, O – 221, X – 220 от времени t наводороживания а) стали 30ХМА (режим 7); б) стали 20 (режим 4) [318]

Метод относительных измерений интенсивности рентгенограмм поликристалла применяется для выявления изменения характера тепловых колебаний в искаженной решетке (динамические искажения, сводящиеся к изменению характеристической температуры). Для таких измерений обычно используется относительная интенсивность различных линий.

В настоящее время установлено, что на снижение интегральной интенсивности влияет ряд факторов: текстура, экстинкция, смещение атомов, аморфизация, точечные дефекты, частицы новой фазы, дислокационные петли [14,111,270].

Проверка на образование текстуры проводилась нами по изменению отношения интегральной интенсивности исходных и наводороженных образцов $J / J_{исх}$ в работе [225], согласно [111]. Оказалось, что это отношение остается постоянным, что позволяет сделать вывод о том, что диффузионное воздействие водорода не приводит к образованию текстуры.

Определялось присутствие экстинкции в образцах после водородного воздействия. Оказалось, что между величиной интенсивности линий и суммой квадратов индексов имеется строгая зависимость. Величина натурального логарифма отношения значений интенсивности для искаженной и неискаженной решеток прямо пропорциональна разности величин сумм квадратов индексов для изучаемых линий [136]. Мерой присутствия экстинкции является отклонение графика этой зависимости от прямолинейного хода, что позволяет сделать вывод о том, что экстинкция в наводороженных образцах отсутствует.

Таким образом, были исключены два важнейших фактора, влияющих на уменьшение интегральной интенсивности. Было сделано предположение, что изменение интенсивности вызвано смещением атомов из узлов кристаллической решетки. По известной методике [136] было определено среднеквадратичное значение динамических и статических смещений атомов из положений равновесия. Наличие или отсутствие статических

искажений решетки определялось по изменению отношения J_{110} / J_{220} в процессе наводороживания. Полученные результаты показали, что в процессе наводороживания возникают динамические искажения кристаллической решетки порядка $\sqrt{u^2} = 0,1 \text{ \AA}$, а статические отсутствуют.

Согласно [270] дефекты первого класса (точечные дефекты, дислокационные петли, частицы второй фазы) вызывают ослабление интегральной интенсивности, смещение дифракционных максимумов, но не вызывают уширения линий (малых НКЛ). Дефекты второго класса (дислокации, дислокационные диполи, дислокационные скопления, дисклинации) всегда вызывают уширение линий.

Таким образом, физическое уширение β определяет относительную величину неоднородной упругой деформации $\frac{\Delta a}{a}$ микрообластей вещества. Расширение интерференционных линий, вызванное микронапряжениями должно быть пропорционально $\text{tg } \theta$ (угла отражения) и не зависеть от длины волны λ применяемого излучения:

$$\beta = \frac{\Delta a}{a} \text{tg} \theta \quad (5.1)$$

При малых размерах кристаллов или блоков интерференционные линии также начинают расширяться. Ширина их в этом случае зависит от величины блоков D и длины волны λ :

$$\beta = \frac{\lambda}{D} \text{sec} \theta \quad (5.2)$$

В нашем исследовании [188,193,310,318] стохастические изменения физического уширения были зарегистрированы по всем трем линиям на всех сталях, однако во всех случаях физическое уширение дифракционных линий

110 изменялось незначительно или в пределах ошибки. Максимальные стохастические изменения физического уширения β наблюдались у стали 30ХМА, термообработанной по режимам 7 и 8 (рисунок 5.4 а, б) и стали 20 (режим 4) по линии 220 (рисунок 5.4 в), в остальных случаях – незначительные стохастические изменения β (в пределах единицы) – рисунок 5.5.

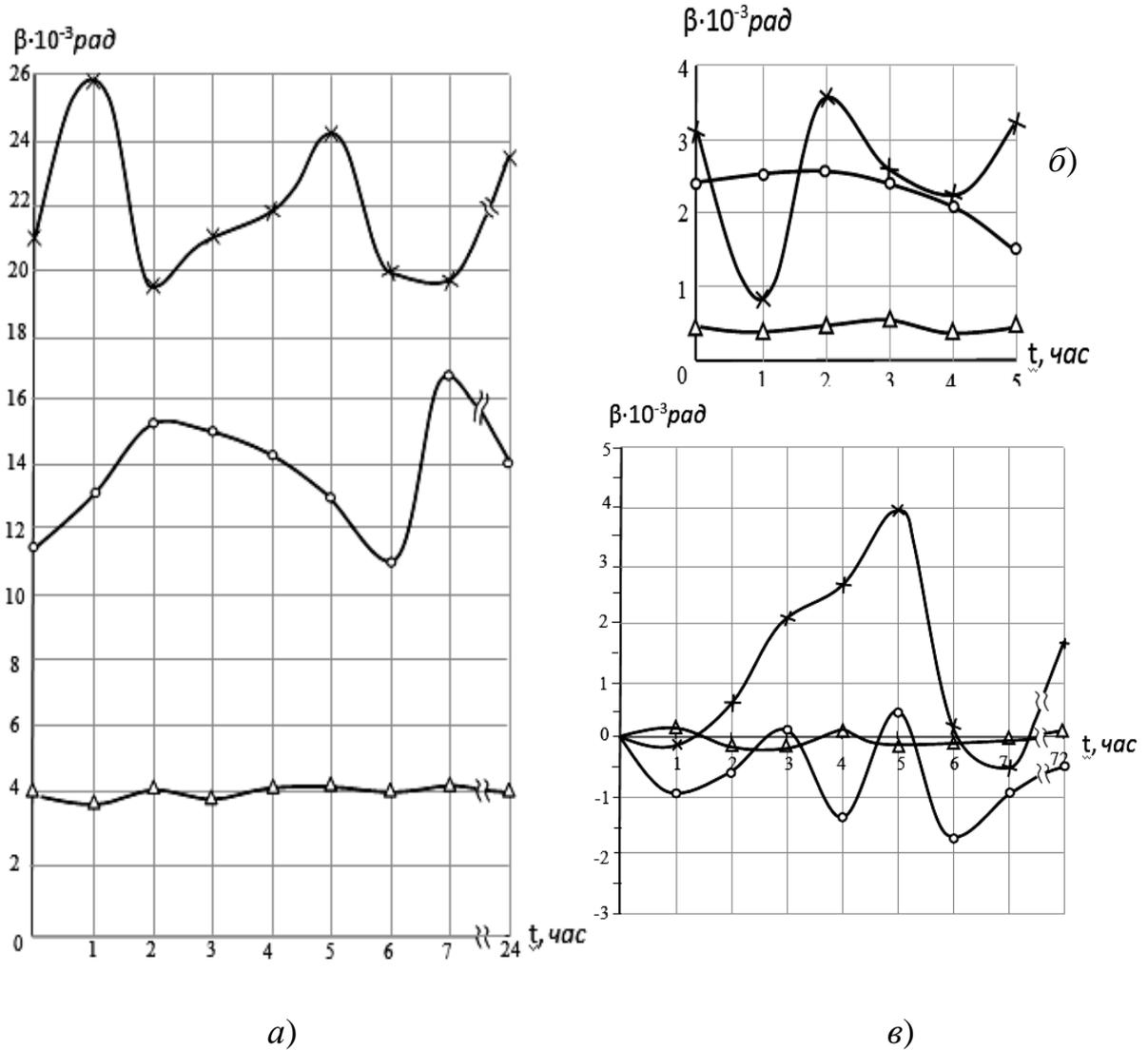


Рисунок 5.4 – Графики максимальных стохастических изменений физического уширения β по линиям Δ – 110, O – 221, X – 220 от времени t наводороживания стали 30ХМА, термообработанной по режимам: 7 – а); 8 – б) и стали 20, термообработанной по режиму 4 – в) [318]

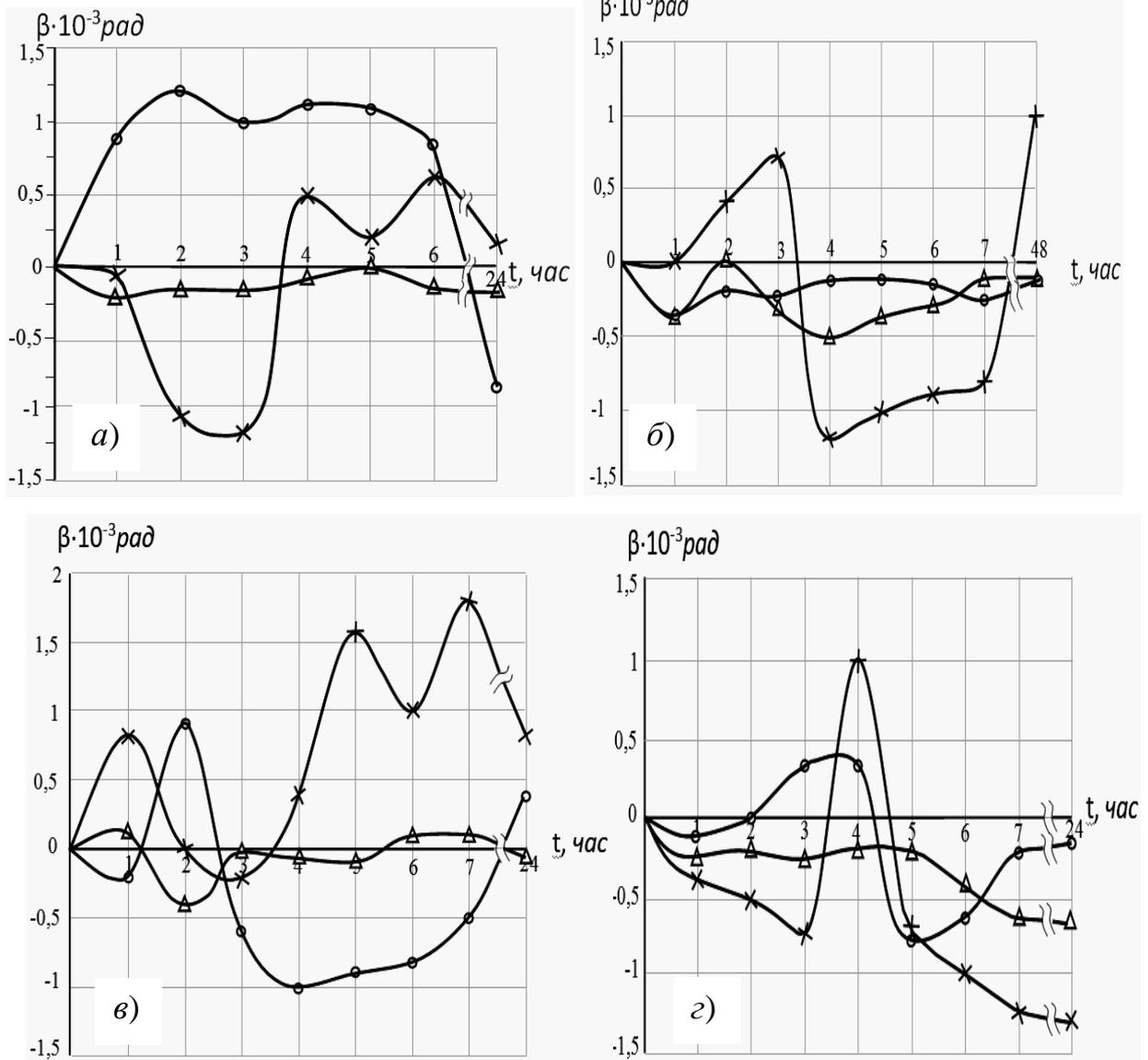


Рисунок 5.5 – Графики стохастических изменений β физического уширения по линиям Δ – 110, O – 221, X – 220 от времени наводороживания t стали 20, термообработанной по режимам: 1 – а); 2 – б); 3 – в); 5 – г) [318]

Смещения дифракционных максимумов исследуемых линий также свидетельствуют о колебаниях соответствующего межплоскостного расстояния и, следовательно, периода кристаллической решетки. Изменение периода наблюдалось в пределах $10^{-2} - 10^{-3} \text{ \AA}$. Доверительный интервал определяли с точностью до $3\sigma = 2 \cdot 10^{-4} \text{ \AA}$. Максимальные смещения дифракционных максимумов линий и, следовательно, периода кристаллической решетки происходят на стадии нестационарной диффузии

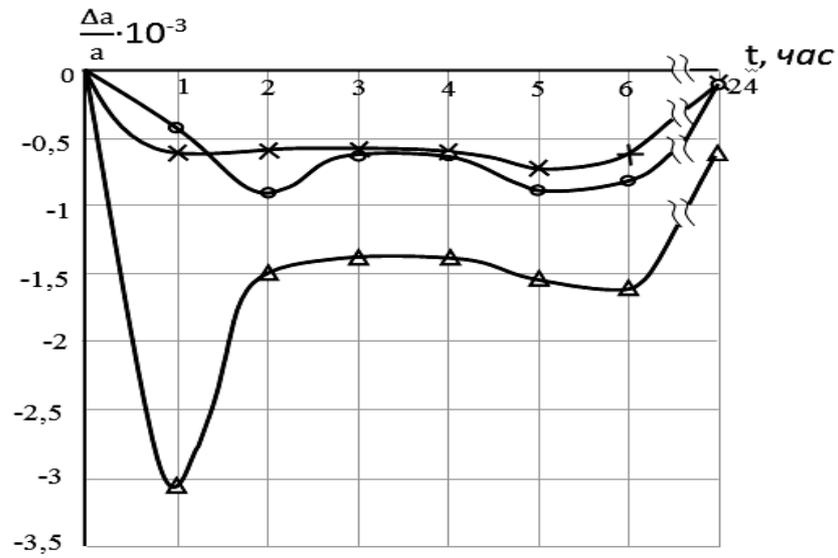
в первые 1 – 2 часа наводороживания по линии (110), затем по (211) и незначительное по (220).

Изменение относительного параметра кристаллической решетки феррита $\Delta a/a \cdot 10^{-3}$ от времени t наводороживания стали 20, термообработанной по всем шести режимам представлены на рисунках 5.6 – 5.7. Из рисунков видно, что максимальное изменение параметра $\Delta a/a \cdot 10^{-3}$ наблюдается по линии (110). Сталь 20, термообработанная по режиму 6 (ячеисто-полигональная субструктура с равномерным распределением дисперсных выделений) мало чувствительна к водородному воздействию: изменение $\Delta a/a \cdot 10^{-3}$ минимально (рисунок 5.6 в). Сталь 20, термообработанная по режиму 2 (содержит незакрепленные дефекты после пластической деформации) имеет тенденцию к снижению параметра к первоначальному значению – рисунок 5.6 б. Равновесная, но неоднородная сталь 20 (режим 1) на стадии нелинейной диффузии имеет значительное изменение $\Delta a/a \cdot 10^{-3}$ с последующим восстановлением параметра решетки (рисунок 5.6 а).

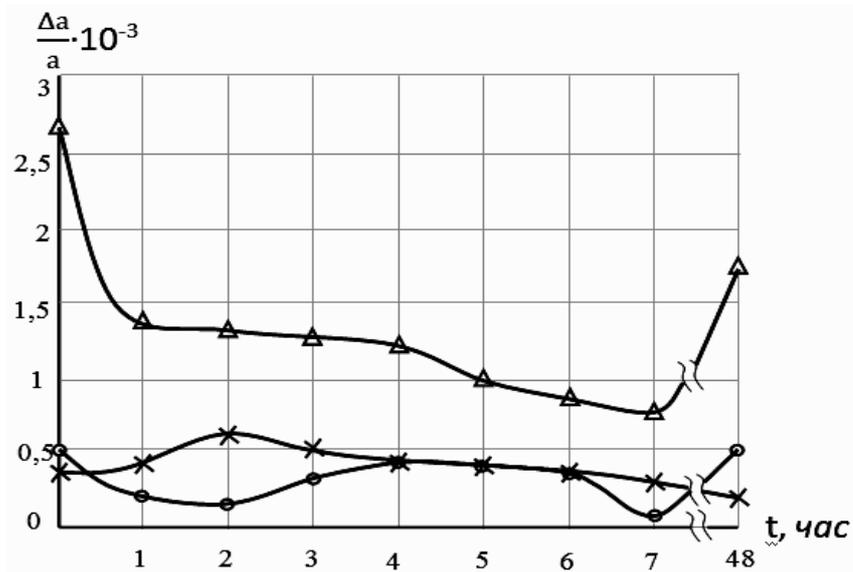
Сталь 20, термообработанная по режимам 3 – 5 (рисунок 5.7) и имеющая в результате метастабильную структуру (в), закрепленные закалочные дефекты при старении (б) и остаточные микронапряжения (а), показывает максимальное изменение $\Delta a/a \cdot 10^{-3}$ и стохастический характер этого изменения. В таблице 5.2 показано также изменение $\Delta a/a \cdot 10^{-3}$ кремнистого железа в процессе диффузионного воздействия водорода.

Известно, что на смещение дифракционного максимума рентгеновской линии могут влиять макро- и микронапряжения и образование твердого раствора [111,136]. Проверка на наличие микронапряжений проводилась методом « $\sin^2 \psi$ » [270]. Напряжения, действующие в плоскости образца, составили величину порядка 15 МПа при ошибке метода порядка 25 МПа.

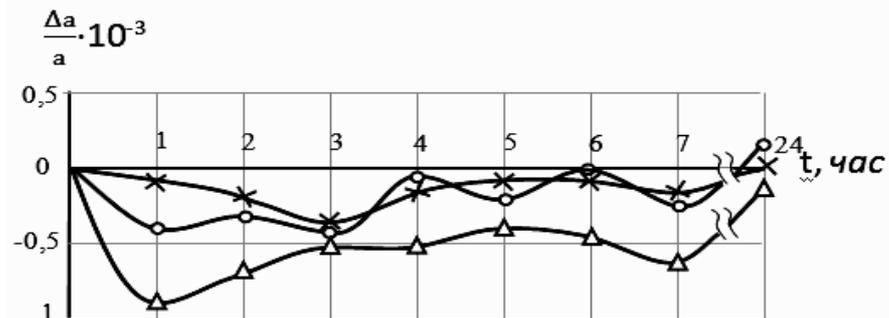
Таким образом, был сделан вывод об отсутствии микронапряжений в процессе насыщения водородом мембран.



a)

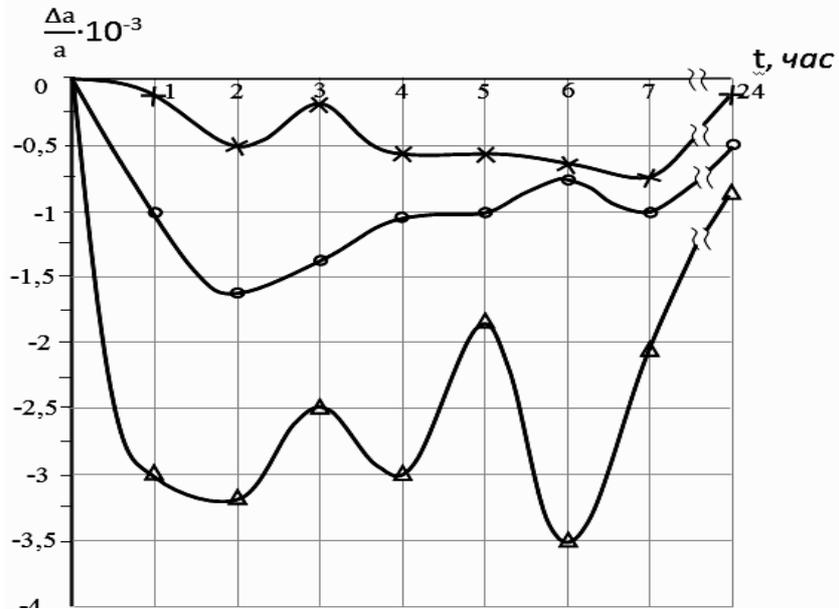


б)

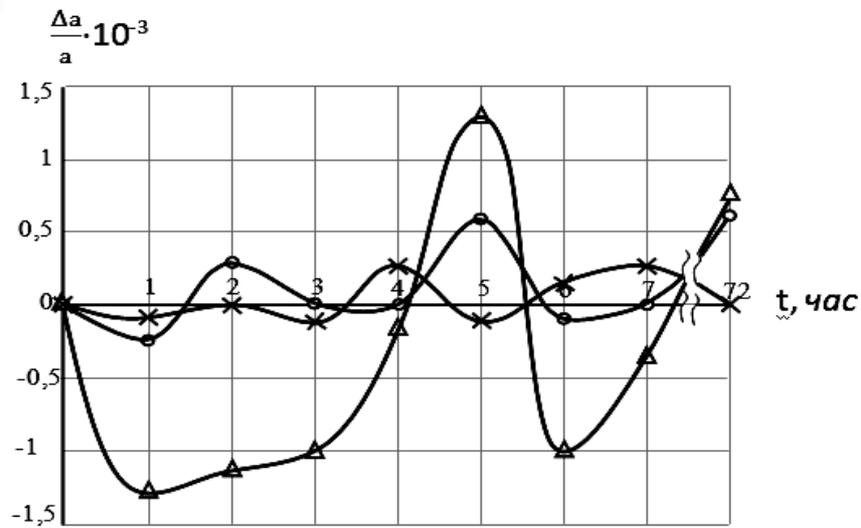


в)

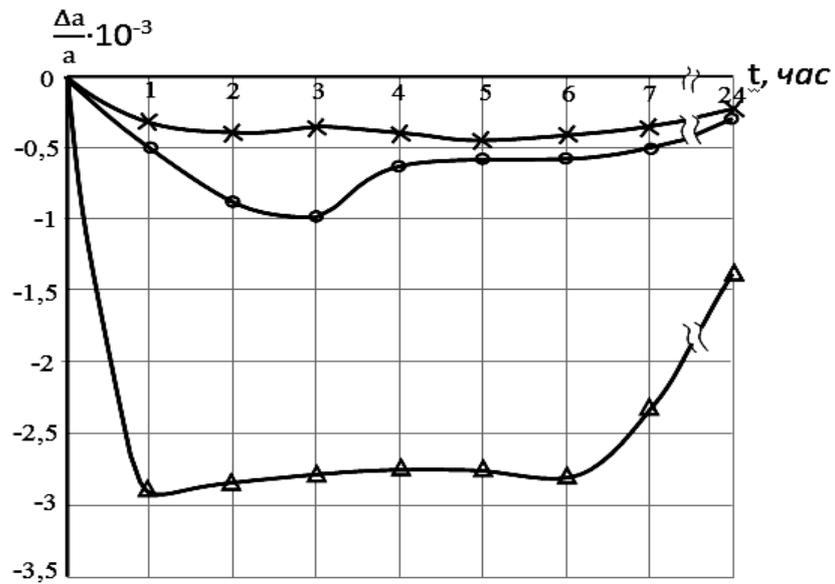
Рисунок 5.6 – Изменение относительного параметра кристаллической решетки феррита $\Delta a/a \cdot 10^{-3}$ по линиям Δ – 110, O – 221, X – 220 от времени наводороживания t стали 20, термообработанной по режимам: 1 – а); 2– б); 6 – в) [318]



а)



б)



в)

Рисунок 5.7 – То же, что и на рисунке 5.6. Режимы термообработки стали 20: 3 – а); 4 – б); 5 – в) [318]

Таблица 5.2 – Изменение относительного параметра кристаллической решетки феррита $\Delta a/a \cdot 10^{-3}$ кремнистого железа в процессе диффузионного воздействия водорода [310,318]

Время наводороживания, τ , ч	Изменение относительного параметра кристаллической решетки феррита по (HKL), $(\Delta a/a) \cdot 10^{-3}$			
	Нагрев при 920 °С – 1 час в вакууме, охлаждение с печью		Нагрев при 850 °С – 5 мин, закалка в масле	
	(110)	(211)	(110)	(211)
$\tau = 1$	+2,4	0	+0,2	0
$\tau = 2$	+2,3	+0,1	+0,52	0
$\tau = 3$	-3,14	-0,17	+0,63	0
$\tau = 4$	-3,10	-0,24	+0,38	0
$\tau = 5$	-3,0	+0,17	+0,31	0
$\tau = 6$	-3,14	-0,17	+0,42	0,03
$\tau = 7$	-3,2	+0,21	+0,45	0
24 ч отдыха	-3,14	-0,07	+0,42	0
	-2,06	-0,07	+0,56	0,07

Проверка на наличие микронапряжений [193] проводилась следующим образом. Измеряя ширину интерференционных линий, полученных от плоскостей (110) и (220) определяли их отношение:

$$\frac{\beta_{220}}{\beta_{110}} = K$$

Одновременно для этих линий вычисляли отношения $\frac{\sec \theta_{220}}{\sec \theta_{110}}$ и

$\frac{\operatorname{tg} \theta_{220}}{\operatorname{tg} \theta_{110}}$, которые в нашем случае оказались равны соответственно 3 и 6.

Известно [59,110], что при условии $\frac{\sec \theta_{220}}{\sec \theta_{110}} < K < \frac{\operatorname{tg} \theta_{220}}{\operatorname{tg} \theta_{110}}$, уширение

обусловлено измельчением областей когерентного рассеяния (ОКР) и

микронапряжениями. Если экспериментально определенное $K \leq 3$, то это дает основание сделать вывод, что расширение интерференционных линий обусловлено измельчением ОКР, а если $K \geq 6$, то их расширение вызвано микронапряжениями.

Если уширение β вызвано только микронапряжениями ($K \geq 6$), величина искажения параметра решетки в направлении перпендикулярном плоскости отражения (hkl) определялась по формуле наиболее точно при больших hkl_{220} , hkl_{211} [59]:

$$\frac{\Delta a}{a} = \frac{\beta}{4 \operatorname{tg} \theta_{hkl}} \quad (5.3)$$

Если уширение β вызвано только измельчением ОКР, то размер ОКР (блоков) в направлении нормальном к hkl вычислялся по формуле [59]:

$$D_{hkl} = \frac{0,94\lambda}{\beta_{hkl} \cdot \cos \theta_{hkl}} \quad (5.4),$$

где $\lambda = 1,932 \text{ \AA}$ для K_α - излучения железа;
 $\cos \theta_{110} = 0,8792$ [136].

В качестве примера приведем расчет размера ОКР по экспериментальным данным рентгеноструктурного анализа. Возьмем сталь 20, термообработанную по режиму 4 (нагрев при $920 \text{ }^\circ\text{C}$ – 5 мин, закалка в воду + отпуск при $120 \text{ }^\circ\text{C}$ – 1 час, охлаждение на воздухе). Время наводороживания – 2 часа. Расчетное значение $K = 3$, что дает основание сделать вывод, что расширение интерференционных линий обусловлено измельчением ОКР (образованием блоков).

Как отмечалось выше, для K_α - излучения железа длина волны применяемого излучения $\lambda = 1,932 \text{ \AA} = 1,932 \cdot 10^{-10} \text{ м}$, $\cos \theta_{110} = 0,8792$. Для

данного режима $\beta_{110} = 0,25 \cdot 10^{-3}$ рад. Тогда по формуле (5.4) определяем размер ОКР:

$$D_{hkl} = \frac{0,94\lambda}{\beta_{hkl} \cdot \cos \theta_{hkl}} = \frac{0,94 \cdot 1,932 \cdot 10^{-10}}{0,25 \cdot 10^{-3} \cdot 0,8792} = 8,26 \cdot 10^{-7} \text{ м} = 8260 \text{ \AA}.$$

Это уже не блок, а скорее кристаллит (микрочристалл). Блоками считаются кристаллиты размерами менее чем 1000 \AA . Но размытие дифракционных максимумов наблюдается уже при размерах кристаллов меньше, чем 10^{-7} м. В нашем, же случае $D = 8260 \text{ \AA} = 8,26 \cdot 10^{-7}$ м.

Расчеты, произведенные по формуле (5.4), показали, что размеры ОКР изменяются в пределах $0,4 \div 0,8 \div 3,0$ мкм у стали 20 и улучшенной стали 30ХМА. Однако не все структуры ведут себя подобным образом. Расчеты показали, что в случае высокопрочной стали 30ХМА размер ОКР равен 0,004 мкм, что подтверждает стесненность пластической релаксации в структуре бейнита. Изменения интенсивности и рост искажений кристаллической решетки свидетельствуют о том, что диссипативные процессы в структуре бейнита происходят с образованием микротрещин [310,318].

Сводка результатов расчета $\frac{\beta_{220}}{\beta_{110}} = K$ от времени наводороживания представлена на рисунках 5.8 и 5.9. Здесь *A*, *B*, *C* – области дефектов с выделением ОКР, совместно ОКР и микронапряжений и только микронапряжений соответственно; 24 часа – время выдержки (дегазации) мембран после слива электролита.

Из рисунков 5.8 и 5.9 видно, что уже в первые 1-2 часа диффузии водорода микронапряжения релаксируют с образованием блоков (область *A*). Стохастические повторения роста микронапряжений и их разрядка с перестройкой дефектной структуры в ОКР (выделение блоков) продолжались в течение семи часов наводороживания и при суточной выдержке мембран

на воздухе, когда происходила обратная диффузия летучего водорода из металла.

В работе [206] впервые сделан принципиальный вывод о том, что непрерывное наводороживание стали инициирует колебательный процесс упругопластических превращений тонкой структуры с образованием субструктуры вплоть до микротрещин. У образцов, имеющих различные структуры, эти процессы отличались. Например, бейнит стали 30ХМА (режим 7) под влиянием диффузионного движения водорода к пластической релаксации не чувствителен, поэтому, как уже отмечалось выше, диссипативные процессы в структуре бейнита происходят с образованием микротрещин.

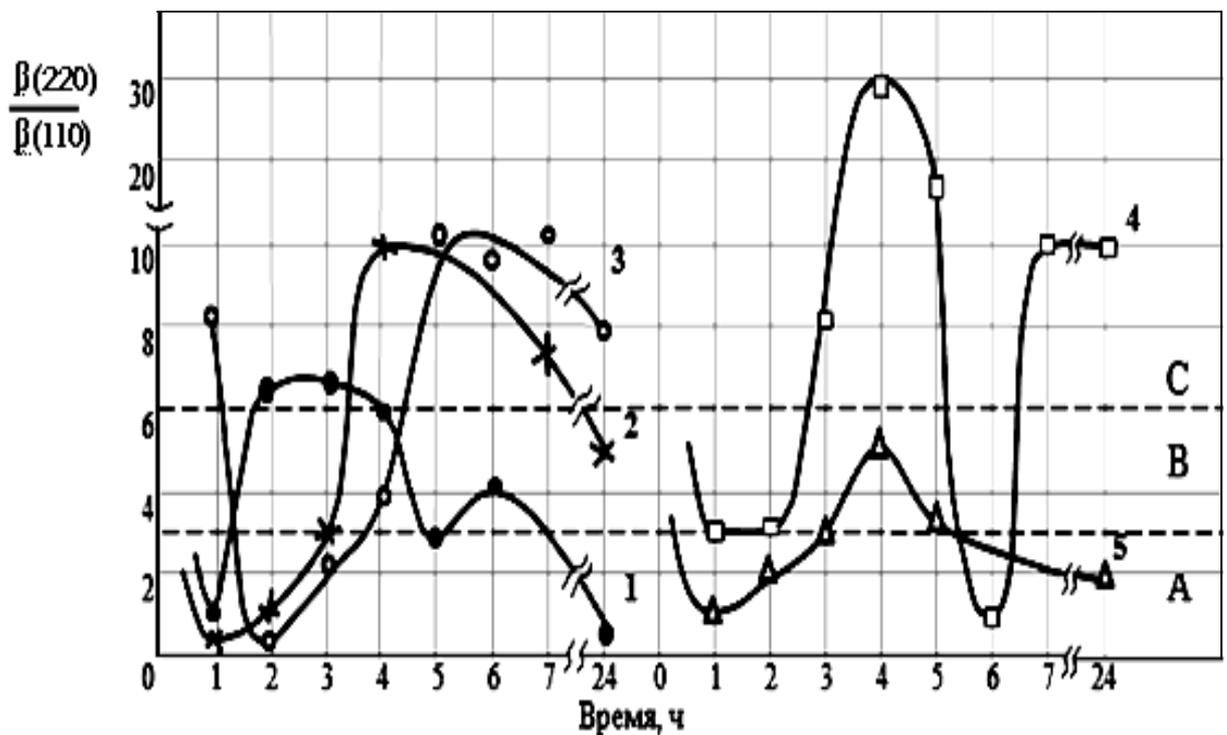


Рисунок 5.8 – Сводка результатов расчета $K = \beta_{220} / \beta_{110}$ от времени наводороживания стали 20. Номера графиков соответствуют режимам термообработки стали по таблице 5.1 [193,318]

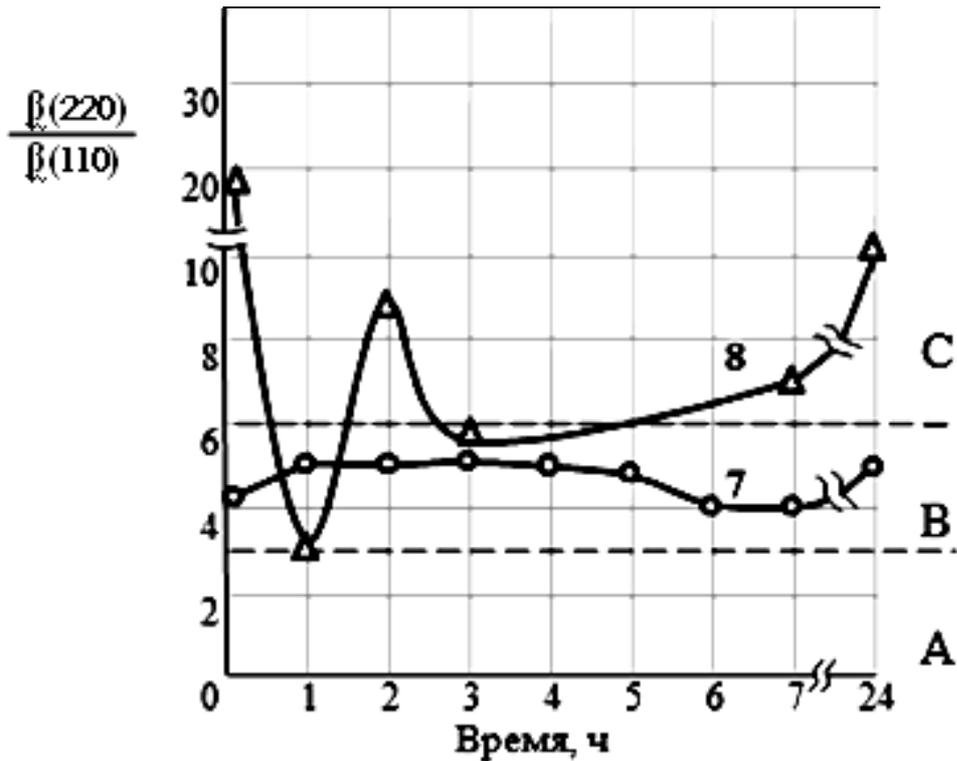


Рисунок 5.9 – Сводка результатов расчета K от времени наводороживания стали 30ХМА. Номера графиков соответствуют режимам термообработки стали по таблице 5.1 [193,318]

Полученные результаты согласуются с физической интерпретацией процесса наводороживания железа в модели молекулярной динамики [173]. Авторы [173] компьютерным моделированием установили, что водород при аномально быстром движении через кристаллическое α -железо при температуре вблизи 300 К бомбардирует потенциальные барьеры – узлы прочности кристалла, создает в материале разветвленную сеть дефектов, обуславливающие в нем внутренние напряжения. Фиксируется дефект расстояния связи. Отмечено, что способность металла к сохранению механических свойств и даже агрегатного состояния при интенсивном наводороживании зависит от соотношения процессов накопления дефектов и их релаксации.

Таким образом, из полученных результатов экспериментального исследования влияния *in situ* диффузионного движения водорода на тонкую структуру стали можно сделать следующие выводы:

1. Установлено, что перенос водорода в ОЦК-решетке – процесс анизотропный и локальный: по мере наводороживания происходят стохастические изменения относительной интенсивности, физического уширения, а также происходят смещения дифракционных максимумов линий (110), (211), (220). Максимальные значения стохастических осцилляций характеристик тонкой структуры, наблюдали на стадии нестационарной диффузии. При выходе на режим стационарной диффузии происходит снижение уровня осцилляций почти в 1,5-2 раза.

2. Тенденцию к снижению относительной интенсивности в процессе наводороживания имеют стали с исходной равновесной структурой. На стали, структуры которых в результате термообработок имели повышенное количество дефектов (например, сталь 30ХМА со структурой бейнита), наблюдали стохастическое повышение относительной интенсивности. Изменение интенсивности диффузного рассеяния свидетельствует о динамических искажениях кристаллической решетки, о смещении атомов, аморфизации, генерации дефектов первого класса (точечных дефектов, дислокационных петель, частиц второй фазы).

3. Максимальные стохастические изменения физического уширения β наблюдались у стали с химической и структурной неоднородностью, в остальных случаях – незначительные (в пределах единицы) или в пределах ошибки. Физическое уширение обусловлено измельчением областей когерентного рассеяния (ОКР), микронапряжениями, а также свидетельствует об образовании дефектов второго класса (дислокаций, дислокационных диполей, дислокационных скоплений, дисклинаций) при диффузионном дрейфе водорода через кристаллическую решетку.

4. Смещения дифракционных максимумов исследуемых линий также свидетельствуют о колебаниях соответствующего межплоскостного

расстояния и, следовательно, периода кристаллической решетки. Максимальное изменение периода в пределах $10^{-2} - 10^{-3}$ Å наблюдалось по линии (110), затем по (211) и незначительное по (220). Сталь 20 с ячеисто-полигональной субструктурой и с равномерным распределением дисперсных выделений имеет минимальное изменение параметра и практически к водородному воздействию не чувствительна.

5. Произведенные расчеты показали, что размеры ОКР изменяются в пределах $0,4 \div 0,8 \div 3,0$ мкм у стали 20 и улучшенной стали 30ХМА, однако в случае высокопрочной стали 30ХМА размер ОКР равен 0,004 мкм, что подтверждает стесненность пластической релаксации в структуре бейнита. Изменения интенсивности и рост искажений кристаллической решетки также свидетельствуют о том, что диссипативные процессы в структуре бейнита происходят с образованием микротрещин

6. Непрерывное наводороживание стали инициирует колебательный процесс упругопластических превращений тонкой структуры с образованием субструктуры (выделение блоков) вплоть до микротрещин. Состав сплава и термическая обработка оказывают существенное влияние на реакцию тонкой структуры феррита при диффузии водорода.

5.2 Оценка величины концентрационных водородных микронапряжений

Микронапряжения, инициируемые диффузией водорода, оценивали [188] следующим образом. Поскольку на большинстве исследуемых материалов уширения линий (110) не наблюдалось, искажения кристаллической решетки в направлении, перпендикулярном плоскости отражения (НКЛ), определяли по формуле [270]:

$$\sigma = E \cdot \frac{\Delta a}{a} \quad (5.5)$$

где $E = 196 \cdot 10^9$ Па – модуль Юнга железа;

$\frac{\Delta a}{a}$ – относительная микродеформация решетки.

В случаях, когда влияние водорода на физическое уширение β наблюдалось (например, сталь 30ХМА), микронапряжения вычисляли по формуле [270]:

$$\sigma = \frac{E\beta}{4\text{tg}\theta_{HKL}} \quad (5.6)$$

где θ_{HKL} – угол дифракции Вульфа-Брегга.

Результаты оценки водородных микронапряжений для двух структурных состояний стали 20 представлены на рисунке 5.10.

Рентгеновский метод дает усредненные по всему облучаемому объему значения микронапряжений. Естественно ожидать, что уровень локальных микронапряжений будет выше. На рисунке 5.10 *a* видно, что в плоскости (110) средний уровень концентрационных микронапряжений на стадии нестационарной диффузии может превосходить величину предела текучести. При выходе на режим стационарной диффузии происходит снижение уровня микронапряжений почти в 1,5 – 2 раза. Заметной релаксации не наблюдали у стали 30ХМА (улучшенной) и отожженного кремнистого железа. Столь высокий уровень водородных микронапряжений обусловлен, видимо, активностью (фугитивностью) решеточного водорода.

Обычно эквивалентную фугитивность f_s водорода оценивают по закону Сиверта и величине j – скорости максимального стационарного потока водорода [376]. В соответствии с этими оценками имеем [318]:

$$f_s = (j\delta/kD)^2 = 29 \text{ МПа} \quad (5.7)$$

где $j = 1,4 \cdot 10^{-6}$ мл / (см² · с);

$k = 2,28 \cdot 10^{-5} \text{ атм}^{-0,5} = 3,67 \cdot 10^{-2} \text{ мл}/(\text{см}^3 \cdot \text{атм}^{0,5})$ – коэффициент растворимости водорода в железе при комнатной температуре и нормальном давлении [381];

$D = 10^{-7} \text{ см}^2 / \text{с}$ – коэффициент диффузии водорода в перлитной стали [50];

δ – толщина мембраны.

При этом концентрация диффузионно-подвижного водорода в металле:

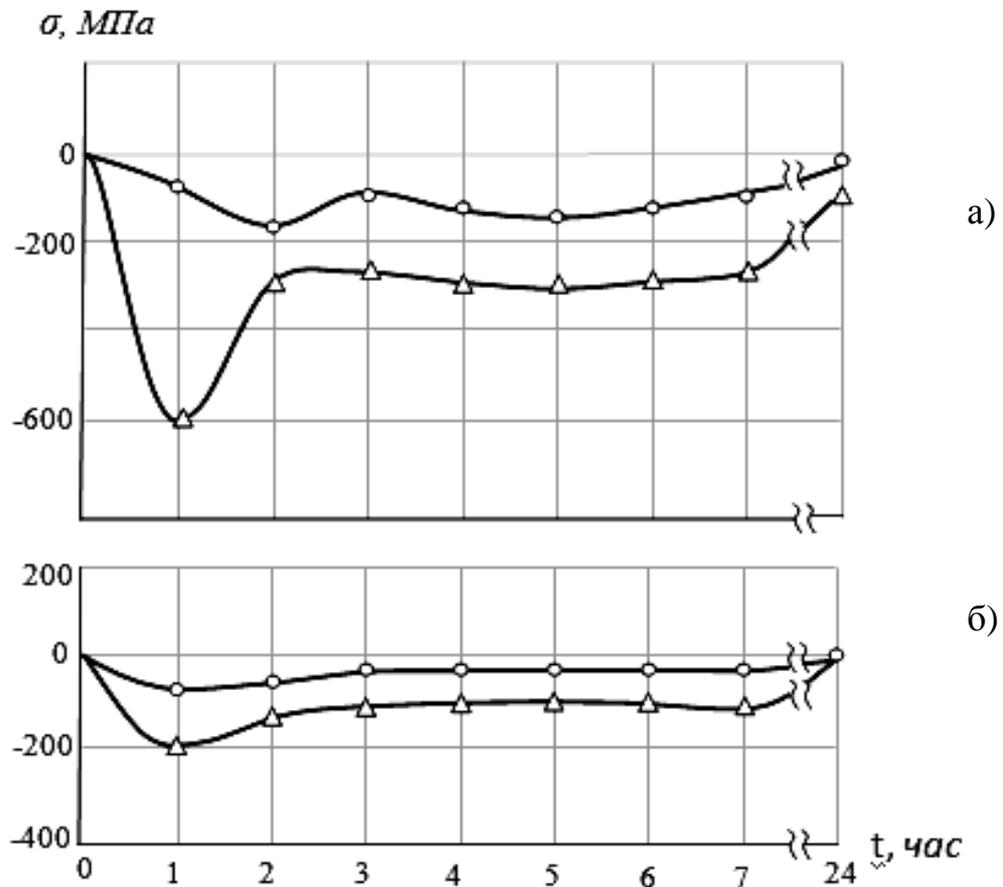


Рисунок 5.10 – Изменение величины концентрационных водородных микронапряжений σ от времени t наводороживания: а) – в отожженном феррите стали 20 (режим 1) и б) – в феррите стали 20 с ячеистой субструктурой (режим 6); Δ – линия (110); \circ – линия (211) [188,318]

$$C = j\delta / D = 0,63 \frac{\text{мл}}{\text{см}^3 \cdot \text{Ме}} = 8 \frac{\text{см}^3}{100\text{г} \text{Ме}}$$

Как видно, оценки по Сивертсу не предсказывают уровень наблюдаемых микронапряжений. Закон Сивертса отражает термодинамическое равновесие и не выполняется в нестационарных условиях, когда определяющим является фактор нелинейности [172].

В разделе 4.1 при термодинамическом описании метастабильной системы металл (сталь) - водород использован принцип локального равновесия, введен активационный объем $V_{акт}$ металл - водородного взаимодействия и получено эмпирическое выражение большого термодинамического потенциала $P_H V_H$ водорода в модели решеточного газа. В соответствии с законом водородной повреждаемости уровень индуцируемых микронапряжений равен [188]:

$$\sigma_H = \frac{P_H V_H}{N_A V_{акт}} = \frac{kT \exp \sqrt{0,25C}}{V_{акт}} \quad (5.8)$$

где V_H – мольный объем водорода в железе и стали;

N_A – число Авогадро.

Выбрав активационный объем диффузионного взаимодействия $V_{акт} = (1 \div 5) b^3$, где b – вектор Бюргерса, получим:

$$\sigma_H = \frac{kT \exp \sqrt{0,25C}}{V_{акт}} = \frac{1,38 \cdot 10^{-23} \cdot 293 \cdot \exp \sqrt{0,25 \cdot 8}}{(1 \div 5) \cdot 2,5^3 \cdot 10^{-30}} = 1308 \div 221 \text{ МПа}$$

Результаты такой оценки совпадают с данными рентгенографического определения микронапряжений. Столь высокий уровень микронапряжений, локально превышающий предел текучести, несомненно, связан с активностью нестационарного водорода. Экспериментально установлено, что

нестационарный водород гиперподвижен. При комнатной температуре его коэффициент диффузии в α -железе на 12 – 13 порядков выше, чем других примесей внедрения, таких как углерод и азот, и в 10^{20} – 10^{30} раз превышает коэффициент самодиффузии атомов железа [67].

Для объяснения высокой диффузионной подвижности водорода в металлах классические модели диффузии (термически активируемые надбарьерные перескоки по междоузлиям) дополняются квантовыми представлениями о подбарьерном безактивационном туннелировании и делокализованном состоянии протонов по нескольким междоузлиям [39,50,127,343,344].

Кроме механизма диффузионной подвижности водорода в решетке α -железа в конструкционных материалах реализуются механизмы переноса водорода дислокациями, трубочная диффузия водорода вдоль дислокаций, диффузия по границам и телу зерна и другие дрейфовые процессы переноса водорода [39,51]. Вопрос о высокой диффузионной подвижности водорода в металлах не является завершенным [39,50], особенно при нестационарных режимах [46].

Необходимо также учитывать кинетическое, обусловленное движением, давление водорода и анизотропный перенос водорода в ОЦК-решетке (см. раздел 5.1). Известно, что по сравнению с газообразным водородом, водород в металле находится под давлением 10 кбар [51]. Анизотропную реакцию α -железа на внедрение водорода ранее неоднократно наблюдали как на моно- [373], так и на поликристаллах [367]. На монокристаллах железа по мере катодного насыщения водородом межплоскостное расстояние между семейством плоскостей (221) как увеличивалось, так и уменьшалось (0,2%), по плоскостям скола (200) только увеличивалось [373]. Кроме анизотропии упругой деформации наблюдали анизотропное изменение сопротивления пластической деформации [373]. Известные объяснения анизотропной водородной деформации монокристаллов ОЦК-железа сводятся к образованию пластинчатой

ликвации (сегрегации) водородных атомов [373]. В нашем случае анизотропные искажения кристаллической решетки возрастали по мере увеличения плотности (концентрации) диффузионного потока водорода.

Структура и фазовый состав стали также влияют на подвижность и распределение водорода [50,51,206,367]. Диффузия водорода через феррит, имеющий объемноцентрированную решетку, протекает значительно легче, чем через аустенит, имеющий гранецентрированную решетку. Цементит, имеющий орторомбическую решетку, обладает низкой водородопроницаемостью. Мартенсит обладает меньшей проницаемостью, чем троостит, а последний – меньшей, чем сорбит и структура нормализованной стали. С ростом содержания углерода от 0,14 до 0,9% проницаемость водорода в стали растет, а дальше уменьшается. Эти данные истолковываются следующим образом. В доэвтектоидных сталях, структурными составляющими которых являются феррит и перлит, количество перлита пропорционально содержанию углерода. Поэтому увеличение содержания углерода до 0,9% приводит к увеличению числа мелкодисперсных зерен феррита, входящих в состав перлита, следовательно, к увеличению суммарной протяженности межзеренных границ, что способствует увеличению потока диффундирующего через сталь водорода, так как границы зерен являются наиболее легкими путями для водорода. Проницаемость цементита для водорода крайне мала, т.е. её можно принять равной нулю и считать, что диффузия проходит только через ферритную составляющую структуры. Поэтому зернистый перлит, образующий большие ферритные поля, имеет большую проницаемость, чем пластинчатый перлит.

Следовательно, к неоднородной диффузии водорода по кристаллической решетке феррита добавляется неоднородная диффузия через фазы и межфазные границы. К тому же, зерна структуры различно ориентированы относительно фронта диффузии, что дополнительно создает градиенты напряжений и концентраций.

Все перечисленные особенности неравномерной, избирательной, анизотропной диффузии водорода объясняют высокий уровень концентрационных микронапряжений (локально превышающий предел текучести), наблюдаемый при диффузии водорода при комнатных температурах [188,193,206]. Высокий уровень микронапряжений стимулирует диффузионно-вязкую или сдвиговую микропластичность, в результате которой может происходить частичная релаксация напряжений с образованием диссипативных структур или образование микротрещин. Все зависит от адаптационной способности материала, (активационного объема металл-водородного взаимодействия) к переключению трансляционно-ротационных мод деформации с одного структурного уровня на другой [206,297,298,317].

Таким образом, индуцируемые водородом ориентированные концентрационные микронапряжения сдвигают химический потенциал примесных и собственных точечных дефектов (вакансий и междоузлий) и активизируют процессы их генерации и диффузии. Начинает работать механизм «вакансионного насоса» – диффузия вакансий из области сжатия в область растяжения [3]. Оценка в соответствии с данными [3] степени вакансионного пресыщения кристаллитов составляет:

$$\frac{C}{C_0} = \exp \frac{\sigma_H V_M}{kT} \quad (5.9)$$

где $kT = 4 \cdot 10^{-21}$ Дж;

$V_M = 1,2 \cdot 10^{-29}$ м³ – атомный объем железа.

При водородных микронапряжениях $\sigma_H = 600$ МПа степень вакансионного пересыщения C/C_0 , в соответствии с формулой (5.9) оказывается равной 600 %. Из мест пересыщения происходит сток вакансий на дислокации и в области растяжения, образуются вакансионные кластеры и петли, стимулируется неконсервативное движение дислокаций.

При уровне локальных микронапряжений $\sigma_H = 1100$ МПа пересыщение составляет 2700 %, возникают локальные ситуации, близкие к предельной температуре, так называемое холодное плавление или аморфизация вещества [188,302,303,313]. Если механизм вакансионного насоса реализуется при малых напряжениях, то при увеличении последних могут заработать механизмы двойных перегибов и консервативного движения дислокаций, а также их генерации. Ситуация зависит от концентрации мигрирующего водорода и активационного объема взаимодействия, определяемого структурным состоянием металла [297,298].

Различный отклик тонкой структуры феррита на нестационарное и стационарное наводороживание находит объяснение с позиций неравновесной термодинамики открытых систем и синергетики активных сред [43,188,310,318]. На начальной стадии диффузии, когда идет нарастание потока нестационарного водорода с ускорением, локальные участки металла являются открытыми термодинамическими системами. Они диссипируют энергию, поступающую при диффузии водорода, переводя металл в неравновесное, неустойчивое состояние, которое сопровождается стохастическими осцилляциями концентрационных локальных микронапряжений. Высокий уровень микронапряжений, локально превышающий предел текучести, несомненно, связан с активностью нестационарного водорода. Скорость производства дефектов с увеличением концентрации диффузионного водорода превышает скорость их релаксации. Нестационарная диффузия водорода создает в металле структуру концентрационной волны переключения в бистабильной активной среде. При ее распространении элементы среды переходят из одного устойчивого состояния в другое.

Неравновесное состояние в случае же стационарной диффузии характеризуется минимальным производством энтропии. Процессы релаксации дефектов становятся ведущими [43,188,310].

Таким образом, подводя итог к разделу 5.2 можно заключить следующее:

1. Оценка водородных микронапряжений через активационный объем диффузионного взаимодействия и термодинамический потенциал водорода в соответствии с законом водородной повреждаемости (разделе 4.1) совпадают с результатами определения микронапряжений по данным рентгенографического анализа. Оценка водородных микронапряжений по Сивертсу отражает термодинамическое равновесие и не может быть применена в данных, особенно нестационарных условиях, когда определяющим является фактор нелинейности.

2. Высокий уровень концентрационных микронапряжений, локально превышающий предел текучести, на стадии нестационарной диффузии обусловлен анизотропной диффузией гиперподвижного водорода по кристаллической решетке, его кинетическим давлением, обусловленным движением. Кроме механизма диффузионной подвижности водорода в решетке α - железа реализуются механизмы переноса водорода дислокациями, трубочная диффузия водорода вдоль дислокаций, диффузия по границам и телу зерна и другие дрейфовые процессы переноса водорода. К анизотропной диффузии водорода по кристаллической решетке добавляется неоднородная диффузия через фазы и межфазные границы. К тому же, зерна структуры различно ориентированы относительно фронта диффузии, что дополнительно создает градиенты напряжений и концентраций.

3. Высокий уровень микронапряжений стимулирует диффузионно-вязкую или сдвиговую микропластичность, в результате которой может происходить частичная релаксация напряжений с образованием диссипативных структур или образование микротрещин. Индуцируемые водородом ориентированные концентрационные микронапряжения сдвигают химический потенциал примесных и собственных точечных дефектов (вакансий и междоузлий) и активизируют процессы их генерации и

диффузии. Из мест пересыщения происходит сток вакансий на дислокации и в области растяжения, образуются вакансионные кластеры и петли, стимулируется неконсервативное движение дислокаций. Если механизм вакансионного насоса реализуется при малых напряжениях, то при увеличении последних могут заработать механизмы двойных перегибов и консервативного движения дислокаций, возникать локальные ситуации, близкие к предельной температуре, так называемое холодное плавление или аморфизация вещества. Ситуация зависит от адаптационной способности материала, (активационного объема металл-водородного взаимодействия) к переключению трансляционно-ротационных мод деформации с одного структурного уровня на другой.

4. Различный отклик тонкой структуры феррита на нестационарное и стационарное наводороживание находит объяснение с позиций неравновесной термодинамики открытых систем и синергетики активных сред. Скорость производства дефектов с увеличением концентрации диффузионного водорода превышает скорость их релаксации. Неравновесное состояние в случае же стационарной диффузии характеризуется минимальным производством энтропии. Процессы релаксации дефектов становятся ведущими.

5.3 Металл-водородные состояния и образование диссипативных структур при нелинейной диффузии водорода в стали

Как отмечалось выше, диффузионный водород можно представить как неидеальный решеточный газ. Используя модель решетчатого газа, кинетическое давление P (напор) газа можно рассчитать по известной формуле молекулярной физики [310]:

$$P = \frac{2}{3} \cdot \frac{\rho v^2}{2} = \frac{\rho}{3} \left[D \frac{\partial \mu}{\partial x} / kT \right]^2 = \frac{1}{3} jv \quad (5.10)$$

где: ρ – концентрация, кг/м³;

j – плотность потока, кг/м²;

$\frac{\partial \mu}{\partial x}$ – градиент химического потенциала;

D – коэффициент диффузии.

Таким образом, кинетическое давление определяется плотностью j и скоростью v диффузионного потока. Если судить по молекулярному объему водорода в α -железе ($V_H = 2\text{см}^3/\text{моль}$) [50], то по сравнению с газообразным водородом водород в металле находится под давлением ≈ 10 кбар. К оценкам значительного давления водорода в металле приходим [310] при рассмотрении давления квантового газа [151].

Соотношение (5.10) учитывает только стационарную диффузию. При нестационарном потоке давление можно оценить по закону импульса:

$$\begin{aligned} P &= \frac{d(mv)}{Sdt} = \frac{d(\Delta x \rho v)}{dt} = \frac{d(j\Delta x)}{dt} = \frac{\Delta x dj}{dt} + jv = \\ &= \frac{\Delta x \rho dv}{dt} + \frac{\Delta x v \cdot d\rho}{dt} + jv \end{aligned} \quad (5.11)$$

где Δx – размер диффузионной зоны;

S – площадь сечения потока.

Как видно, на стадии нестационарной диффузии давление водорода определяется не только плотностью и скоростью диффузионного потока jv , но и зависит от скорости прироста концентрации в диффузионной зоне $\frac{\Delta x v d\rho}{dt}$ и ускорения этой зоны $\frac{\Delta x \rho dv}{dt}$, т.е. от скорости концентрационного

насыщения и объема локальных зон $\frac{\Delta x dj}{dt}$ металл-водородного взаимодействия [310].

Здесь важно, что водородные микронапряжения (давление) возникают в локальном объеме размером Δx как диффузионный эффект. Данные полученные нами в разделе 5.2 этот вывод подтвердили.

Согласно современным представлениям физики твердого тела, наложение на кристалл сильного гидростатического давления и сдвиговых напряжений приводит к возникновению нового типа делокализованных состояний, когда атомы могут находиться не только в основных узлах решетки, но и в пространстве междоузлий, характеризуясь вполне определенными структурными состояниями [68]. Если при малом давлении атомы совершают лишь слабые колебания относительно жесткого потенциального барьера и являются, таким образом, носителями одного упругого поля, то при давлениях P , превышающих критическое давление P_c , происходит также перестройка самого рельефа, способствующая безактивационному перемещению атомов по кристаллу. Появление такого движения атомов означает переход из чисто упругого режима в вязкоупругий и может быть представлено как кинетическое превращение кристалла под действием внешнего давления [282].

Как отмечают авторы [160], в условиях сильного возбуждения за исходное нужно брать состояние, характеризуемое максимумом неравновесного термодинамического потенциала, для которого функция распределения атомов в пространстве качественно отличается от таковой для идеального кристалла. Наряду со структурными состояниями исходного кристалла в условиях сильного возбуждения в пространстве междоузлий появляются новые разрешенные структурные состояния, вакантные либо занятые сильно возбужденными атомами. В кристалле возникают новые степени свободы.

Сильно возбужденный кристалл становится, по существу, суперпозицией нескольких структур, а число разрешенных структурных состояний в системе значительно превышает число атомов. Такие состояния в кристалле названы атом – вакансионными [160]. Они объясняют нелинейный характер поведения сильно-возбужденного кристалла, аномально большие скорости массопереноса в нем (атомы в данных условиях могут двигаться через междоузлия), гидродинамический характер течения. В ходе движения сильно возбужденного кристалла к равновесию в нем могут возникать промежуточные структуры, связанные с возможностью локализации сильно возбужденных атомов в новых структурных состояниях.

Принципиально важным является то, что любое нарушение структуры кристалла – это не просто дефект, а новое разрешенное состояние, генетически заложенное в электронно-энергетическом спектре кристалла. Отсюда все типы дефектов в реальных кристаллах следует рассматривать как локальные метастабильные структуры, неизбежно возникающие при образовании кристалла при воздействии на него внешних полей, когда он проходит через стадии сильно возбужденных состояний. Существование в реальном кристалле помимо его основного структурного состояния целой совокупности других локальных структур обусловлено фактором производства энтропии при движении сильно неравновесного твердого тела к равновесию. При небольшой плотности этих сторонних локальных структур их классифицируют как дефекты реального кристалла, при большой – как аморфное состояние [163].

По-видимому, локализованные металл-водородные состояния играют ту же роль, что и атом-вакансионные возбужденные состояния деформированного металла. Как уже отмечалось, отличительными особенностями диффундирующего в виде экранированного протона водорода [127,242], в отличие от связанного дефектами и молизованного водорода, являются исключительно малая энергия активации,

гиперподвижность и квантовый характер диффузии, проявляющийся в широком температурном интервале вплоть до комнатной температуры.

В системах далеких от равновесия, в нашем случае, это стадия нарастания потока диффузионно-подвижного водорода с ускорением (нестационарная диффузия), поведение металла становится сугубо нелинейным. Локальные участки металла являются открытыми термодинамическими системами, и диссипируют энергию, поступающую при диффузии гиперподвижного водорода, переводя металл в неравновесное, неустойчивое состояние, которое сопровождается стохастическими осцилляциями концентрационных микронапряжений. Неустойчивое состояние системы металл-водород характеризуется изменениями и перестройкой электронно-энергетического и фононного (атомного) спектра кристалла. Подвижный водород, имеющий высокий термодинамический потенциал, увеличивает энергию фононного газа за счет повышения концентрации ангармонических осцилляторов – атомов внедрения. Увеличение энергии фононов, т. е. увеличение внутреннего давления, инициирует сдвиговую микропластичность.

Известна определяющая роль сдвиговых напряжений в потере структурной устойчивости системы. Действие водорода можно представить как возникновение внутреннего разупрочняющего фононного давления. Разупрочнение металла подвижным водородом, как отмечалось выше, является экспериментальным фактом. С ростом концентрации диффузионно-подвижного водорода и локализацией микродеформации повышается уровень концентрационных водородных микронапряжений.

Металл-водородные состояния – это микрообласти (локализованные активационные объемы) кооперативных диссипативных взаимодействий, которые взаимодействуют с полем внешних напряжений и несут информацию об активационных параметрах процессов микродеформации и разрушения [297,298,310].

Представления о локализованных активационных объемах металл-водородного взаимодействия $V_{акт}$ представлены в [208,305,318] и др., и положены в основу модели водородной хрупкости. В таблице 5.3 сопоставлены расчетные значения $V_{акт}$ со структурами сталей [297].

Таблица 5.3 – Зависимость размера активационного объема от структуры стали [297]

№ режима	Режим термообработка материала	Структура	$V_{акт} \cdot 10^{-30} \text{ м}^3$
1	Сталь 20. Нормализация: нагрев при 920° С – 60 мин, охлаждение на воздухе	Равновесная, однородная после перекристаллизации. Мелкозернистый феррито-перлит	276
2	Сталь 20. Нормализация + взрывная обработка косой ударной волной Р = 4ГПа + отпуск при 620°С - 1 час (ВЗТО)	Ячеисто-полигональная структура дислокаций. Равномерное распределение дисперсных выделений по ячеистой субструктуре	790
3	18ХГМФ. Нормализация от 1040° С и отпуск при 740° С в течение 2-х часов	Химически неоднородная ферритно-перлитной структура	36
4	30 ХМА. Закалка и низкий отпуск: нагрев при 880° С – 20 мин, закалка в воду + отпуск при 300° С – 40 мин	Метастабильная переходная структура (бейнит)	16
5	30 ХМА. Нагрев при 880°С – 20 мин, закалка в воду + отпуск при 680°С – 40 мин (улучшение)	Структура равновесная, однородная (сорбит)	238

Видно, что структура стали оказывает существенное влияние на размер активационного объема $V_{акт}$. Химически и структурно неоднородные стали 18ХГМФ и высокопрочная 30ХМА имеет очень малый размер $V_{акт}$, что означает сильную локализацию деформации, при которой трансляционно-ротационный вихрь не передается на следующий структурный уровень деформации, а релаксирует в микротрещину, что подтверждается предыдущими исследованиями. Сталь 20 после взрывотермической обработки (ВЗТО), имеющая устойчивую ячеисто-полигональную

субструктуру, упорядоченную на микроструктурном (ячейки-микрозерна) и наномасштабном (полигональная сетка дислокаций внутри ячеек) уровнях, с дисперсным перераспределением карбидной фазы после диссоциации к водороду не чувствительна, что показано выше. Сталь 20 с ВЗТО имеет $V_{акт}$, значительно превышающий активационные объемы рассмотренных выше сталей; показывает равномерное распределение микродеформации и отсутствие микротрещин [297]. Большой активационный объем металл-водородного взаимодействия способствует образованию низкоэнергетических метастабильных субструктур [193,206,223,308,310,317,318].

Локализованные металл-водородные состояния, как показано в разделе 5.1, изменяют характеристики тонкой структуры феррита, создают анизотропно-ориентированные микронапряжения (см. раздел 5.2), которые релаксируют, в зависимости от активационного объема, или в микротрещину или по различным механизмам с образованием диссипативных метастабильных структур.

Наблюдаемое явление стохастических релаксационных колебаний локальных водородных микронапряжений при нестационарной диффузии, т. е. при ускорении потока водорода, хорошо согласуется с современными представлениями о самоорганизации диссипативных структур в нелинейных системах. Согласно им, первоначально устойчивая структура, достигает в процессе эволюции системы порога неустойчивости, начинает осциллировать, а возникающие в ней флуктуации приводят к самоорганизации новой, более устойчивой на данном иерархическом уровне диссипативной структуры. При этом, с ростом степени нелинейности структура открытой системы, как правило, измельчается [81].

С целью проверки данного предположения в работах [206,215,222,225,308,314,317] проводился электронно-микроскопический анализ исходной структуры и структуры после наводороживания, а также фрактографический анализ изломов.

На рисунках 5.11 – 5.15 показаны исходные структуры стали и диссипативные превращения, индуцированные диффузионным переносом водорода.

На рисунке 5.11 *а* представлена исходная структура отожженной стали 20. Рисунки 5.11 *б*, *в* демонстрируют исходные и конечные положения (после наводороживания) границ зерен. Образование двойных границ свидетельствует о миграции границ зерен. Обращает на себя внимание тот факт, что границы могут перемещаться параллельно (*б*), и более сложным образом (*в*). В феррите стали 20 происходит декорирование кристаллографических направлений внутризеренной микродеформации (*б*, *в*).

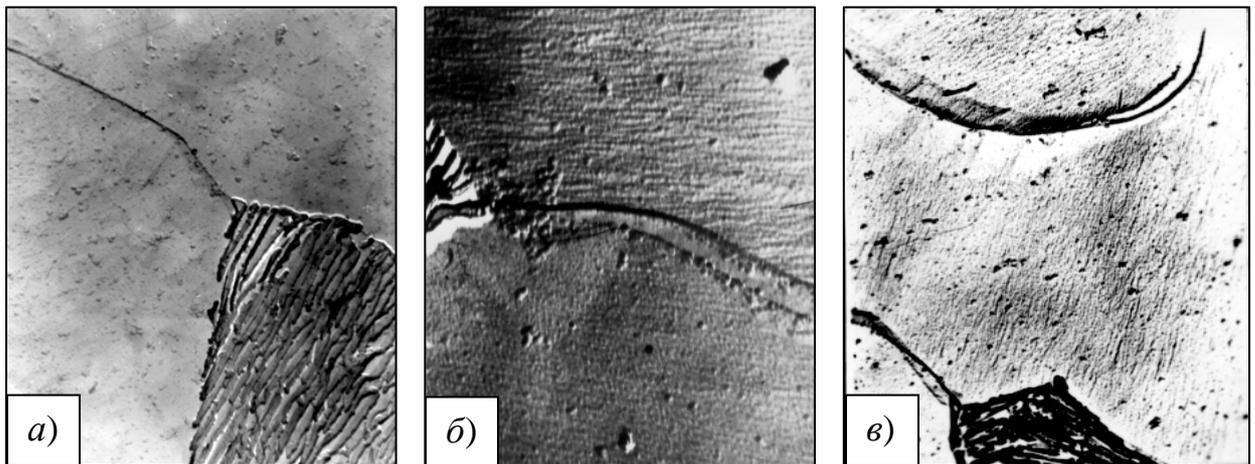


Рисунок 5.11 – Микроструктура отожженной стали 20 ($\times 5000$): *а*) исходное состояние; *б*), *в*) перемещение границ после наводороживания [308,318]

Следует отметить, что свой вклад в миграцию границ вносят и "химические силы" (осмотические напряжения), обусловленные разницей химических потенциалов компонентов и разницей подвижностей водорода вдоль дислокаций (трубчатая диффузия) и по кристаллической решетке [45-46].

На рисунке 5.12 представлена микроструктура отожженного кремнистого железа в исходном (*а*) и после наводороживания (*б*) состоянии, из которых видно, что диффузия водорода приводит к декорированию дислокаций и субструктуры, образованию петлеобразных конфигураций дисклинационного типа (*б*). Таким образом, водород зондирует дефектные места и воздействует на неоднородности структуры, инициируя микропластичность или разрушение.

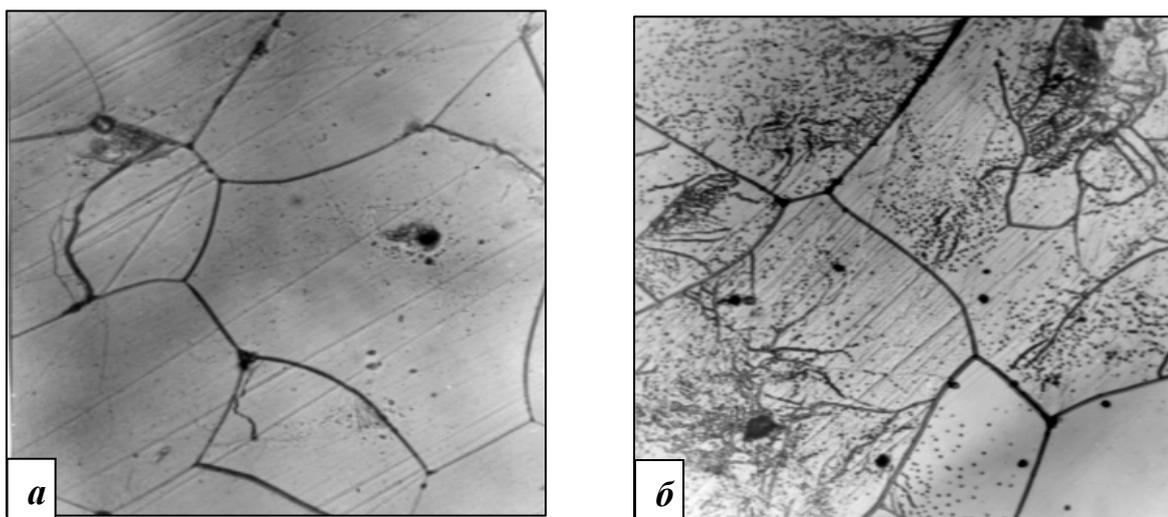


Рисунок 5.12 – Микроструктура отожженного кремнистого железа ($\times 250$): а) исходное состояние; б) декорированию дислокаций и субструктуры после наводороживания [206,310,318]

На рисунке 5.13 представлены результаты микроструктурного анализа исходного (*а*) и наводороженных (*б*) образцов микроструктуры перлита стали 20. Видно (*б*), что нелинейная диффузия водорода приводит к разбиению зерен перлита на области когерентного рассеяния ОКР (блоки), т. е. к фрагментации – образованию субзеренной структуры перлита. Субзерна перлита сильно разориентированы. Наблюдается (*в*) распад цементита стали 20, дробление и растворение цементитных пластин.

Ранее, в работах [206,225], нами впервые установлен факт распада цементита с образованием графита при диффузионном движении водорода через мембрану при комнатной температуре в отожженной стали У8 и в

сорбитной структуре стали 30ХМА. Рентгеновский фазовый анализ показал, что дифракционные максимумы, соответствующие линиям цементита размываются, количество их уменьшается, что свидетельствует об уменьшении и дроблении карбидной фазы. Было отмечено появление нового дифракционного максимума, соответствующего 002 линии графита.

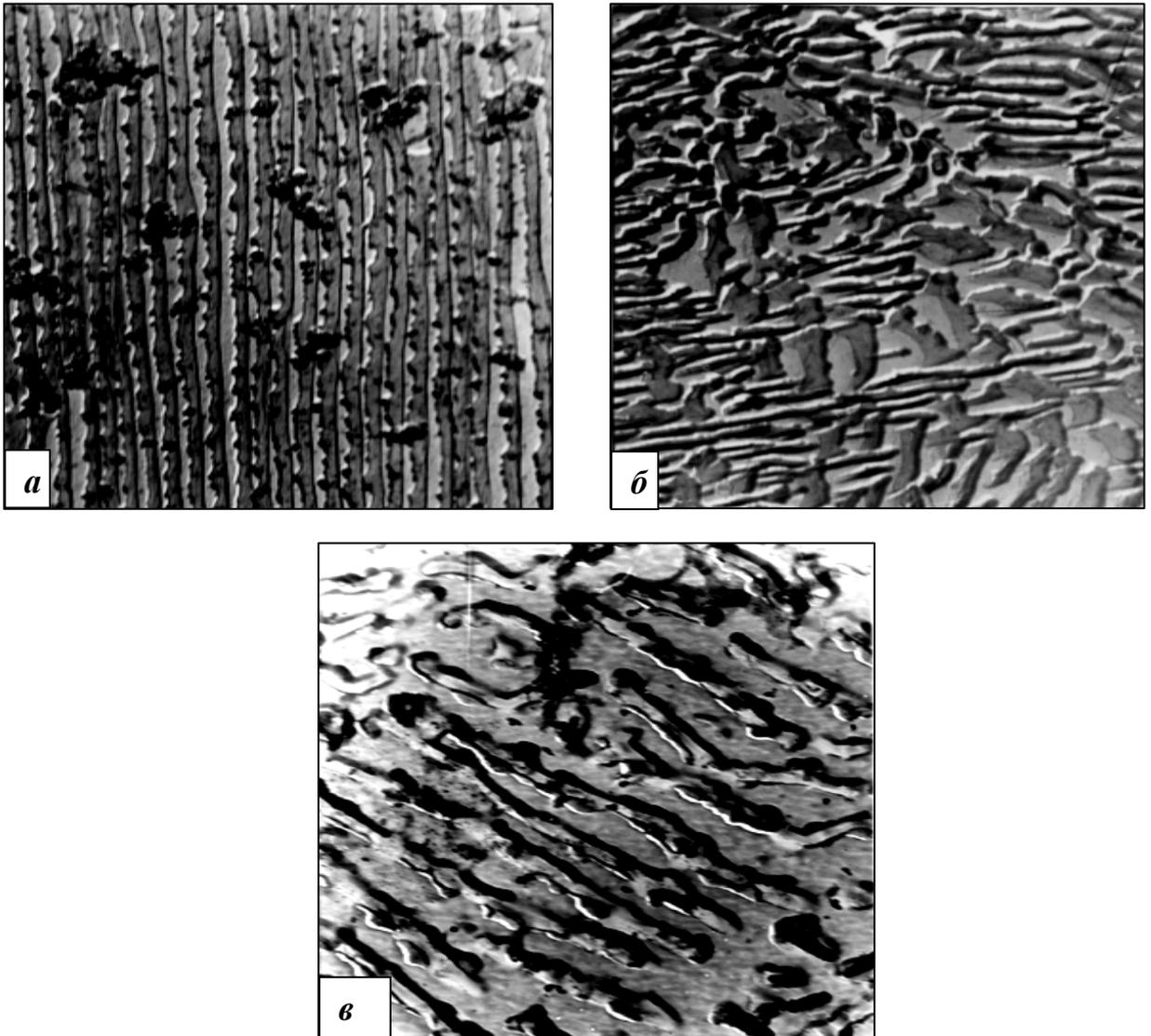


Рисунок 5.13 – Микроструктура перлита стали 20: а) исходное состояние ($\times 5000$); б) фрагментация перлита ($\times 5000$); в) растворение цементита ($\times 18000$) [206,310,318]

Наблюдаемое явление можно объяснить следующим образом. Высокий уровень локальных микронапряжений, как отмечалось выше, вызывает резкое отклонение концентрации вакансий от равновесной и возникает ситуация, близкая к температуре плавления – «холодное плавление» (по типу атомно-вакансионных состояний), что способствует растворению карбидной фазы. С другой стороны известно, что энергия связи углерода с дислокацией равна 0,8–1 Эв, а углерода с железом в карбидах 0,40– 0,42 Эв. Такое различие стимулирует растворение карбидной фазы [206].

Субзеренная фрагментация перлита стали 20 при диффузии водорода при комнатной температуре согласуется с теорией структурных уровней деформации [163]. Согласно ей, пластическое течение с самого начала представляет собой суперпозицию трансляционных и поворотных мод деформации, протекающих на различных структурных уровнях. Таким образом, наблюдаемая субзеренная фрагментация перлита стали 20 является аккомодационной деформацией поворотного типа по отношению к трансляционному скольжению [188], наблюдаемому на микроуровне.

В стыках фрагментов зарождаются хрупкие, клиновидные микронесплошности, раскрывающиеся вдоль межфрагментарных границ. С данной точки зрения становится понятным, почему обычно пластичные материалы под воздействием водорода проявляют хрупкие свойства и принято говорить о водородной хрупкости металлов и сплавов.

Изломы армко-железа, стали 20 и стали 30ХМА в исходном состоянии (рисунок 5.14 *а, в, д*) представляют собой типичные вязкие изломы с ячеистой структурой. Ячейки стали 20 и стали 30ХМА имеют удлиненную форму и ориентированы в направлении прокатки. В ячейках расположены карбиды удлиненной формы (*в, д*). После воздействия водорода на структуру характер излома остался вязким, но размеры ячеек уменьшились, количество их увеличилось (*б, г, е*). Наблюдается увеличение плотности границ ячеек, рост ширины их стенок, а также области локализации деформации. Карбидные включения, находящиеся в ячейках стали 20 и 30ХМА (*г, е*), тоже

уменьшились в размерах и стали более дисперсными. Ориентация вдоль прокатки сохранилась. Таким образом, результаты фрактографического анализа показали, что диффузия водорода приводит к измельчению исходной микроструктуры.

Излом кремнистого железа в исходном состоянии хрупкий, типичный излом сколом (рисунок 5.15 *a*). По тонким линиям и ступенькам на поверхности разрушения можно определить путь распространения трещин. На поверхности скола видны веерообразные или перистые узоры. Излом кремнистого железа после водородного воздействия становится смешанным: наблюдаются участки квазивязкого течения (*б*). В приграничных областях и особенно вблизи стыков зерен наблюдается выдавливание и течение металла, сильная локализация с экструзией материала на поверхность, что является следствием стесненной микропластической деформации (*в, з*).

Известно [163], что микродеформация развивается в поле образующихся разного рода концентраторов напряжений, непрерывное возникновение и релаксация которых лежат в основе пластической деформации. Наиболее эффективными концентраторами напряжений являются границы и особенно стыки зерен, от которых и развиваются основные процессы, приводящие к деформации и разрушению. Не случайно на практике часто наблюдается разрушение по границам зерен.

Таким образом, показано, что диффузия водорода ведет к образованию диссипативных структур: миграции границ зерен, декорированию дислокаций и субструктуры, образованию петлеобразных конфигураций дисклинационного типа, распаду цементита, фрагментации. В изломах наблюдается сильная локализация с экструзией материала на поверхность. Количество ячеек в изломе увеличивается, а размеры их уменьшаются. Согласно принципам синергетики, действительно наблюдается измельчение структуры с ростом степени нелинейности открытой системы металл-водород.

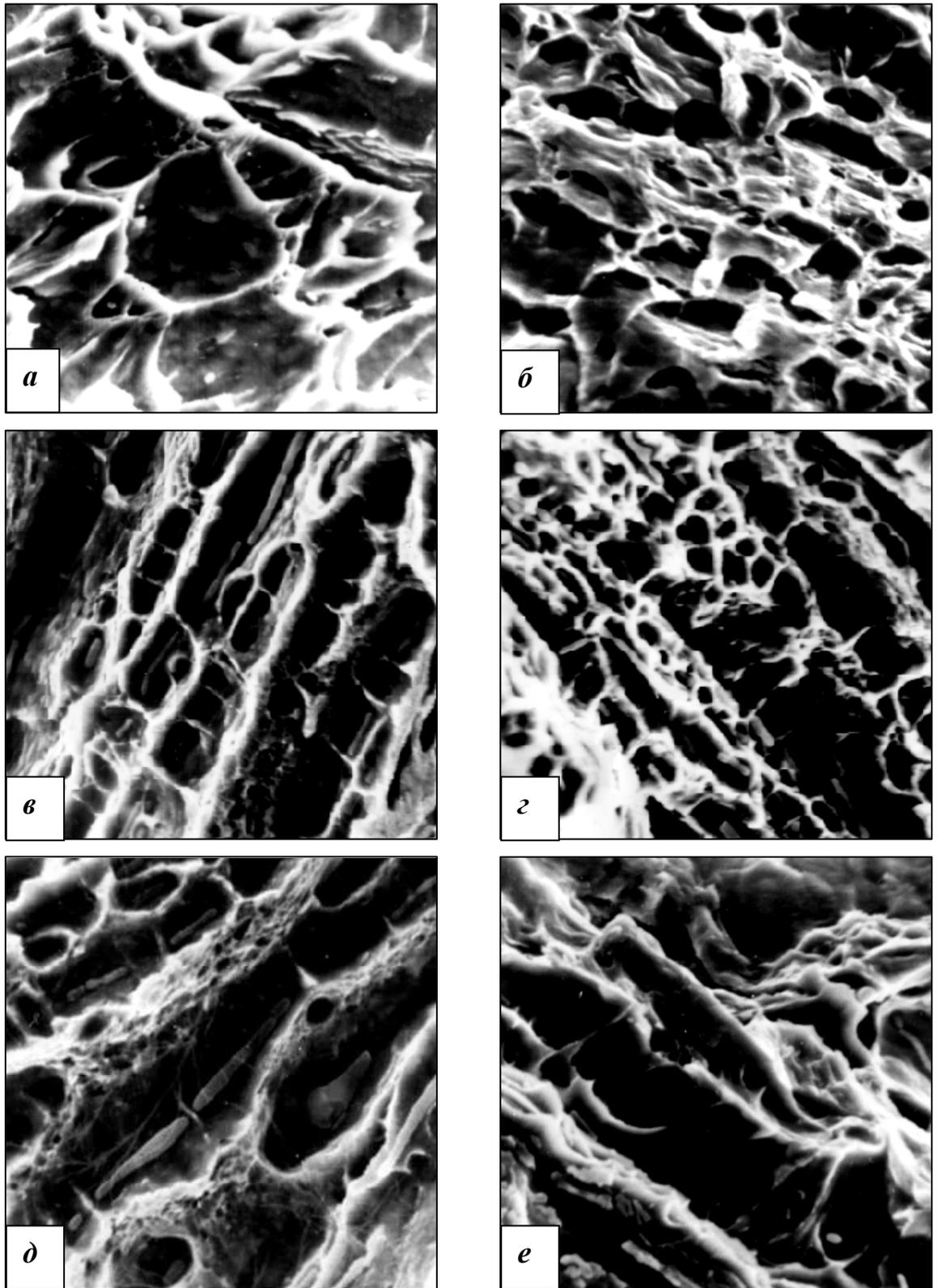


Рисунок 5.14 – Изломы ($\times 1600$): *a*) – исходное состояние отожженного армко-железа; *в*) – отожженной стали 20; *д*) – улучшенной стали 30ХМА; *б*), *з*), *е*) – то же после наводороживания [318]
И

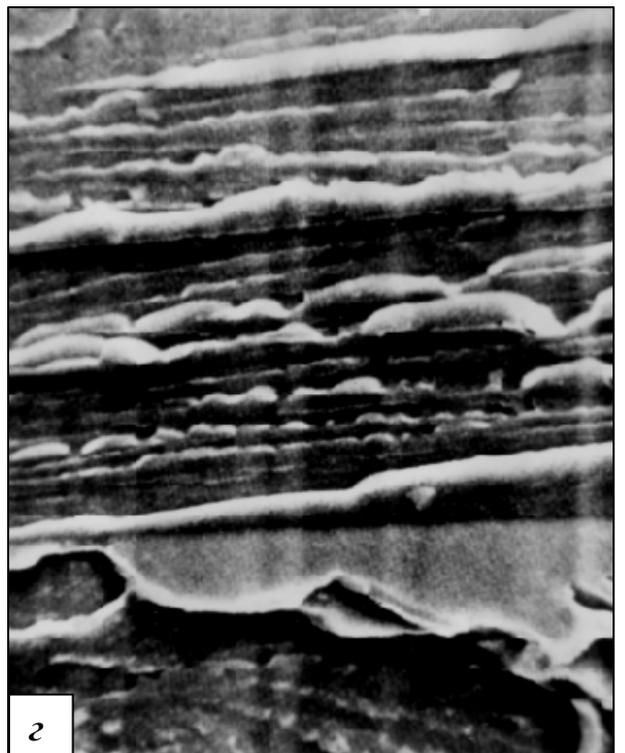
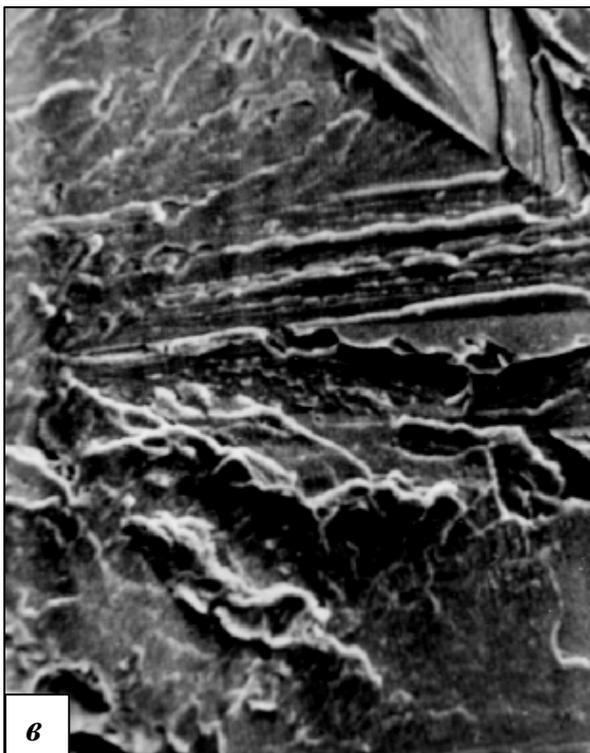
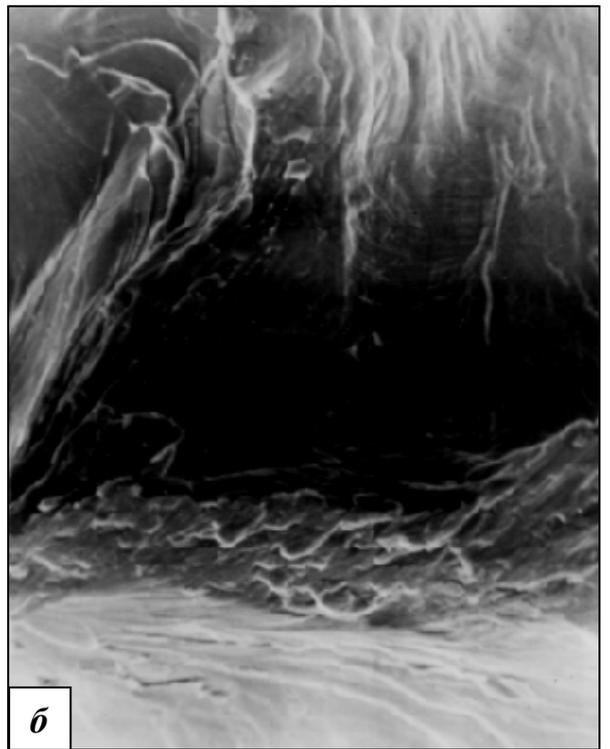
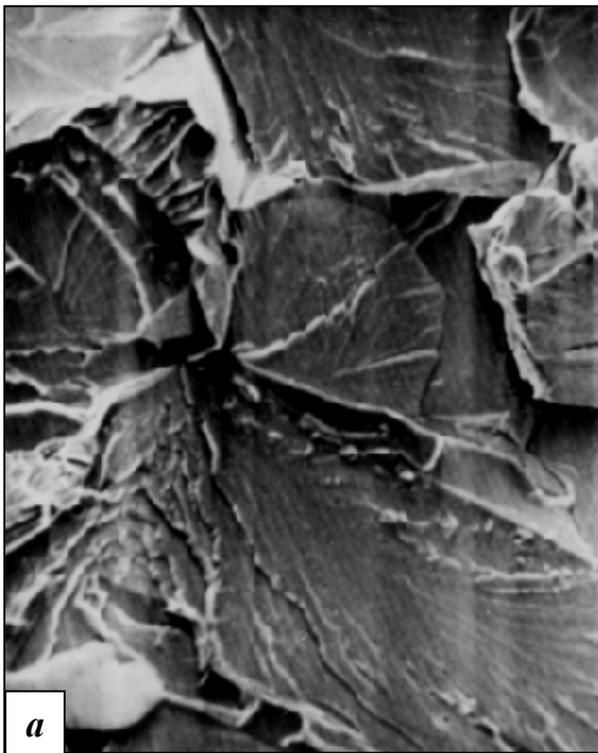


Рисунок 5.15 – Излом отожженного кремнистого железа: *а*) – исходное состояние ($\times 420$); *б*), *в*) ($\times 420$), *г*) ($\times 1600$) – после диффузии водорода [318]

Полученные результаты согласуются с современными представлениями о самоорганизации диссипативных структур и иерархической природе дефектной структуры в нелинейных системах. Как уже отмечалось, наблюдаемая фрагментация перлита стали 20 является аккомодационной деформацией поворотного типа по отношению к трансляционному скольжению, наблюдаемому на микроуровне.

Размер ОКР (блоков) D на снимках (рисунок 5.13 б) одного порядка с расчетными значениями, произведенными в разделе 5.1. Однако в случае высокопрочной стали 30ХМА размер ОКР очень мал и равен 0,004 мкм, что подтверждает стесненность и локализацию пластической деформации в структуре бейнита при которой трансляционно-ротационный вихрь не передается на следующий структурный уровень деформации, а релаксирует в микротрещину. Изменения интенсивности и рост искажений кристаллической решетки при диффузии водорода также свидетельствуют о том, что диссипативные процессы в структуре бейнита происходят с образованием микротрещин (см. раздел 5.1). Следовательно, исходная структура влияет на характер релаксации, который зависит от адаптационной способности структуры (активационного объема металл-водородного взаимодействия) разгрузить концентраторы микронапряжений подключением следующих структурных уровней деформации.

С точки зрения синергетики открытая металл-водородная система становится неустойчивой и испытывает диссипативные структурные превращения, при которых энтропия данной системы уменьшается. Энтропию открытых систем, обменивающихся энергией и веществом с окружающей средой, Гленсдорф и Пригожин рассматривают в виде суммы двух слагаемых [47]:

$$dS = dS_e + dS_i \quad (5.12)$$

где $-dS_e$ потоковое слагаемое энтропии, обусловлено обменом энтропией с окружающей средой;

dS_i – внутрисистемное производство энтропии.

Производство энтропии играет в неравновесных системах такую же роль, как энтропия в равновесных системах. Для изолированной системы $dS_e = 0$ и уравнение сводится к обычной формулировке второго закона термодинамики: $dS = dS_i > 0$.

В открытых системах энтропия, служащая мерой беспорядка, может уменьшаться с течением времени благодаря ее уходу в окружающую среду и играть созидательную роль. Открытая система подводящую от внешнего источника энергию диссипирует (рассеивает) в термостат, при этом внутрисистемное производство энтропии $dS_i > 0$. Однако если система экспортирует энтропию во внешнюю среду, т.е. потоковое слагаемое энтропии отрицательное $dS_e < 0$ (негоэнтропия), то полная энтропия открытой системы будет уменьшаться, если

$$|dS_e| > |dS_i| \quad (5.13)$$

Такая система (или среда) становится активной, т.е. способной к самоорганизации, саморазвитию, образованию новых упорядоченных структур. Так как самоорганизация подразумевает рост упорядоченности системы, то соотношения (5.12) и (5.13) определяют для нее необходимые условия.

Металл или сплав, как и любая другая физическая система, относится к классу "пассивных" систем, которым для активизации механизма, "откачивающего" энтропию ($dS_e < 0$), необходим приток свободной энергии от внешнего источника. Таким источником в нашем случае является поток водорода с аномально высоким коэффициентом диффузии и давлением, движущийся с ускорением и анизотропно по кристаллической решетке. Поток водорода на начальной нелинейной стадии диффузии увеличивает

производство энтропии и локальные термодинамические потенциалы участков металла, переводя металл в неравновесное, неустойчивое состояние. Неустойчивое состояние системы металл-водород характеризуется изменениями и перестройкой электронно-энергетического и фононного (атомного) спектра кристалла. Диффузионно-подвижный водород, имеющий высокий термодинамический потенциал, увеличивает энергию фононного газа за счет повышения концентрации ангармонических осцилляторов – атомов внедрения. Действие водорода можно представить как возникновение внутреннего разупрочняющего фононного давления. Разупрочнение металла подвижным водородом, как отмечалось выше, является экспериментальным фактом.

С ростом концентрации водорода и локализацией микродеформации повышается уровень концентрационных водородных микронапряжений. Известно [150], что рост микронапряжений приводит к автокаталитическому размножению дефектов. Установление когерентной связи между ними приводит к коллективным эффектам, не позволяющим рассматривать дислокации и вакансии обычным образом. Важным является самосогласованный характер поведения ансамбля движущихся дислокаций и вакансий – обусловленное вакансиями облегчение процесса локального переползания дислокаций приводит к усилению их генерации движущимися дислокациями. Автокаталитический характер такого процесса может привести к развитию ротационно-сдвиговой неустойчивости пластического течения, что наглядно показано на рисунке 5.13 б. Для обеспечения эффективности диссипации система металл-водород вынуждена находить новые моды пластичности в виде диссипативных структур дефектов и мезодефектов. Исходная структура влияет на характер релаксации, который зависит от адаптационной способности структуры (активационного объема металл-водородного взаимодействия) разгрузить концентраторы микронапряжений подключением следующих структурных уровней деформации.

Таким образом, подводя итог к разделу 5.3 можно заключить следующее:

1. На стадии нестационарной диффузии давление P водорода определяется не только плотностью и скоростью диффузионного потока jv , но и зависит от скорости концентрационного насыщения и объема локальных зон $\frac{\Delta x dj}{dt}$ металл-водородного взаимодействия. Водородные

микронапряжения (давление) возникают в локальном объеме размером Δx как диффузионный эффект.

2. Металл-водородные состояния – это микрообласти (локализованные активационные объемы $V_{акт}$) кооперативных диссипативных взаимодействий, которые взаимодействуют с полем внешних напряжений и несут информацию об активационных параметрах процессов микродеформации и разрушения. Локализованные металл-водородные состояния играют ту же роль, что и атом-вакансионные возбужденные состояния деформированного металла. Локализованные металл-водородные состояния изменяют характеристики тонкой структуры феррита, создают анизотропно-ориентированные микронапряжения, которые релаксируют, в зависимости от $V_{акт}$, или в микротрещину, или по различным механизмам с образованием диссипативных метастабильных структур.

3. Методами электронной микроскопии и фрактографии показано образование диссипативных структур в результате диффузионного дрейфа гиперподвижного нестационарного водорода. Наблюдается миграция границ зерен, декорирование дислокаций и субструктуры, образование петлеобразных конфигураций дисклинационного типа, распад цементита и фрагментация перлита. В изломах наблюдается сильная локализация с экструзией материала на поверхность, а также измельчение структуры: увеличение количества ячеек и уменьшение их размеров в изломе.

4. Полученные результаты согласуются с современными представлениями о самоорганизации диссипативных структур и

иерархической природе дефектной структуры в нелинейных системах. Система металл-водород на этапе нелинейной диффузии становится неустойчивой, начинает осциллировать, а возникающие в ней флуктуации приводят к самоорганизации новой, более устойчивой на данном иерархическом уровне диссипативной структуры. Процесс спонтанного образования диссипативных структур при нелинейной диффузии водорода и их взаимные перестройки следует рассматривать как проявление эффекта самоорганизации. С данных позиций становятся понятными и объяснимыми многие наблюдаемые необычные процессы микродеформации и разрушения при нелинейной диффузии водорода при комнатных температурах.

5.4 Фрактальность микрорельефа пластической деформации стали в процессе наводороживания

Как показано в предыдущем разделе, системы металл-водород являются открытыми, что приводит к диссипации энергии и вызывает нелинейное поведение таких систем с образованием диссипативных структур. Известно, что диссипативные структуры, самоорганизующиеся в неравновесных, нелинейных системах, количественно описываются фрактальной размерностью.

В материаловедении для описания элементов микроструктуры традиционно используется евклидова размерность d , которая может принимать четыре значения: $d = 0$ для точечных дефектов (вакансии, межузельные атомы); $d = 1$ для линейных дефектов (дислокации); $d = 2$ для планарных дефектов (двойники, границы зерен и т.п.) и $d = 3$ для трехмерных образований в объеме образца. Евклидовы размерности могут служить характеристиками симметричных микроструктур, которые не часто образуются даже в материалах, получаемых в квазиравновесных условиях. Формирование реальной микроструктуры обусловлено явлениями, далекими от равновесия и происходящими в автолокализованных и сильно

неравновесных областях, существующих даже в квазиравновесных конденсированных средах. Недостаток описания микроструктур на основе плотностей дефектов связан с тем, что для большинства микроструктур этот показатель еще не определяет поведения материала под нагрузкой; кроме того, в процессе эволюции системы происходит и эволюция самого дефекта, сопровождающаяся изменением евклидовой размерности и энергии дефекта.

Одним из путей решения задачи количественного описания структур материалов является их параметризация, основанная на использовании теории фракталов. Понятие фрактал (от лат. *fractus* – расколотый, раздробленный, состоящий из фрагментов) ввел в 1975 году французский ученый Бенуа Мандельброт для обозначения нерегулярных, но самоподобных структур. «Фракталом называется структура, состоящая из частей, которые в каком-то смысле подобны целому» [365]. Согласно Мандельброту, многие формы, которые ранее характеризовались как зернистые, гидроподобные, похожие на морские водоросли, странные, запутанные, ветвистые, пористые, морщинистые и т.п., отныне могут изучаться и записываться в строгих количественных терминах. Фракталы дают чрезвычайно компактный способ описания объектов и процессов [81].

В материаловедении примерами фрактальных структур могут служить так же совокупность пор, изрезанные границы фаз или зерен, трещины, поверхности разрушения и т. п. Вид таких структур при разных увеличениях выглядят сходным образом. Свойство самоподобия можно выразить алгебраически при введении понятия фрактальной размерности: если структуру можно разбить на N подобных друг другу и самой структуре частей в $1/r$ раз ($r < 1$) меньшего размера, то ее размерность определяется формулой:

$$D = \frac{\lg N}{\lg 1/r} \quad (5.14)$$

где D – фрактальная размерность.

Достаточно полный обзор методов определения фрактальной размерности и использование представлений о регулярных фракталах для описания или моделирования природных структур приведен в [41,81,272,] и др.

Фрактальная размерность позволяет количественно описывать микро-структуры и составляющие их элементы, устанавливать истинную площадь соприкосновения фаз, истинные длины "шероховатых" линий и поверхностей и определять другие структурные параметры, связанные со свойствами материала. Фрактальная размерность отличается от евклидовой целочисленной размерности (0, 1, 2, 3) дробностью размерности. Например, береговая линия занимает промежуточное положение между обычной линией ($D = 1$) и поверхностью ($D = 2$). При этом величина $1 < D < 2$ тем больше, чем сильнее изрезан берег. Длина береговой линии L зависит от длины масштабной линейки ℓ по закону [365]:

$$L(\ell) = \alpha \ell^{1-D} \quad (5.15)$$

где D – фрактальная размерность изрезанной (фрактальной) линии, которая превышает топологическую размерность обычной линии.

В реальных условиях существует конечный интервал значений ℓ , в котором выполняется соотношение (5.15). Очевидно, что ℓ должно быть намного меньше самого фрактала L и в то же время существенно превышать минимальное расстояние между точками. В вышеуказанном интервале выполняется зависимость типа (5.15), что обеспечивает скейлинговую инвариантность – одинаковое строение фрактала на разных масштабных уровнях.

В работах [299,307,318,319] исследовано изменение фрактальной размерности микрорельефа пластической деформации стали 20, предварительно подвергнутой кручению, в процессе наводороживания. Как

отмечалось в разделе 3.1, при наводороживании металлов и сплавов упрочнению предшествует разупрочнение, и эти процессы непосредственно связаны с состояниями водорода (диффузионно-подвижный или связанный) на различных этапах диффузии (нестационарной или стационарной). Поэтому фрактальную размерность микрорельефа пластической деформации вблизи кромки разрушения определяли по фотографиям, наглядно демонстрирующие особенности микрорельефа пластической деформации из малоуглеродистой стали 20 в трех состояниях:

- 1) при кручении образцов без водорода;
- 2) при кручении образцов на этапе нестационарной диффузии;
- 3) при кручении образцов на этапе стационарной диффузии.

Как следует из рисунка 5.16, ненаводороженная сталь 20 при деформировании кручением имеет развитые длинные линии скольжения, пересекающие границы зерен (*а*).

После 1,5 – 2,0 часов наводороживания (стадия нестационарной диффузии) линии деформации короткие, с различной внутризеренной ориентацией. Вид рельефа свидетельствует о начале множественного и поперечного скольжений. Встречаются расширенные линии сдвига, отдельные петли. Отсутствует передача деформации от зерна к зерну (*б*).

После 25 часов наводороживания (стадия стационарной диффузии) в структуре появляются поры и микротрещины. Линии сдвига становятся снова длинными, как в образцах без водорода, однако, с характерной пилообразной формой (*в*).

Проводилась компьютерная обработка фотографий при пяти увеличениях и выбор фрагмента для последующего исследования. Для определения фрактальной размерности линий скольжения использовался метод ячеек (“box method”) [81]. На изображение выбранного фрагмента (в нашем случае – линию скольжения) накладывали элементарную сетку, которая состояла из квадратов со сторонами ℓ_1 .

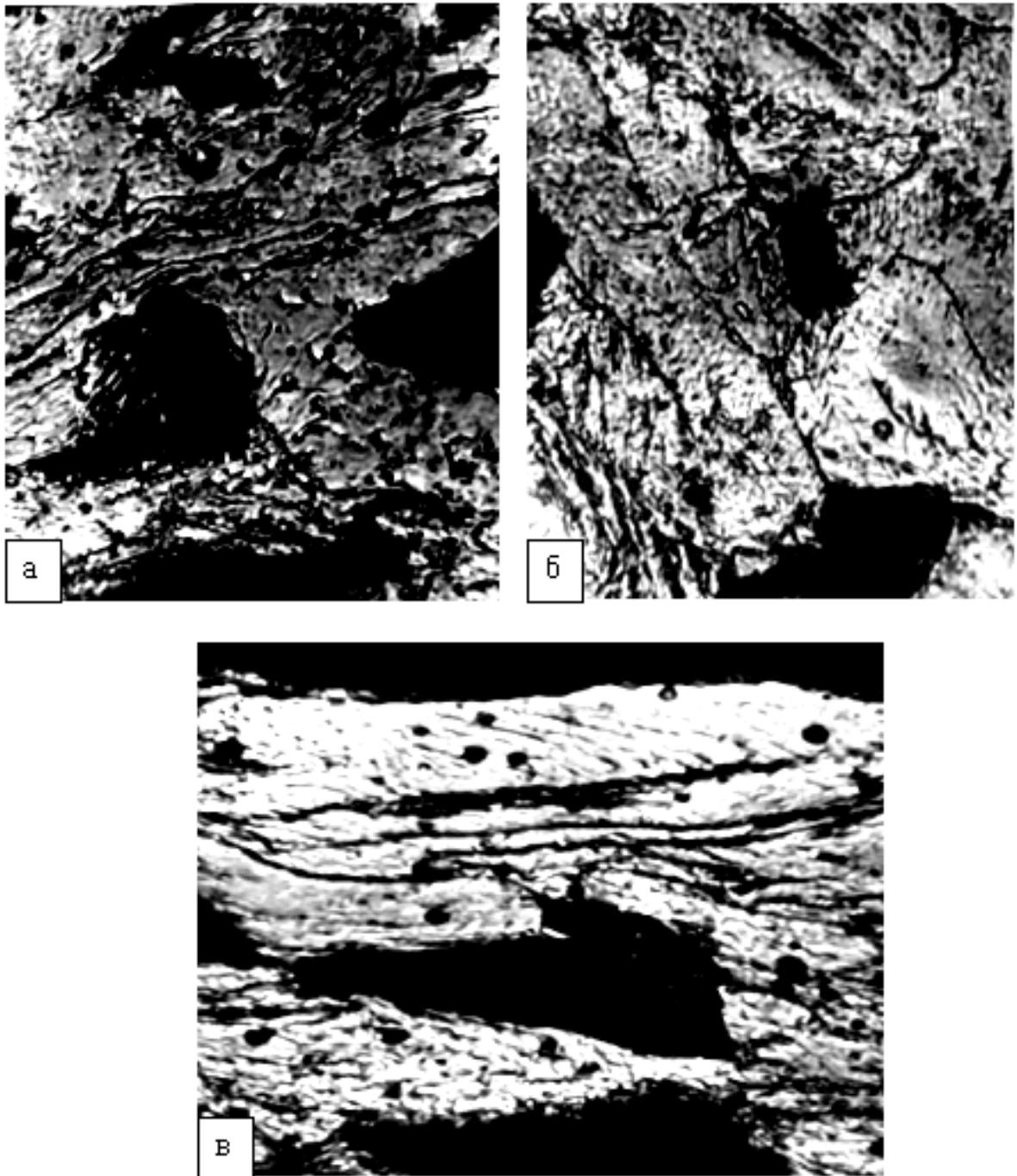


Рисунок 5.16 – Микрорельеф пластической деформации вблизи кромки разрушения при кручении и наводороживании стали 20 ($\times 450$): а) только кручение; б) наводороживание 1,5 часа; в) наводороживание 25 часов [299,318]

При этом подсчитывали число квадратов $N(\ell_1)$, через которые проходит выбранная линия. Затем изменяли масштаб сетки, а, следовательно,

и сторон квадрата, равных $\ell_2 > \ell_3 > \dots > \ell_n$. В данном случае масштаб сетки составил: (2×2) см; (1×1) см; $(0,5 \times 0,5)$ см; $(0,25 \times 0,25)$ см; $(0,1 \times 0,1)$ см. Каждый раз подсчитывали число квадратов, пересекающих выбранную линию скольжения $N(\ell_2), N(\ell_3), \dots, N(\ell_n)$.

Для фрактальной линии количество пересечений $N(\ell_1)$ зависит от линейного масштаба ℓ_1 сеток как [148]:

$$N(\ell) = \alpha \ell^{-D} \quad (5.16)$$

Зависимость (5.16) в логарифмических координатах линейная. Строили графики зависимости $N(\ell)$ в двойных логарифмических координатах. По тангенсу угла наклона графиков определяли фрактальную размерность линий скольжения. Такой метод, например, был применен в [81] для определения фрактальной размерности изрезанных границ зерен деформированного поликристалла стали.

В качестве примера рисунке 5.17 представлено изображение метода определения фрактальной (поклеточной) размерности линий скольжения стали после 25 часов наводороживания и кручения.

Всего было исследовано 9 участков микрорельефа пластической деформации (по три на каждый режим). На рисунке 5.18 представлены графики зависимостей $N(\ell)$ для линий деформации образцов: после кручения без водорода, после 1,5 и 25 часов наводороживания и кручения соответственно. Среднее значение фрактальной размерности, определенное по тангенсу угла наклона графиков составило $1,06 \pm 0,06$; $0,88 \pm 0,06$ и $1,32 \pm 0,06$ соответственно.

Фрактальная размерность линий деформации образца после кручения без водорода оказалась $D = 1,06 \pm 0,06$ приблизительно равной евклидовой размерности линии $d = 1$.

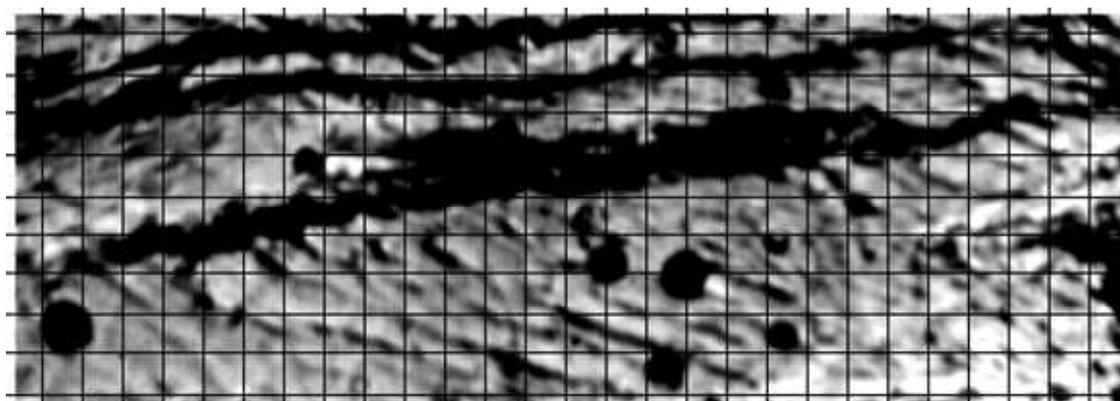


Рисунок 5.17 – Изображение метода определения фрактальной (поклеточной) размерности по фотографии. $N = 52$ [299,318]

На начальном этапе диффузии в течение 1,5 – 2,0 часов наводороживания (стадия нестационарной диффузии) фрактальная размерность линий деформации снижается до значения $D = 0,88$. Согласно евклидовой размерности d , значение фрактальной размерности D линий деформации находится в области $0 < d < 1$ точечных и линейных дефектов, что подтверждает данные рентгеноструктурного анализа (раздел 5.1) о возрастании концентрации точечных и линейных дефектов в системе металл-водород на стадии нестационарной диффузии. Индуцированные диффузионно-подвижным водородом ориентированные концентрационные микронапряжения сдвигают химический потенциал примесных и собственных точечных дефектов (вакансий и междоузлий) и активизируют процессы их диффузии и генерации (раздел 5.3). Таким образом, скорость производства дефектов с увеличением концентрации диффузионного водорода превышает скорость их релаксации, и как отмечалось в предыдущих главах, на стадии нестационарной диффузии наблюдается разупрочнение, обусловленное диффузионно-подвижным водородом.

С установлением стационарного режима в системе металл-водород (после 25 часов наводороживания) фрактальная размерность линий деформации возрастает до значения $D = 1,32$.

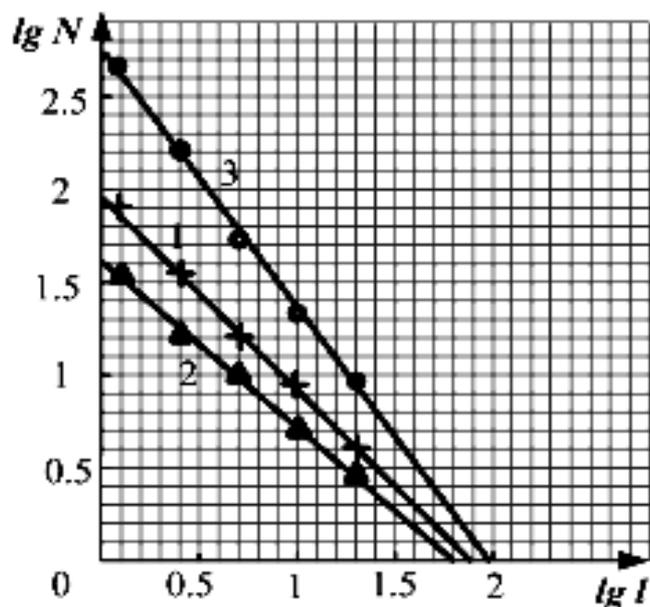


Рисунок 5.18 – Графики зависимостей $N(\ell)$ для линий деформации образцов: 1 – после кручения без водорода; 2 – после 1,5 часов и 3 – после 25 часов наводороживания и кручения соответственно [299,318]

Согласно евклидовой размерности d , значение фрактальной размерности D линий деформации находится в области $1 < d < 2$ линейных и планарных дефектов. Действительно, широкие, с характерной пилообразной формой линии сдвига (рисунки 5.16 в, 5.17) свидетельствуют о том, что они представляют собой линии с элементами поверхности. На данном этапе наводороживания концентрация диффузионно-подвижного водорода падает, а концентрация водорода, связанного ловушками и молизованного в коллекторах возрастает. Процессы релаксации дефектов на стадии стационарной диффузии становятся ведущими. Связанный водород блокирует сдвиг дислокаций и определяет эффект упрочнения.

Известно [346], что перед разрушением образцов всегда наблюдается резкий рост фрактальной размерности. В связи с этим, фрактальная размерность мезоструктуры поверхности может эффективно быть использована как критерий предразрушения материалов при наводороживании.

5.5 Синергетический эффект сверхупругости металл-водородной системы при нестационарной диффузии и индентировании

Как отмечалось в первой главе, природа и механизм разупрочнения и хрупкого разрушения железа и стали в условиях нестационарной диффузии водорода недостаточно раскрыты, что стимулирует проведение дальнейших исследований. Синергетические эффекты микропластичности наблюдались в условиях активного нагружения при одновременном воздействии потока катодного водорода высокой фугитивности ($i_k = 100-500 \text{ А/м}^2$), т. е. заведомо в области интенсивной генерации дислокаций [238,246,353,357]. Остается дискуссионным вопрос о влиянии водорода на упругие постоянные сплавов железа [52,353].

В работах [217,310,318] представлены результаты экспериментального исследования влияния диффузионного водорода на сопротивление железа и стали упругопластической деформации в условиях испытания непрерывным вдавливанием индентора (метод кинетической микротвердости [31]).

Проводилась автоматическая запись диаграмм вдавливания в координатах нагрузка P – глубина вдавливания h . По диаграммам вдавливания рассчитывали микротвердость H , измеренную по глубине отпечатка («невосстановленную микротвердость»), в соответствии с [31] по формуле:

$$H = 0,038P / h^2$$

По ветви нагружения диаграмм вдавливания находили показатель упрочнения n уравнения Мейера по формуле [31]:

$$n = h / \Delta h,$$

исследуя масштабную (от h) и временную (от времени τ наводороживания) зависимости n .

Определяли значение упругой деформации при вдавливании. По наклону начального участка ветви разгрузки проводили расчет модуля упругости поверхностного слоя диффузионной стороны мембраны в исходном E_1 и наводороженном E_2 состояниях. Результаты оформляли в виде соотношения модулей:

$$\frac{E_1}{E_2} = \frac{(dP/d\omega)_1 h_2}{(dP/d\omega)_2 h_1}$$

где ω – упругое сближение на ветви разгрузки, которое согласно [31] выражает отношение приведенных контактных модулей упругости при вдавливании.

Получены расчетно-эмпирические уравнения относительного изменения микротвердости $\Delta H/H$ по глубине h от времени водородной диффузии τ .

Результаты измерений микротвердости подтвердили ранее установленные при испытаниях на отрыв и сдвиг эффекты разупрочнения при нестационарной диффузии и упрочнения при насыщении потока водорода.

По увеличению склонности к водородному разупрочнению изученные материалы располагаются в такой последовательности: арможелезо ($\Delta H/H = 5\%$, $\tau = 1-2$ ч), сталь 20 ($\Delta H/H = 12\%$, $\tau = 1,5$ ч), сталь 30ХМА ($\Delta H/H = 37\%$, $\tau = 2$ ч) и кремнистое железо ($\Delta H/H = 72\%$, $\tau = 1$ ч). В качестве примера на рисунке 5.19 представлена объемная диаграмма $\Delta H/H = f(t, h)$ для стали 30ХМА. Как видно, зависимость $\Delta H/H$ по глубине слабо выражена. Основное влияние на разупрочнение оказывает временной фактор, который определяет накопление концентрации подвижного водорода в металле. Кинетическая микротвердость – структурно-чувствительная характеристика материала, в частности, это проявляется в масштабной зависимости степенного показателя n деформационного упрочнения в зависимости Мейера [31]: $P \sim h^n$.

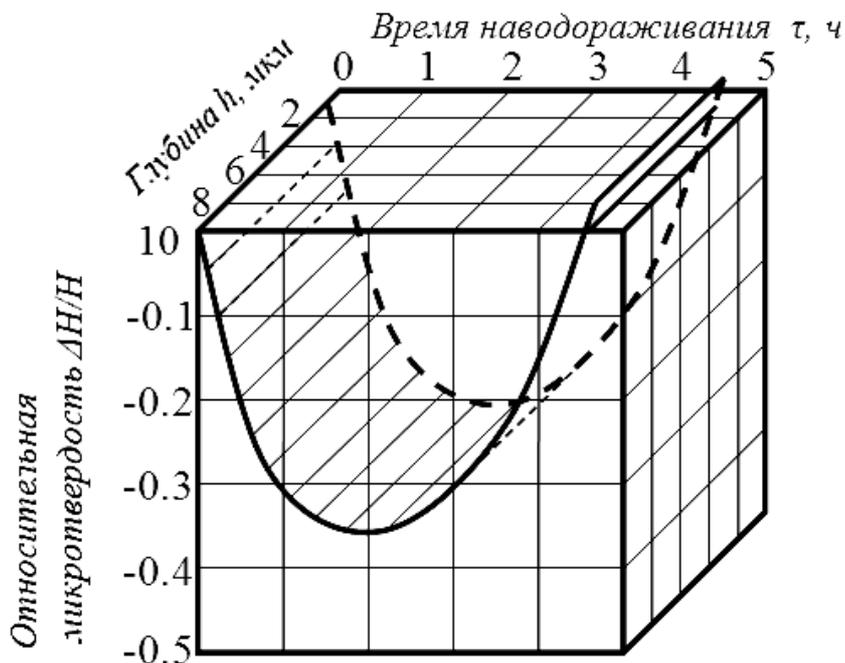


Рисунок 5.19 – Зависимость относительной микротвердости $\Delta H/H$ стали 30ХМА от глубины вдавливания h индентора и времени наводороживания τ [310,318]

На рисунке 5.20 представлены графики $n = f(h, \tau)$ для стали 30ХМА. По графикам зависимостей $n = f(h, \tau)$ видно, что на этапе нестационарной диффузии водорода склонность металла к упрочнению по глубине снижается. Показатель n уменьшается до единицы и ниже (последнее наблюдали на кремнистом железе). В то же время после 5 ч наводороживания значение n восстанавливается до исходного, масштабная зависимость n исчезает.

На рисунке 5.21 представлены совмещенные после разного времени (1; 3,5 и 5 часов) электролитического наводороживания (без катодной поляризации) кинетические диаграммы вдавливания мембран из кремнистого железа и стали 30ХМА. В данных условиях наводороживания стадия нестационарной диффузии длится около 3-х часов в отличие от условий катодной поляризации, при которой через 15-20 минут

диффузионный поток выходит на насыщение. Таким образом, были исследованы участки нестационарной и стационарной диффузии.

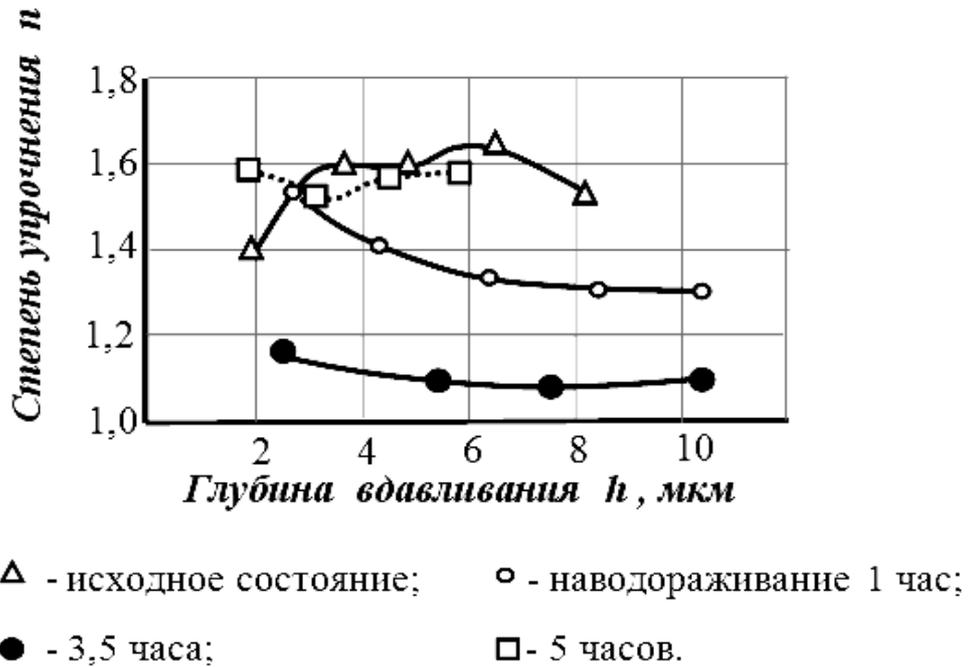


Рисунок 5.20 – Изменение показателя степени упрочнения n стали 30ХМА при микровдавливании после водородного воздействия [310,318]

Из рисунка 5.21 видно, что наводороживание практически не влияет на величину остаточной деформации при вдавливании. Разупрочнение происходит за счет увеличения упругой податливости системы металл-водород. Так, кратность увеличения абсолютного значения упругой деформации вдавливания ω на кремнистом железе после 1 часа диффузии водорода составила 8, а на стали 30ХМА – 2,5 (рисунок 5.22).

Полученные данные свидетельствуют о наблюдаемом явлении как эффекте псевдоупругости (сверхупругости или сверхэластичности) неравновесной системы металл - водород. Структурное состояние сплавов влияет на эффект водородной сверхупругости. Повышенную склонность к сверхупругому разупрочнению проявили сплавы с высоким пределом текучести – сталь 30ХМА ($\sigma_{0,2} = 600$ МПа) и кремнистое железо ($\sigma_{0,2} = 388$ МПа).

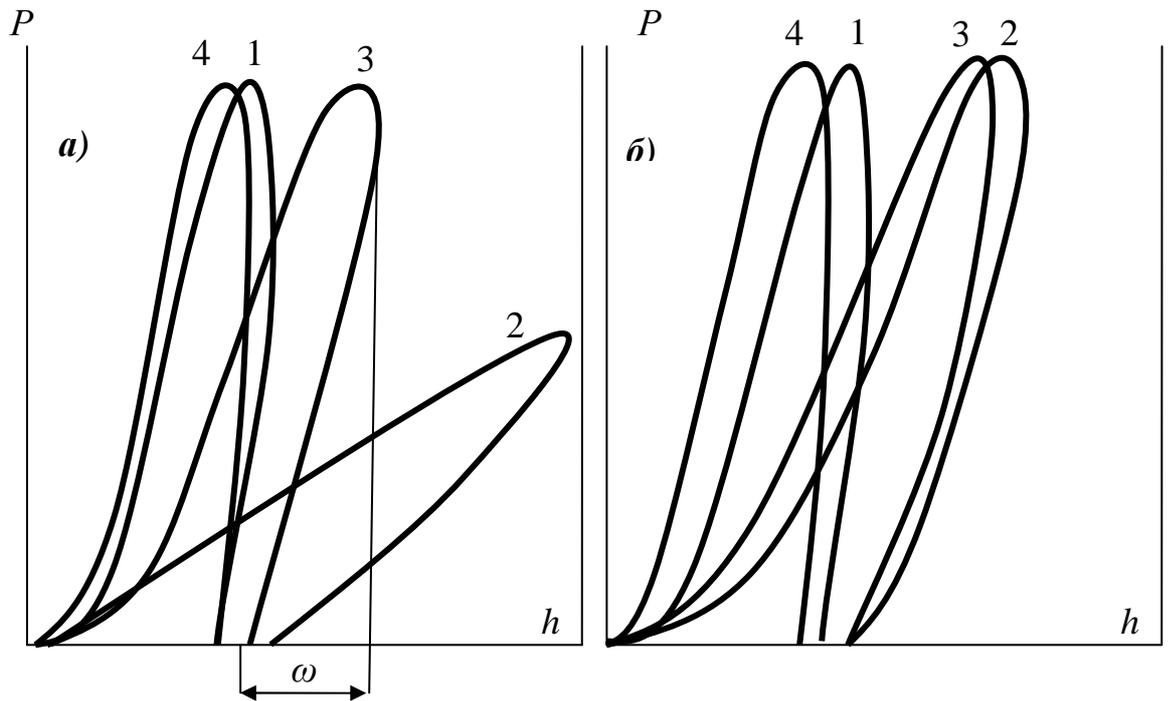
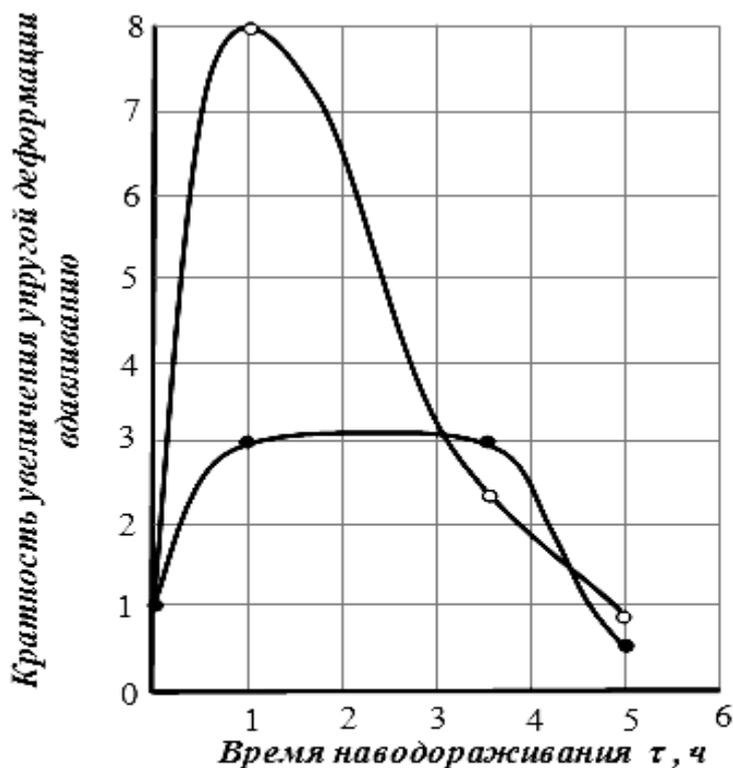


Рисунок 5.21 – Совмещенные машинные диаграммы вдавливания кремнистого трансформаторного железа а) и стали 30 ХМА б) после водородного воздействия в течение: 1 часа – 2; 3,5 часов – 3; 5 часов – 4; 1 – исходное состояние [310,318]

Эффект наиболее выражен у кремнистого железа. Модуль упругости E_1 кремнистого железа снизился в 20 раз, стали 30ХМА – в 4 раза (рисунок 5.23).

После 5 ч диффузии водорода (стационарный поток) эффект исчезает. Диаграммы вдавливания исходного металла и металла с водородом после 5 часов диффузии идентичны, но на диаграммах с водородом наблюдается незначительное упрочнение (особенно заметное у стали 30ХМА).

Полученные результаты свидетельствуют о том, что в условиях нестационарной диффузии водорода и механического нагружения вдавливанием индентора разупрочнение железа и стали может иметь обратимую природу со значительным дефектом модуля.



- улучшенная сталь 30ХМА
- кремнистое трансформаторное железо

Рисунок 5.22 – Кратность увеличения абсолютной упругой деформации при вдавливании индентора после различного времени наводороживания [310,318]

Рассмотрены возможные объяснения наблюдаемого эффекта. В работе [286] утверждается, что сверхупругая деформация может иметь двойниковую природу, но при этом тип кристаллической решетки и модуль упругости не изменяются. Аномальное снижение упругих постоянных решетки является признаком фазового превращения. Сверхупругое мартенситное превращение представляет собой одновременно фазовый переход и деформационный сдвиговой процесс [286]. По наблюдаемым признакам водородную сверхупругость кремнистого железа и стали 30ХМА можно отнести к обратимым мартенситному или гидридному превращениям. Гидрид железа $\text{FeH}_{0,8}$ был получен при температуре жидкого азота и давлении свыше 3 ГПа.

Уже при 100 °С он интенсивно распадался [174], а метастабильный при комнатной температуре водородистый мартенсит наблюдали после закалки α -железа из расплава, насыщенного водородом при давлении 5 МПа [291]. В рассматриваемом случае мартенситное превращение более вероятно, поскольку концентрации водорода для гидридного превращения явно недостаточно. Известно, что подвижный водород влияет на полиморфное превращение железа при температуре ($\alpha \rightarrow \gamma$) перехода, инициируя спонтанное течение металла [293,294]. Эффект водородной сверхупругости систем сплавы железа - водород в [217] установлен впервые.

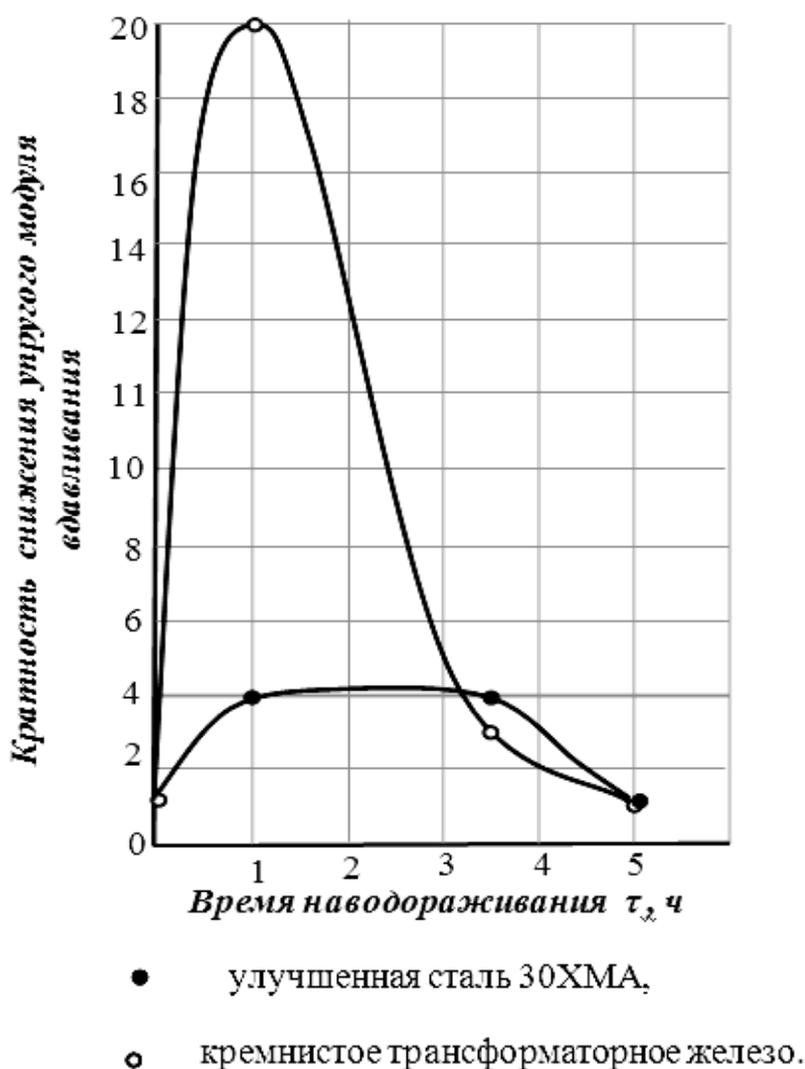


Рисунок 5.23 – Кратность снижения модуля упругости при вдавливании индентора после различного времени наводороживания [310,318]

В литературе обсуждаются несколько возможных механизмов изменения упругих постоянных ОЦК - металлов под влиянием водорода [18,19,52,173]. Согласно [52], один из механизмов ответствен за изменение упругих постоянных $C' = \frac{1}{2}(C_{11} - C_{12})$, определяющих сопротивление сдвигу в плоскости (110) монокристаллов, а другой C_{44} характеризует сопротивление сдвигу в плоскости куба (100) вдоль ребра куба. Изменение C' под влиянием водорода и поля внешних напряжений связывают с неупругой релаксацией Снука - Кестера [52]. Неупругая снуковская релаксация может быть обусловлена тетрагональными искажениями, вызванными внедренными атомами [52], или смещениями и упругим взаимодействием геометрических перегибов на дислокационных сегментах [44,353]. Предполагают, что значение величины C_{44} в большей мере определяется электронными характеристиками матрицы и влиянием водорода на структуру электронного спектра и топологию поверхности Ферми [52].

Обращает на себя внимание аномально большое значение водородной сверхупругости, обнаруженное на кремнистом трансформаторном железе. Отличительная особенность этого материала – наличие острой ребровой текстуры вдоль прокатки, что приводит к упругой анизотропии кристаллитов, сравнимой с анизотропией монокристаллов, поэтому вдоль прокатки модуль упругости $E_{[100]}$ оказывается минимальным [122]. Кремний в α -железе резко, с 260 до 41 МДж/м², снижает энергию дефектов упаковки (ЭДУ) и увеличивает ширину дислокаций, что означает увеличение плотности электронных состояний на поверхности Ферми [44]. Дефекты упаковки можно рассматривать как предрешетку новой фазы. Структурные особенности кремнистого трансформаторного железа и аномалия водородной сверхупругости этого материала позволяют предположить, что решающим здесь является возмущение водородом электронной подсистемы.

Необходимым условием для наблюдения и фиксирования явления водородной сверхупругости (аномального уменьшения модуля упругости

ОЦК-сплавов железа) является сочетание нестационарной диффузии и механического нагружения. Эффект проявляется по типу фазового мартенситного превращения под нагрузкой. Анализ современных теорий влияния водорода на структуру и свойства позволяет полагать, что, видимо, реализуются механизмы возмущения водородом электронной подсистемы и релаксации дефектов. Первичным является накопление дефектов, обусловленное аномально быстрым поступлением в металл водорода, диффузионным дрейфом и бомбардировкой водородом узлов прочности кристаллов [19].

ГЛАВА VI ПРАКТИЧЕСКОЕ ПРИМЕНЕНИЕ ЗАКОНА И ПАРАМЕТРА ВОДОРОДНОЙ ПОВРЕЖДАЕМОСТИ

6.1 Методы оценки стали на склонность к водородной хрупкости и сероводородному коррозионному растрескиванию

6.1.1 Зависимость параметра повреждаемости от свойств поверхностного слоя. Оценка водородоповреждаемости через микродеформацию поверхности

В работе [214] исследована связь поверхностных свойств (емкости C двойного электрического слоя и микродеформации на поверхности стали ε_H) и параметра водородоповреждаемости ω конструкционной стали. Для исследования были выбраны марки стали после различных типов упрочнения (таблица 6.1) с известными свойствами водородоповреждаемости ω и хрупкой прочности S .

Таблица 6.1 – Свойства исследованных марок стали и результаты измерений емкости двойного электрического слоя [214]

№ образца	Марка стали, термическая обработка	S , МПа	ω , %	C , мкФ/см при 0,75 В
1	Ст.20, нормализация 910 °С	960	5	38
2	Ст.20, упрочнение взрывом и термическая обработка при 620 °С	1050	1,5	41
3	Х46, контролируемая прокатка	1150	2,8	43
4	30ХМА, закалка 880 °С, отпуск 580 °С	1630	2,6	45
5	30ХМА, закалка 880 °С, отпуск 400 °С	2200	30	47,5

Методики измерений приведены во второй главе. Результаты измерений емкости C двойного электрического слоя и микродеформации поверхности ε исходных и ε_H наводороженных образцов исследованных марок стали представлены в таблицах 6.1 и 6.2 соответственно.

Таблица 6.2 – Максимальная микропластическая деформация поверхности при разрушении исходных и наводороженных образцов исследованных сталей [214]

№ образца	l , мм	l_H , мм	ε	ε_H
1	0,25	0,14	0,92	0,34
2	0,18	0,16	0,59	0,47
3	0,29	0,18	1,07	0,59
4	0,20	0,14	0,69	0,34
5	0,14	0,10	0,34	0

Здесь $\varepsilon = \ln \frac{l}{l_0}$ и $\varepsilon_H = \ln \frac{l_H}{l_0}$, где l и l_H – расстояние между рисками

разрушенных исходных и наводороженных образцов соответственно.

Как видно из таблиц 6.1 и 6.2 между структурной характеристикой водородоповреждаемости ω и характеристиками поверхности стали существует монотонная зависимость: с увеличением водородоповреждаемости ω происходит рост емкости двойного электрического слоя и возрастают относительные потери микропластичности при наводороживании. На рисунке 6.1 представлена зависимость параметра водородоповреждаемости ω от относительных потерь микропластичности $\Delta\varepsilon/\varepsilon$. Зависимость на рисунке 6.1 была подвергнута линейному корреляционно-регрессионному анализу, и получено следующее уравнение эмпирической линии регрессии с коэффициентом корреляции 0,997 и дисперсией вокруг эмпирической линии регрессии 0,054:

$$\ln \left(\frac{1}{1 - \Delta\varepsilon/\varepsilon} \right) = 0,004 + 21 \omega \quad (6.1)$$

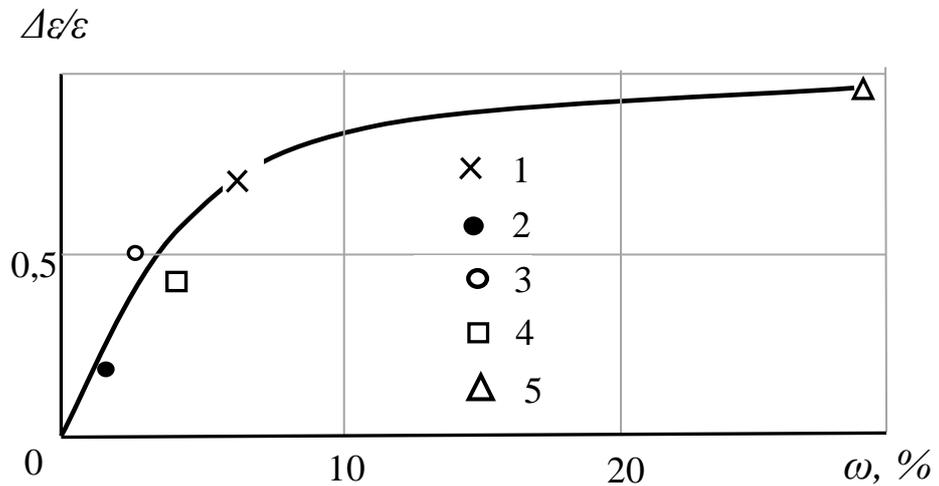


Рисунок 6.1 – Зависимость параметра водородоповреждаемости ω от относительных потерь микропластичности $\Delta\varepsilon/\varepsilon$ для образцов 1 – 5. Цифры на рисунке соответствуют маркам стали по таблице 6.1. [214]

В уравнении (6.1) можно пренебречь величиной 0,004, тогда

$$\omega \approx 0,05 \ln \frac{1}{1 - \Delta\varepsilon/\varepsilon} \quad (6.2)$$

По существу, соотношение (6.2) представляет синергетический закон водородной повреждаемости, только выраженный через деформацию поверхности. Коэффициент 0,05 учитывает активность абсорбированного водорода при данном способе наводороживания. Уравнение (6.2) можно рекомендовать для оценки параметра водородоповреждаемости ω конструкционной стали.

Адсорбционная и декогезионная модели водородного охрупчивания [157,390], также приводят к частным выражениям обобщенного

синергетического закона водородной повреждаемости, из которых следует, что параметр ω зависит от эффективной поверхности энергии, упрочнения и плотности дислокаций и может быть представлен через деформационный критерий раскрытия трещины.

Таким образом, полученные результаты показывают, что параметр водородоповреждаемости ω определяется свойствами поверхности: однозначно коррелирует с величиной относительного уменьшения микропластической деформации поверхности при наводороживании и ростом емкости двойного электрического слоя в системе металл-электролит. В то же время, между параметром водородоповреждаемости ω и хрупкой прочностью S (свойством объема) стали однозначной связи не наблюдается [192,205,211,318].

6.1.2 Ускоренные методы оценки пороговых напряжений сероводородного коррозионного растрескивания

В настоящее время определение пороговых напряжений σ^* сероводородного коррозионного растрескивания (СКР) проводится по методике NACE, стандарт TM-01-77 и отечественному аналогу МСКР-01-85. Это определение длительно – 720 часов, трудоемко, требует специально оборудованных лабораторий, связано с использованием больших количеств сероводорода. Для ускорения оценки склонности стали к СКР разработан метод экспресс-испытаний гладких образцов в коррозионно-активной среде при медленном деформировании растяжением до образования первых поверхностных трещин [47]. Скорость деформирования выбирается эмпирически в интервале наибольшей склонности к растрескиванию. Метод чувствителен к структурному состоянию металлов и применяется практически. Укоренный метод испытаний на СКР также требует создания специальных установок [47].

Представленный в предыдущих главах экспериментальный и аналитический материал по водородной повреждаемости стали позволил разработать ускоренные методы оценки пороговых напряжений СКР [271,330]. Как отмечалось в главе IV, изменение когезионной прочности (прочности на отрыв) металла, отнесенное к величине большого потенциала внедренного водорода, определяет вероятность ВХ и является структурным параметром ω металлической системы, отражающим ее повреждаемость водородом:

$$\frac{\Delta S / S}{\Gamma(a)} = \omega = const \quad (6.3)$$

Изменение прочности на отрыв определяется как:

$$\frac{\Delta S}{S} = 1 - \frac{S_H}{S},$$

где S – сопротивление хрупкому разрушению образца до наводороживания;

S_H – то же после наводороживания.

Эквивалентом водородоповреждаемости ω является критическая концентрация C^* водорода (см. раздел (4.2)). Критическая концентрация диффузионно-подвижного водорода (ДПВ), согласно [271,311,318]:

$$C_1^* = 4 (\ln \omega^{-1})^2, \frac{cm^3}{100g}, \quad (6.4)$$

связанного дефектами, малоподвижного водорода (МПВ):

$$C_2^* = 4 \omega^{-0.5}, \frac{cm^3}{100g}, \quad (6.5)$$

Установлена корреляция между критической концентрацией C^* водорода в стали и пороговым σ^* напряжением СКР [271]:

$$\sigma^* = \sigma_{0,2} \left[1 - \exp(-kC^*) \right] \quad (6.6)$$

где $\sigma_{0,2}$ – предел текучести;

k – коэффициент, значение которого зависит от среды испытаний на СКР (в среде НАСЕ значение $k = 0,018$).

На основании зависимостей (6.3 – 6.6) получены графики, представленные на рисунках 6.2, 6.3, по которым и находится $\frac{\sigma^*}{\sigma_{0,2}}$, если

экспериментально определено $\frac{\Delta S}{S}$ при соответствующей концентрации абсорбированного водорода C . Это позволило развить ускоренные методы оценки пороговых напряжений СКР [271,330].

В зависимости от наличия оборудования в лабораториях оценку пороговых напряжений СКР можно проводить по одному из *четырех* рассмотренных ниже вариантов. По первому варианту наводороживание проводится в условиях обратимого водородного охрупчивания, по второму – необратимого. Соответственно определяются концентрации ДПВ или МПВ при комнатной температуре.

Порядок проведения испытаний по *первому варианту* следующий. Из исследуемого металла вырезают образцы диаметром 3 мм для испытаний на растяжение по ГОСТ 1497-84 и образцы-свидетели в виде дисков 20×2 мм для определения концентрации диффузионно-подвижного водорода (допустимо изменение площади образцов-свидетелей при сохранении толщины). Наводороживание образцов проводится при комнатной температуре в течение 2-3 ч в насыщенном водном растворе сероводорода, подкисленном соляной кислотой до pH 0,6 (можно использовать любые другие наводороживающие среды и условия, но параметры и режимы

должны дополнительно уточняться). Концентрацию ДПВ определяют по методике, описанной в разделе 2.3. Определяют предел прочности σ_B , предел текучести $\sigma_{0,2}$, сужение ψ образцов.

На основании полученных данных рассчитывают сопротивление хрупкому разрушению S исходного образца по формуле [132]:

$$S = \sigma_B \left(\frac{1}{1 - \psi^2} \right) \quad (6.7),$$

и сопротивление хрупкому разрушению наводороженного образца S_H – по формуле:

$$S_H = \sigma_{BH} \left(\frac{\alpha}{1 - \psi_H^2} \right) \quad (6.8)$$

где σ_{BH} и ψ_H – предел прочности и сужение наводороженных образцов;

α – коэффициент, получен экспериментально:

$$\left(\alpha = 1 + 0,82 \frac{\psi - \psi_H}{\psi} \right)$$

Определяют $\frac{\Delta S}{S}$ и по графикам на рисунке 6.2 определяют $\frac{\sigma^*}{\sigma_{0,2}}$ при соответствующей концентрации C диффузионно-подвижного водорода.

Сопротивление хрупкому разрушению можно определять при испытании надрезанных образцов также по ГОСТ 1497-84. Используются цилиндрические образцы с надрезом типа V по ГОСТ 25502-82. Допускается применение образцов, имеющих в надрезе диаметр 3-4 мм, при этом радиус надреза 0,25 мм.

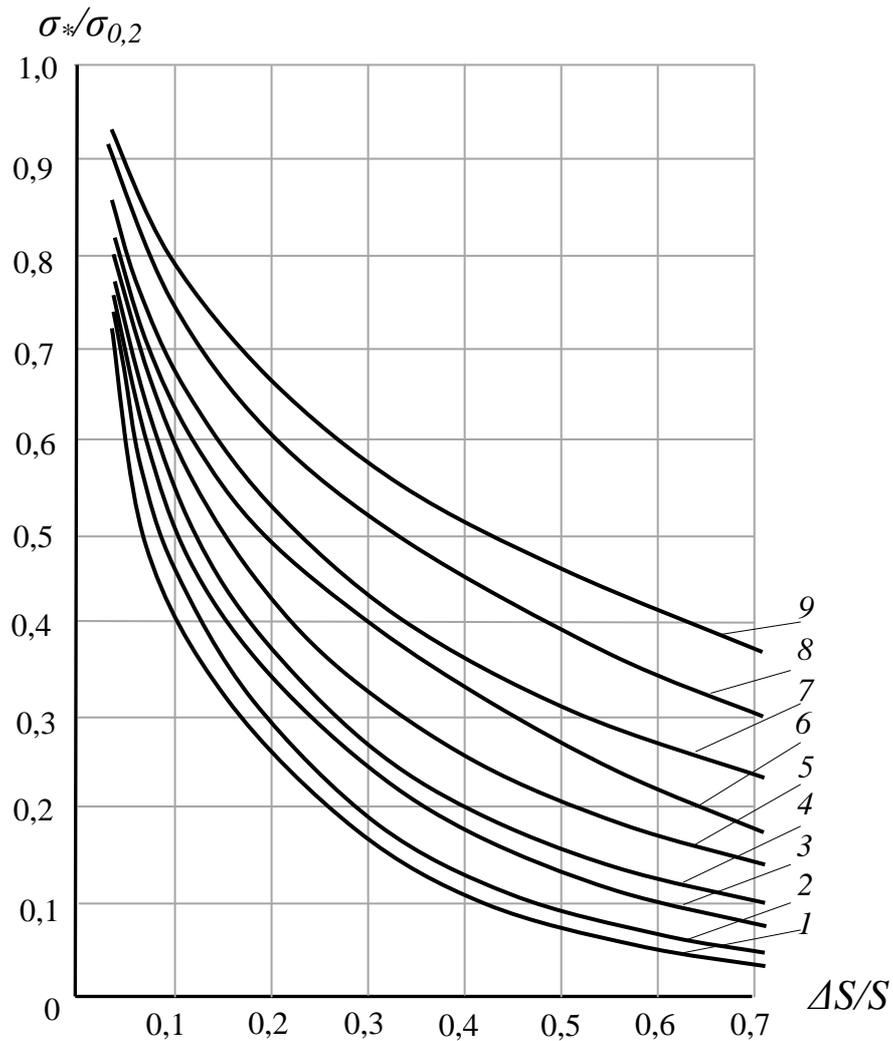


Рисунок 6.2 – Зависимость между пороговыми напряжениями сероводородного коррозионного растрескивания $\sigma^*/\sigma_{0,2}$ и изменением сопротивления хрупкому разрушению $\Delta S/S$ при наводороживании стали в условиях обратимого водородного охрупчивания (C – концентрация ДПВ водорода, см³/100г): 1 – $C = 0,5$; 2 – $C = 1$; 3 – $C = 2$; 4 – $C = 3$; 5 – $C = 5$; 6 – $C = 8$; 7 – $C = 10$; 8 – $C = 15$; 9 – $C = 20$ [271]

При испытании надрезанных образцов непосредственно определяют величину

$$S \approx \sigma_B^{HD},$$

где σ_B^{HD} – прочность образца с надрезом.

Образцы подвергают растяжению сразу после наводороживания (время между извлечением образцов из наводороживающей среды и установкой их в разрывную машину не должно превышать 30 с). Таким образом, можно производить оценку пороговых значений сопротивления сероводородному коррозионному растрескиванию стали по результатам обычных механических испытаний гладких образцов и образцов с острым надрезом.

Особенности проведения испытаний по **второму варианту** следующие. Образцы наводороживают в течение 8-10 ч. Концентрацию МПВ определяют по методике, описанной в разделе 2.3. По графикам на рисунке

6.3 определяют $\frac{\sigma^*}{\sigma_{0,2}}$ при соответствующей концентрации C мало-подвижного водорода.

Результаты испытаний стали 20 на СКР по ускоренной методике (средние для 3-4 образцов) приведены в таблице 6.3. Была определена концентрация ДПВ. Как видно из таблицы 6.3, пороговое напряжение СКР по ускоренной методике как для гладких, так и для образцов с надрезом составило $\sigma^* = 148$ МПа. Для той же стали 20 в результате испытаний на СКР по методике НАСЕ пороговое напряжение составило $\sigma^* = 150$ МПа [271].

Третий вариант оценки пороговых напряжений СКР основан на связи между водородоповреждаемостью ω и пластическими свойствами поверхностного слоя металла (см. раздел 6.1.1).

Между параметром водородной повреждаемости ω и относительными потерями пластичности $\Delta\varepsilon/\varepsilon$ при растяжении наводороженного поверхностного слоя установлено следующее соотношение:

$$\omega = K \ln \frac{1}{1 - \Delta\varepsilon/\varepsilon} \quad (6.9)$$

где $K = 0,047$ при катодном наводороживании (режим: $i_k = 10$ мА/см², $t = 10$ мин, среда – кислая сероводородсодержащая вода, рН 0,6).

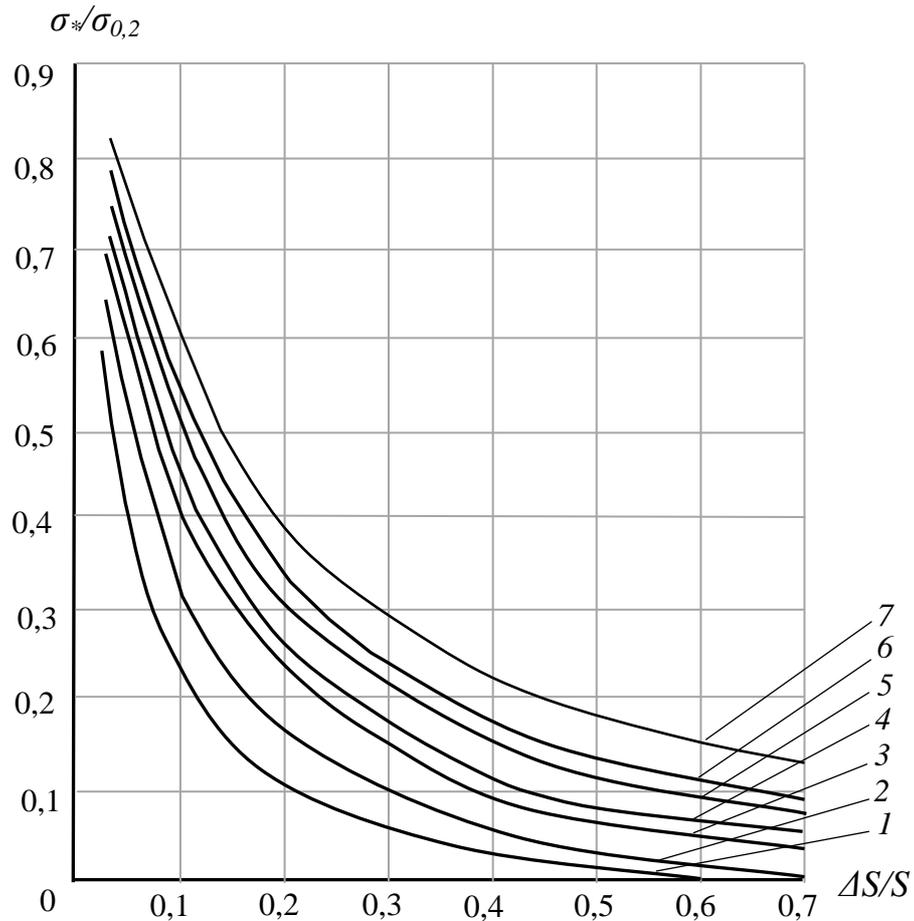


Рисунок 6.3 – Зависимость между пороговыми напряжениями $\sigma^*/\sigma_{0,2}$ и изменением сопротивления хрупкому разрушению $\Delta S/S$ при наводороживании стали в условиях необратимого водородного охрупчивания (C – концентрация МПВ водорода, $\text{см}^3 / 100\text{г}$): 1 – $C = 2$; 2 – $C = 4$; 3 – $C = 8$; 4 – $C = 10$; 5 – $C = 15$; 6 – $C = 20$; 7 – $C = 30$ [271]

С учетом формул (6.4), (6.6) и (6.9) получим:

$$\frac{\sigma^*}{\sigma_{02}} = 1 - \exp \left\{ -4K \left[\ln \left(K \ln \frac{1}{1 - \Delta \epsilon / \epsilon} \right)^{-1} \right]^2 \right\} \quad (6.10)$$

Зависимость (6.10) графически представлена на рисунке 6.4.

Таблица 6.3 – Оценка пороговых значений напряжений σ^* сероводородного коррозионного растрескивания стали 20 по результатам ускоренных (вариант 1) механических испытаний гладких образцов и образцов с острым надрезом [271]

Параметр	Размерность	Гладкие образцы	Образцы с надрезом
σ_B	МПа	514	
σ_{BH}	МПа	509	
$\sigma_{0.2}$	МПа	370	
ψ	%	70	
ψ_H	%	22	
S	МПа	1000	910
S_H	МПа	830	830
$\Delta S/S$		0,17	0,19
$C_{ДПВ}$	см ³ /100 г	5	5
$\sigma^*/\sigma_{0.2}$		0,40	0,40
σ^*	МПа	148	148

По графику находится отношение $\frac{\sigma^*}{\sigma_{0.2}}$, если экспериментально определено изменение $\frac{\Delta \varepsilon}{\varepsilon}$ катодно наводороженного образца [271].

Результаты измерения $\frac{\Delta \varepsilon}{\varepsilon}$ и сравнительные значения пороговых напряжений $\frac{\sigma^*}{\sigma_{0.2}}$ для исследованных марок стали, определенные по ускоренной методике (рисунок 6.4) и по методике NACE представлены в таблице 6.4. Как видно, расхождение результатов ускоренных и стандартных испытаний не превышает 15 %.

При использовании описанных методик косвенного экспрессного определения пороговых напряжений СКР следует иметь в виду, что первый и второй варианты имеют ограничение по толщине разрывных образцов

вследствие приповерхностного распределения электрохимически внедренного водорода.

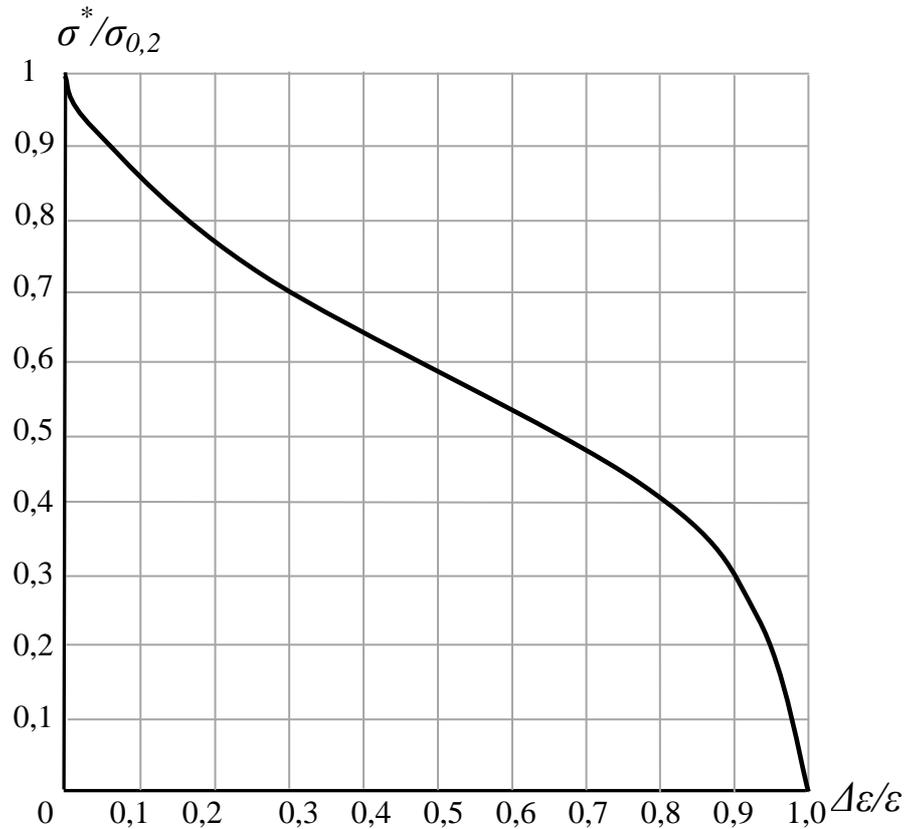


Рисунок 6.4 – Зависимость между пороговыми напряжениями $\sigma^*/\sigma_{0,2}$ сероводородного коррозионного растрескивания и относительными потерями пластичности поверхности $\Delta\varepsilon/\varepsilon$ при катодном наводороживании стали в сероводородсодержащей среде [271]

При использовании третьего метода относительные потери пластичности $\Delta\varepsilon/\varepsilon$ при растяжении поверхностного слоя могут быть определены также из опытов, описанных в работе [114], по активному медленному растяжению образцов, если известно время τ до появления поверхностных трещин.

Тогда

$$\varepsilon = \tau \cdot \dot{\varepsilon}$$

где $\dot{\varepsilon}$ – скорость деформирования.

Таблица 6.4 – Результаты измерения относительных потерь пластичности $\Delta\varepsilon/\varepsilon$ и сравнительные значения пороговых напряжений σ^* для исследованных марок стали, определенные по ускоренной методике (вариант 3) и по методике NACE [271]

Марка стали	Экспресс-метод						Метод NACE
	ℓ , мм	ℓ_H , м	ε	ε_H	$\Delta\varepsilon/\varepsilon$	σ^* , МПа	σ^* , МПа
Сталь 20, нормализация 910 °С	0,25	0,14	0,92	0,34	0,63	147	150
Сталь 20, упрочнение взрывом, термическая обработка 620 °С	0,18	0,16	0,59	0,47	0,20	220	222
X-46, контролируемая прокатка	0,29	0,18	1,07	0,59	0,45	228	220
30ХМА, закалка 880 °С, отпуск 580 °С	0,20	0,14	0,69	0,34	0,51	400	420
30ХМА, закалка 880 °С, отпуск 400 °С	0,14	0,10	0,34	0	1,00	0	0

Поскольку $\Delta\varepsilon/\varepsilon \approx \Delta\tau/\tau$, выражение (6.9) примет вид:

$$\omega \cong K \ln \frac{1}{1 - \Delta\tau/\tau} \quad (6.11)$$

Надо полагать, что величину $\Delta\varepsilon/\varepsilon$ можно также определить по результатам, полученным при сплющивании кольцевых образцов в сероводороде [35].

Четвертый вариант оценки пороговых напряжений СКР основан на связи между водородоповреждаемостью ω и пороговыми напряжениями σ^* СКР [2,221,271]. Исследования проводились на трубных сталях со структурой от феррита до троостита (таблица 6.5). Диапазон чувствительности к водородной хрупкости у выбранных структур перекрывался почти на порядок. Длительные, на базе 720 часов, испытания

на СКР гладких цилиндрических образцов проводились по методике NACE [372]. По кривым длительной прочности при СКР определяли пороговое напряжение σ^* – напряжение, при котором на базе испытаний в течение 720 часов образцы не разрушались.

В таблице 6.5 указаны значения водородоповреждаемости ω и пороговых напряжений σ^* исследованных марок стали. На рисунке 6.5 представлена полученная линейная зависимость между критическим (пороговым) напряжением СКР $\sigma^*/\sigma_{0,2}$ и водородостойкостью ω^{-1} стали. Корреляционно-регрессионный анализ показал, что зависимость на рисунке 6.5 описывается уравнением:

$$\frac{\sigma^*}{\sigma_{0,2}} = 0,158 \ln \omega^{-1} \quad (6.12)$$

с коэффициентом корреляции $r = 0,96$, и дисперсией $\delta = 0,2$.

Значение постоянной 0,158 будет зависеть от среды, в которой происходит коррозионное растрескивание.

Таблица 6.5 – Пороговые напряжения σ^* сероводородного коррозионного растрескивания сталей, определенные по методике NACE [2,318]

Марка стали	Термообработка	S , МПа	$\sigma_{0,2}$ МПа	ω	σ^* МПа
Сталь 20	Нормализация, 910 °С	960	300	0,05	150
X46	Контролируемая прокатка	1150	380	0,028	220
30ХМА	Закалка от 880 °С в масло и отпуск при 540 °С	1630	670	0,026	400
18ХГМФ	Нормализация от 1040 °С и отпуск при 740 °С	1500	850	0,18	120
30ХМА	Закалка от 880 °С в масло и отпуск при 400 °С	2200	870	0,3	150

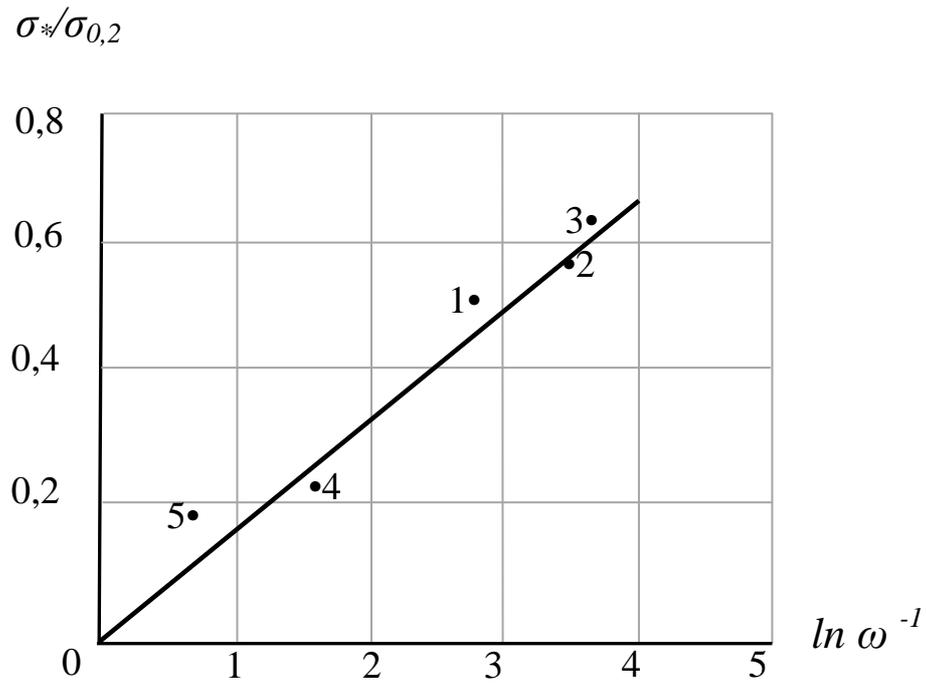


Рисунок 6.5 – Связь между пороговыми напряжениями $\sigma^*/\sigma_{0,2}$ сероводородного коррозионного растрескивания (по методике NACE) и параметром водородостойкости стали ω^{-1} ; $\sigma_{0,2}$ – напряжение предела текучести. Цифры на рисунке соответствуют маркам стали в таблице 6.5 [2,318]

Также удобно оценивать водородоповреждаемость ω по исходным механическим свойствам стали. Известно [132], что практически стойкость конструкционной стали против хрупкого разрушения (дефектостойкость) определяется коэффициентом запаса вязкости K_B , который учитывает соотношение свойств пластичности $\sigma_{0,2}$ и хрупкой прочности S .

$$K_B = \frac{S}{\sigma_{02}}$$

На рисунке 6.6 представлена зависимость ω от вязкости K_B конструкционных сталей и величины хрупкой прочности $\beta = \frac{SV}{RT}$. Видно,

что выполняется линейная зависимость ω от K_B , в то время как величина хрупкой прочности β неоднозначно влияет на ω . Водородная повреждаемость сталей достигает предельных значений, когда запас вязкости $K_B = 1,0 - 1,5$. Стали, мало чувствительные к водородному охрупчиванию, имеют запас вязкости $K_B \geq 2,5$. Запас вязкости стали, согласно [132], можно представить выражением

$$K_B = \frac{\sigma_B}{\sigma_{02}} \left(\frac{1}{1 - \psi^2} \right),$$

где ψ – поперечное сужение образцов;

σ_B – предел прочности.

Отсюда понятна корреляция между увеличением стойкости сталей против сероводородного растрескивания и ростом $\sigma_\epsilon / \sigma_{0,2}$, которую наблюдали авторы работы [250]. Связь между ω и K_B выражается уравнением эмпирической линии регрессии вида:

$$\omega = 0,57 (1 - 0,29 K_B) \quad (6.13)$$

с дисперсией 9% и коэффициентом корреляции 0,73. Интервал практических значений $K_B = 1,0-3,2$.

Таким образом, подводя итог к разделу 6.1 можно заключить следующее:

1. Исследована связь поверхностных свойств (емкости C двойного электрического слоя и микродеформации на поверхности стали ϵ_H) и параметра водородоповреждаемости ω конструкционной стали. Полученное уравнение зависимости водородоповреждаемости ω от относительных потерь микропластичности $\Delta\epsilon/\epsilon$ представляет собой синергетический закон водородной повреждаемости, выраженный через деформацию поверхности, и

применим для оценки параметра водородоповреждаемости ω конструкционной стали.

2. Предложены ускоренные методы оценки пороговых напряжений СКР. Полученные зависимости позволяют определить пороговые напряжения СКР, если экспериментально определено сопротивление хрупкому разрушению S при соответствующей концентрации абсорбированного водорода C . Сопротивление хрупкому разрушению можно определять как по результатам обычных механических испытаний гладких образцов, так и образцов с острым надрезом.

3. В зависимости от наличия оборудования в лабораториях оценку пороговых напряжений можно проводить по одному из *четырех* вариантов. По первому варианту наводороживание проводится в условиях обратимого водородного охрупчивания, по второму – необратимого. Третий вариант оценки пороговых напряжений СКР основан на связи между водородоповреждаемостью ω и пластическими свойствами поверхностного слоя металла. Четвертый вариант оценки пороговых напряжений СКР основан непосредственно на связи между водородоповреждаемостью ω и пороговыми напряжениями σ^* СКР. Также предложено оценивать водородоповреждаемость ω по коэффициенту запаса вязкости K_B , который учитывает соотношение свойств пластичности и хрупкой прочности.

4. Предлагаемые ускоренные методы оценки пороговых напряжений СКР конструкционной стали по сравнению с известными методами позволяет сократить на 2 порядка время испытаний, не требуют специальных лабораторий и оборудования, а также использования больших количеств сероводорода, т. е. применим в обычной заводской лаборатории. Расхождение результатов ускоренных и стандартных испытаний не превышает 15 %.

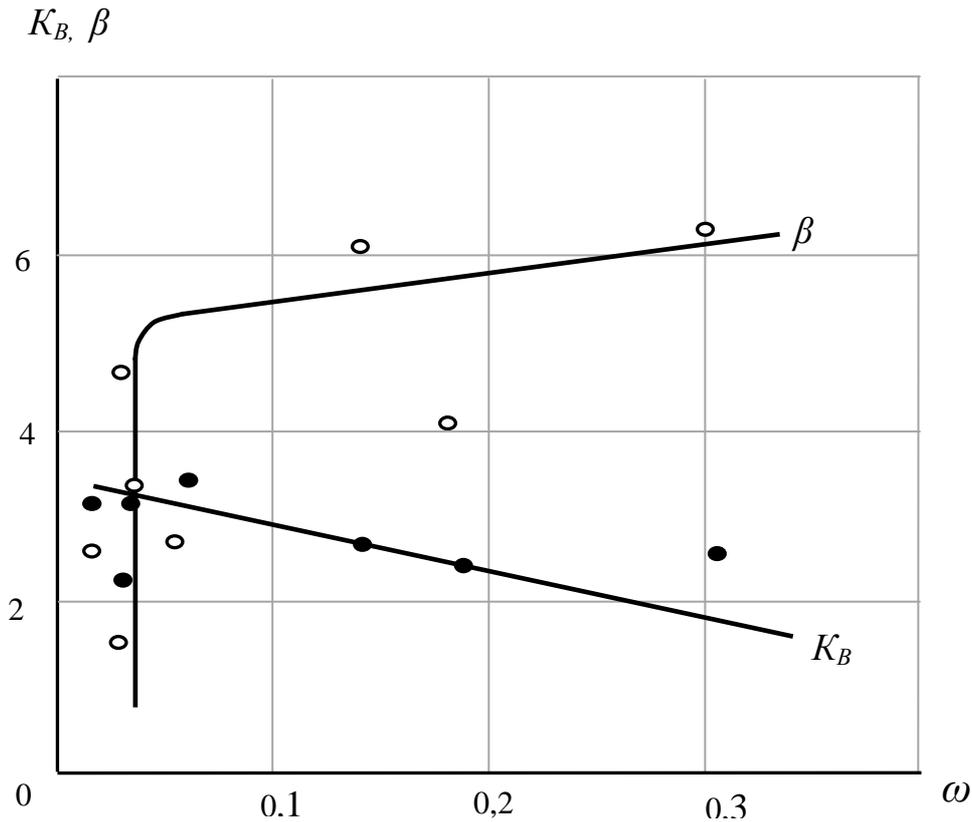


Рисунок 6.6. Зависимости между коэффициентом K_B запаса вязкости, величиной хрупкой прочности $\beta = \frac{SV}{RT}$ и параметром водородной повреждаемости ω конструкционной стали [318]

6.2 Определение коэффициента трещиностойкости высокопрочной стали в сероводородсодержащей среде

Развитая в главе IV теория позволяет представить критерий разрушения стали при водородном охрупчивании, т.е. записать уравнение прочности S_H наводороженного металла.

Как отмечалось в разделе 4.1 уравнение (4.9) определяется прочностью наводороженного металла. С учетом уравнения (4.12), получим уравнение:

$$\frac{\Delta S}{S} = \frac{S - S_H}{S} = \omega \cdot \Gamma(a) = \frac{\xi S \bar{V}}{RT} \cdot \Gamma(a) \quad (6.14)$$

Из уравнения (6.14) следует критерий разрушения стали при водородном охрупчивании:

$$\frac{S_H}{S} = (1 - \lambda_1) \cdot (1 - \lambda_2) \quad (6.15)$$

где λ_1, λ_2 – изменение прочности под влиянием диффузионно-подвижного и малоподвижного водорода (ДПВ и МПВ) соответственно, т. е. при обратимом и необратимом водородном охрупчивании;

S_H – когезионная прочность наводороженного металла.

С учетом (4.32), (4.33) и (6.14) критерий разрушения (6.15) запишется:

$$\frac{S_H}{S} = \left[1 - \frac{\xi S \bar{V}}{RT} \exp(\gamma_1 C_1)^{0,5} \right] \left[1 - \frac{\xi S \bar{V}}{RT} (\gamma_2 C_2)^{0,5} \right] \quad (6.16)$$

Уравнение (6.16) учитывает «обратимое» (C_1 – концентрация ДПВ), «необратимое» (C_2 – концентрация МПВ) и специфически адсорбционное (ξ) влияние водорода на прочность стали [318].

В показателях механики разрешения уравнение (6.16) выглядит аналогично, поскольку согласно [133,311]

$$S = \frac{K_{1C}}{(\pi \delta)^{0,5}}$$

где K_{1C} – критический коэффициент интенсивности напряжений;

δ – элемент структуры, например, размер зерна.

Понижение прочности, в соответствии выражениями (6.14) и (6.16), можно выразить уравнением вида

$$K_{1CH} = K_{1C} (1 - \omega) \quad (6.17)$$

где K_{ICN} – критический коэффициент интенсивности напряжения, уменьшившийся под влиянием водорода.

Уравнение (6.17) было проверено нами экспериментально [42,315,385]. Испытывались плоские образцы с предварительно созданными искусственными трещинами в насыщенной сероводородсодержащей среде и строилась кинетическая диаграмма разрушения $K_I - v$. Здесь K_I – коэффициент интенсивности напряжений в вершине трещины по типу раскрытия трещин отрывом; v – скорость распространения трещины. Коэффициент интенсивности напряжений K_I определялся по формуле:

$$K_I = \frac{P \cdot \ell^{1/2}}{S \cdot b} y_{op}, \quad (6.18)$$

где P – нагрузка на образец, н;

ℓ – конечная длина трещины, м;

S – толщина образца, м;

b – ширина образца, м;

y_{op} – коэффициент, зависящий от геометрии, определяется по справочному приложению ГОСТа 9. 903 – 81. По кинетической диаграмме разрушения $K_I - v$ определяется критический коэффициент интенсивности напряжений K_{IC} при нестабильном (хрупком) распространении трещины [33].

Зависимость скорости распространения трещины от коэффициента интенсивности напряжений представлена на рисунке 6.7. Как видно из рисунка 6.7, процесс развития трещины на кинетической диаграмме разрушения можно разделить на три участка. На участке I определяется пороговый коэффициент интенсивности напряжений K_{ISCC} (SCC – stress corrosion cracking – коррозионное растрескивание), ниже которого рост трещины не происходит. На данном участке скорость развития трещины зависит от K_I . На участке II скорость развития трещины почти не зависит от

K_I . На участке III условия роста трещины приближаются к условиям нестабильного роста, и, если реализуется плоскодеформированное состояние, то $K_I = K_{ICH}$.

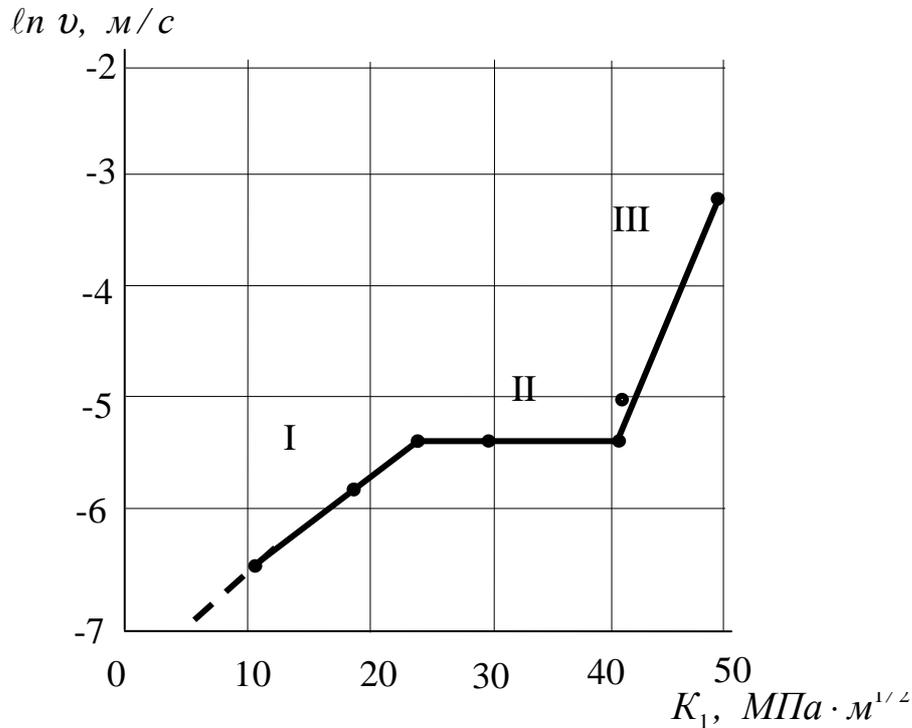


Рисунок – 6.7 Экспериментальная кинетическая диаграмма разрушения высокопрочной стали 30ХМА в кислом (рН 0,6) сероводородсодержащем электролите [318,385]

В нашем случае экспериментальное значение K_{ICH} находится в интервале 42 – 48 МПа·м^{1/2}. Расчетное значение K_{ICH} по уравнению (6.17) и данным таблицы 6.6 равно:

$$K_{ICH} = K_{IC}(1 - \omega) = 65(1 - 0,3) = 46 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$$

Как видно, расчетное значение по уравнению (6.17) $K_{ICH} = 46 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$ находится в интервале экспериментально наблюдаемых значений: 42-48 МПа·м^{1/2} (рисунок 6.7)

Таблица 6.6 – Свойства высокопрочной стали 30ХМА [318,385]

1. Термообработка	Закалка 880° С, отпуск 200° С
2. Условный предел текучести σ_m	1200 МПа
3. Предел прочности σ_v	1500 МПа
4. Твердость HRC	42
5. Параметр водородной повреждаемости ω	0,03 (30%)
6. Коэффициент интенсивности напряжений K_{IC} [244]	65 МПа·м ^{1/2}

Таким образом, получено уравнение, определяющее критический коэффициент интенсивности напряжения в сероводородсодержащей среде через параметр водородной повреждаемости ω . Уравнение проверено нами экспериментально. Расчетное значение критического коэффициента интенсивности напряжения, уменьшившегося под влиянием водорода, находится в интервале экспериментально наблюдаемых значений.

6.3 Выбор типа упрочнения стали

В работах [205,211,318] было показано, что зависимость между когезионной прочностью S и водородостойкостью ω^{-1} описывается кривой колоколообразной формы и тип упрочнения стали предопределяет водородоповреждаемость (рисунок 6.8). Можно видеть, что по критерию ω^{-1} все стали распределялись вдоль двух ветвей куполообразной кривой, близко к вершине (или на дне) которой находится ферритно-перлитная сталь 20.

Как видно из рисунка 6.8 рост водородостойкости ω^{-1} с увеличением когезионной прочности сталей относительно стали 20 наблюдается после субструктурного упрочнения или улучшения с получением сорбитной структуры. При других способах упрочнения (в нашем случае – низкий отпуск мартенсита или структурно-химическая неоднородность стали

18X1Г1МФ) водородостойкость сталей ниже стали 20. При этом наблюдается известный парадокс: с повышением когезионной прочности в отсутствие водорода сопротивление разрушению при наличии водорода уменьшается.

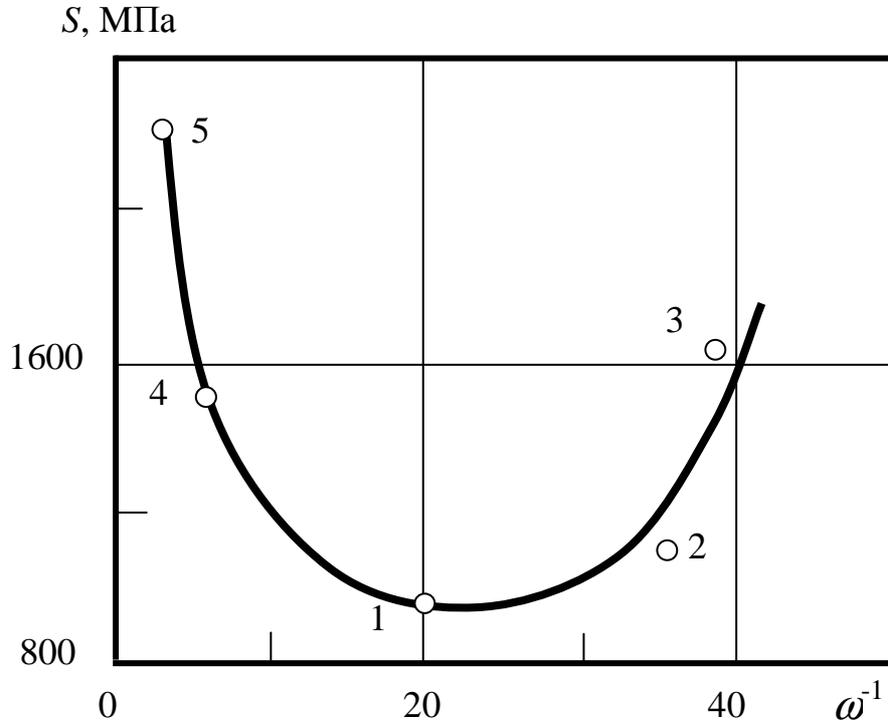


Рисунок 6.8 – Зависимость между хрупкой прочностью S и структурным параметром водородостойкости ω^{-1} различных сталей: 1 – сталь 20, нормализация; 2 – X46, контролируемая прокатка; 3 – 30ХМА, закалка и высокий отпуск; 4 – 18X1Г1МФ, нормализация, высокий отпуск; 5 – 30ХМА, закалка и низкий отпуск 400 °С [318]

Объяснение этого можно найти в работах [9,126] по влиянию внутренней адсорбции примесей на прочность связи поликристаллов. Определение параметра ω^{-1} позволяет на одном графике закономерно распределить стали с различными структурой, уровнями прочности и пластичности и проследить, какие факторы обуславливают их водородостойкость.

Следует отметить, что универсальность диаграмм прочности на отрыв как предельных диаграмм пластичности, их независимость от структуры стали были установлены при испытаниях на усталость [85]. Подобные представленной на рисунке 6.8, «вулканического» типа зависимости наблюдаются также для твердости металлов от потенциала поверхности, каталитических, адсорбционных и реакционных свойств поверхности от соответствующих энергетических параметров [63,142]. Это позволяет предположить, что параметр ω^{-1} когезионной прочности наводороженной стали зависит от свойств поверхности и состояния границ зерен, т. е. внутренней и внешней адсорбционной активности стали.

О роли функции активности водорода, ответственной за водородные напряжения, говорилось в предыдущих главах. В частности, главе III показано, что прочность на отрыв изменяется антибатно концентрации диффузионно-подвижного водорода на первой стадии водородного охрупчивания (ВО), когда свободный водород имеет максимальную активность. При связывании абсорбированного водорода различного рода дефектами и ловушками на второй стадии ВО активность водорода падает и основную роль при коррозионном растрескивании (КР) играет взаимодействие поверхности с внешней средой. В случае снижения диффузионно-подвижного компонента сама по себе концентрация внедренного водорода может не влиять на долговечность при замедленном разрушении и КР [318].

Таким образом, между хрупкой прочностью и водородостойкостью стали существует зависимость, характерная для описания взаимосвязи поверхностных и объемных свойств материала; тип упрочнения предопределяет склонность стали к ВХ. Можно нейтрализовать вредное действие водорода подбором соответствующего легирования и обработки стали в целях снижения активности водорода, а при соответствующих условиях – получить от наводороживания положительный эффект.

Как видно, перспективными методами упрочнения стали для повышения уровня водородостойкости являются методы субструктурной обработки (на рисунке 6.8 – это сталь X46 контролируемой прокатки). Однако контролируемая прокатка создает полосчатую текстуру, что способствует сегрегации водорода на границе фаз и развитию необратимой ВХ стали.

В следующем разделе представлены результаты исследования и разработки комбинированного метода субструктурной обработки: взрывного упрочнения и термической обработки (ВЗТО) стали.

6.4 Взрывотермическая обработка – как способ повышения стойкости стали в условиях водородной хрупкости и сероводородного растрескивания

В настоящее время разработаны практические рекомендации по повышению коррозионно-механической прочности и стойкости стали против ВХ и СКР, например, [47,76,180,258]. Одним из перспективных методов оптимизации структуры является методы субструктурного упрочнения, позволяющие повысить коррозионную стойкость металла, уменьшить негативное влияние водорода на механические и служебные свойства металла [58,88].

Субструктурное упрочнение происходит при комплексной механической (деформационной) и термической обработке металла, например, методом контролируемой прокатки. В зависимости от технологической схемы воздействия на металл различают высокотемпературную или низкотемпературную термомеханические обработки и т.д. [58]. Методы субструктурного упрочнения основаны на управлении дефектной структурой металла (плотностью и распределением дислокаций, частиц второй фазы и примесей) в целях создания оптимальной субструктуры, наиболее устойчивой к условиям эксплуатации [58].

В последние десятилетия на основе синергетического подхода разрабатываются новые технологии управления структурой и свойствами материалов [81]. Например, регулируемое термопластичное упрочнение стали 20 при субзеренных превращениях значительно повышает вязкость разрушения [252]. В условиях сверхбыстрого охлаждения металлических расплавов созданы аморфные, микро- и нанокристаллические структуры материалов с высокой механической прочностью, пластичностью и коррозионной стойкостью [81].

Методами субструктурного воздействия на металл являются также и методы взрывной (динамической, импульсной) и взрывотермической обработок [2,89,164,262,331], при которых наблюдаются значительные улучшения физико-механических свойств материалов. В случае деформирования плоской ударной волной упрочнение достигается при малой остаточной деформации и главную роль играют зарождение и рост плотности дефектов; в случае скользящего нагружения развиваются значительные остаточные деформации [21,164]. Установлены основные особенности структурных изменений в динамически деформированных металлах [21,65,137,164,235,261,263,285,331]. Кроме двойникования характерно множественное скольжение, зарождение хаотично ориентированных малоподвижных (сидячих) дислокаций [21,65,164,263,285].

При одинаковых степенях деформации со статикой под действием ударных волн образуется более мелкая субструктура, выше упрочнение и микронапряжения, вакансий появляется в 2-3 раза больше, чем после прокатки, а температура рекристаллизации металла понижается на 20 °С – 30 °С [331]. Однако если реализуется взрывное нагружение при малой остаточной деформации, то при высокой плотности дислокаций наблюдается меньший уровень фрагментации зерен и разориентировки субзерен, а также большее упрочнение и меньшее искажение решетки, чем в статике [21,164,235,261,263,331]. В таком случае затрудняется

рекристаллизация, а несовершенства строения, вносимые взрывом, оказываются термостойкими [21,164,137,235,263].

Установлено, что обработка стали 20 взрывной волной позволяет при сохранении размера зерна (около 12 мкм) на порядок повысить плотность дислокаций, увеличить прочность с 380 МПа в исходном состоянии до 1870 МПа. Этот вид упрочнения оказался особенно эффективным, когда сталь подвергалась циклическим нагрузкам с низкой амплитудой деформации в наводороживающей среде [113]. В работах [169,260] было показано, что взрывное упрочнение благотворно влияет на малоцикловую коррозионно-усталостную выносливость стали 20 и X18H10T. Такой эффект авторы связывали с созданием сжимающих остаточных напряжений и малоподвижных дислокаций. Влияние взрывного нагружения с последующей термической обработкой (нормализацией) на свойства сварных соединений на стали 09Г2С детально исследовали в работах [24,25]. Установлено [24,25], что равномерно распределенные дефекты кристаллической решетки («сидячие» дислокации [164]), которые создает в металле ударная волна, заметно влияют на кинетику образования новых фаз при последующей термической обработке. Например, существенно уменьшается размер зерна аустенита, смещаются точки и скорость фазовых превращений [25]. Наблюдали более равномерное распределение структурных составляющих и снижение анизотропии свойств [24,260]. В результате взрывотермической обработки ударная вязкость литой стали 09Г2С возросла на 40%, исчезла текстура [24].

Взрывное нагружение так глубоко влияет на структуру и тонкое строение металлов, что вызывает в дальнейшем ускорение диффузионных процессов [21,116,164]. Получены данные, что динамическая фазовая и структурная перекристаллизация металлов при ударном и ударно-тепловом нагружении, очищает границы зерен от примесей и распределяет их в объеме. В связи с этим повышаются механические свойства материалов [49,65,109,119]. Структурные изменения, вносимые взрывом, влияют на

результаты последующих термических обработок [24,25,65,137]. Взрывной наклеп стали понижает температуры превращений [25], способствует получению мелкого зерна при рекристаллизации [24,137].

Таким образом, в силу ряда преимуществ и особенностей, перечисленных выше, перспективными являются методы взрывной и взрывотермической обработок стали. Сотрудниками Оренбургского политехнического института и ВПО «Оренбурггазпром» разработана технология изготовления стальных изделий (специальных трубных переходов) способом обжима трубчатых заготовок энергией взрыва [11,204]. Трубные переходы из стали 20 после взрывного упрочнения нормализовали с нагревом при температуре 920 °С. В результате такой обработки была получена мелкозернистая ферритокарбидная структура стали 20, что оказалось недостаточным для получения повышенной стойкости стали 20 к сероводородному растрескиванию [187]. Возникла необходимость получить оптимальную структуру металла с повышенной стойкостью в коррозионно-активных средах, т.е. разработать комплексную технологию взрывного упрочнения и термической обработки стальных изделий.

Основные результаты по разработке комплексной технологии субструктурного упрочнения стали отражены в работах [2,13,88,89,171,180,185,187,205,210-212,226,312]. Исследование проводили на стали 20 и 30ХМА. Перед обработкой взрывом сталь 20 нормализовали при температуре 920 °С, а сталь 30ХМА подвергали улучшению – закалке и высокому отпуску на сорбит. Измельчение зерна и фазовая перекристаллизация стали перед упрочнением взрывом имели целью затормозить двойникование под действием ударных волн и реализовать деформирование скольжением [65,159,331]. Известно [65,331], что взрывное нагружение, особенно плоской ударной волной, способствует протеканию деформации по механизму двойникования, что повышает хрупкость ОЦК металлов. Поэтому используя рекомендации [65], проводили термообработку стали для получения мелкозернистой структуры перед взрывным упрочнением,

а взрывное нагружение производили скользящей ударной волной. Упрочненные взрывом заготовки термообработывали по типу отпуска в интервале 300 °С – 680 °С с выдержкой 2 часа, и в интервале температур 780 °С – 920 °С с выдержкой 40 мин. Охлаждение во всех случаях проводили на воздухе.

В последующих разделах представлены результаты исследований влияния взрывотермической обработки, в частности, влияние температуры отпуска, на структуру и свойства стали.

6.4.1 Влияние взрывотермической обработки на микроструктуру и физико-механические свойства стали

Изменение механических свойств стали 20 в результате взрывной и термической обработки исследовалось в [210,318]. В таблице 6.7 и на рисунке 6.9 сопоставлены стандартные механические характеристики и микроструктуры стали 20 в результате взрывной и термической обработки. Из таблицы 6.7 видно, что сочетание взрывного упрочнения и последующей нормализации позволяет существенно улучшить механические свойства стали 20. Так предел текучести стали 20 возрос более чем на 30 % при увеличении пластичности и предела прочности.

После взрывотермической обработки практически исчезла чувствительность стали 20 к обратимой водородной хрупкости [305,318], и возросла долговечность (инкубационный период растрескивания) стали в сероводородных электролитах [187,318]. Поскольку при этом сопротивление отрыву наводороженных образцов возрастает на 25 – 40 %, то можно говорить о повышении водородостойкости сплавов, подвергнутых взрывному упрочнению [187,318].

Как видно из рисунка 6.9 взрывное упрочнение не изменяет микроструктуру, однако последующая нормализация заметно ее

измельчает: в два раза уменьшилась площадь зерна, балл возрос с 6 до 7 [187,318].

Таблица 6.7 – Изменение механических свойств стали 20 в результате взрывной и термической обработки [210,318]

Механические свойства стали 20	Состояние металла		
	Исходное (нормализация)	После упрочнения взрывом	Упрочнение взрывом с последующей нормализацией
σ_b , МПа	430	530	480
$\sigma_{0.2}$, МПа	270	430	370
δ , %	27	15	34
ψ , %	63	61	71
Балл зерна	6	6	7

Положительное влияние взрывотермической обработки на структуру стали 20 выявили структурно-механические испытания [305,318], результаты которых представлены на рисунке 6.10. Видно, что рельеф микропластической деформации после взрывотермической обработки более равномерен и наводороживание мало его изменяет (фото 5-6). В то же время исходная сталь 20 имеет грубый микрорельеф деформации, а наводороживание эффективно усиливает неоднородность деформации и способствует растрескиванию (фото 1-4). Представленные результаты свидетельствуют об эффективности взрывотермической обработки как способа снижения сероводородного растрескивания и водородной хрупкости стали.

Полученные результаты согласуются с исследованиями [169,260], в которых показана эффективность применения статического и взрывного наклепа с целью повышения водородостойкости сталей. При взрывном упрочнении металла возникает система «сидячих» дислокаций высокой

плотности и равномерного распределения. Дислокации служат центрами осаждения внедряемого водорода.

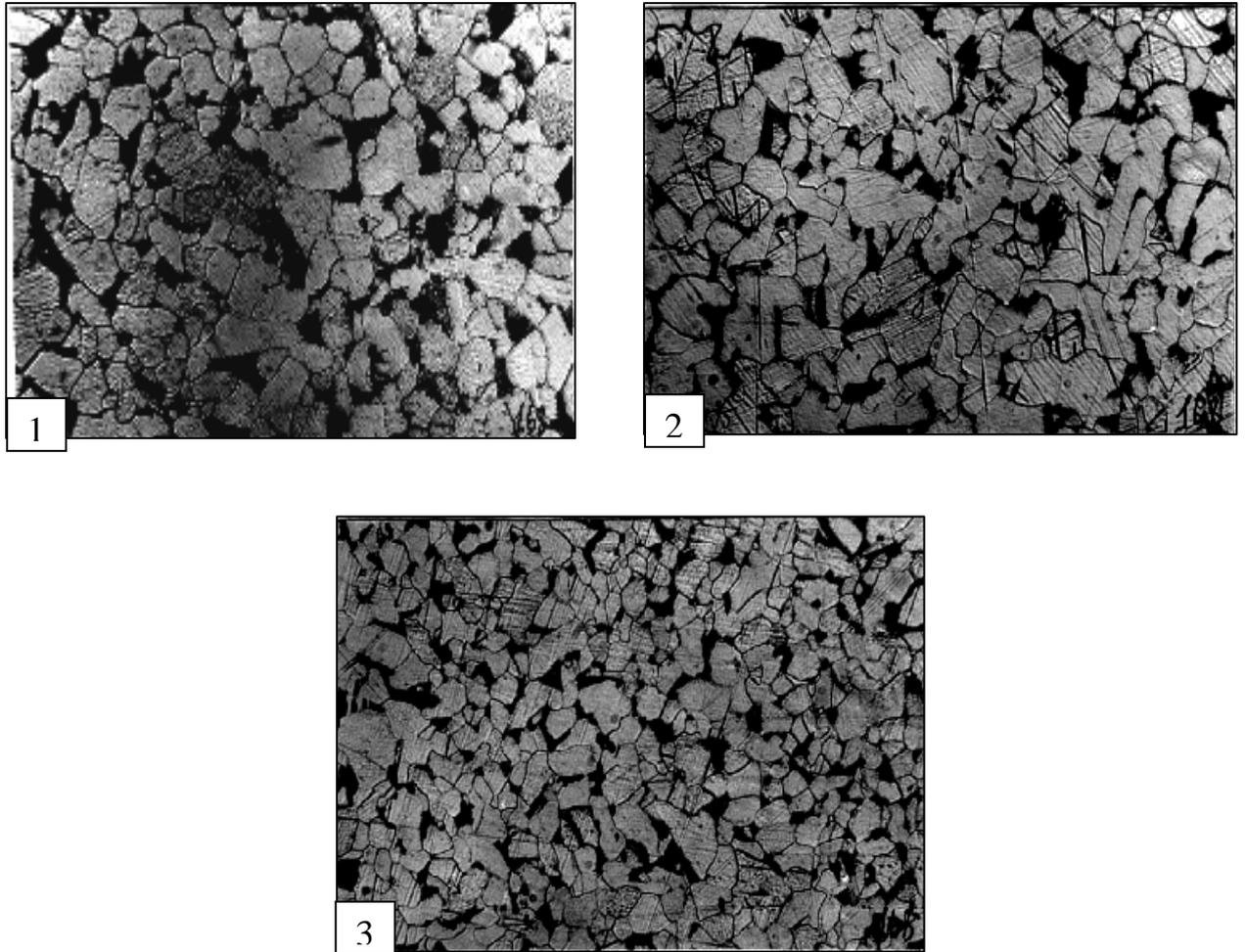


Рисунок 6.9 – Микроструктура стали 20 ($\times 200$): 1 – состояние поставки (нормализация), 2 – взрывное упрочнение, 3 – взрывное упрочнение и нормализация [187,318]

Сочетание этих факторов тормозит разупрочняющее действие протонов, поскольку снижена локализация деформации и уменьшается подвижность водорода в соответствии с данными о снижении коэффициента диффузии вследствие наклепа [232]. Взрывной наклеп изменяет тонкое (дислокационное) строение металла, т. е. влияет на субструктуру [164]. Как

известно [170], устойчивая полигональная сетка стабильных дислокаций увеличивает водородостойкость сталей.

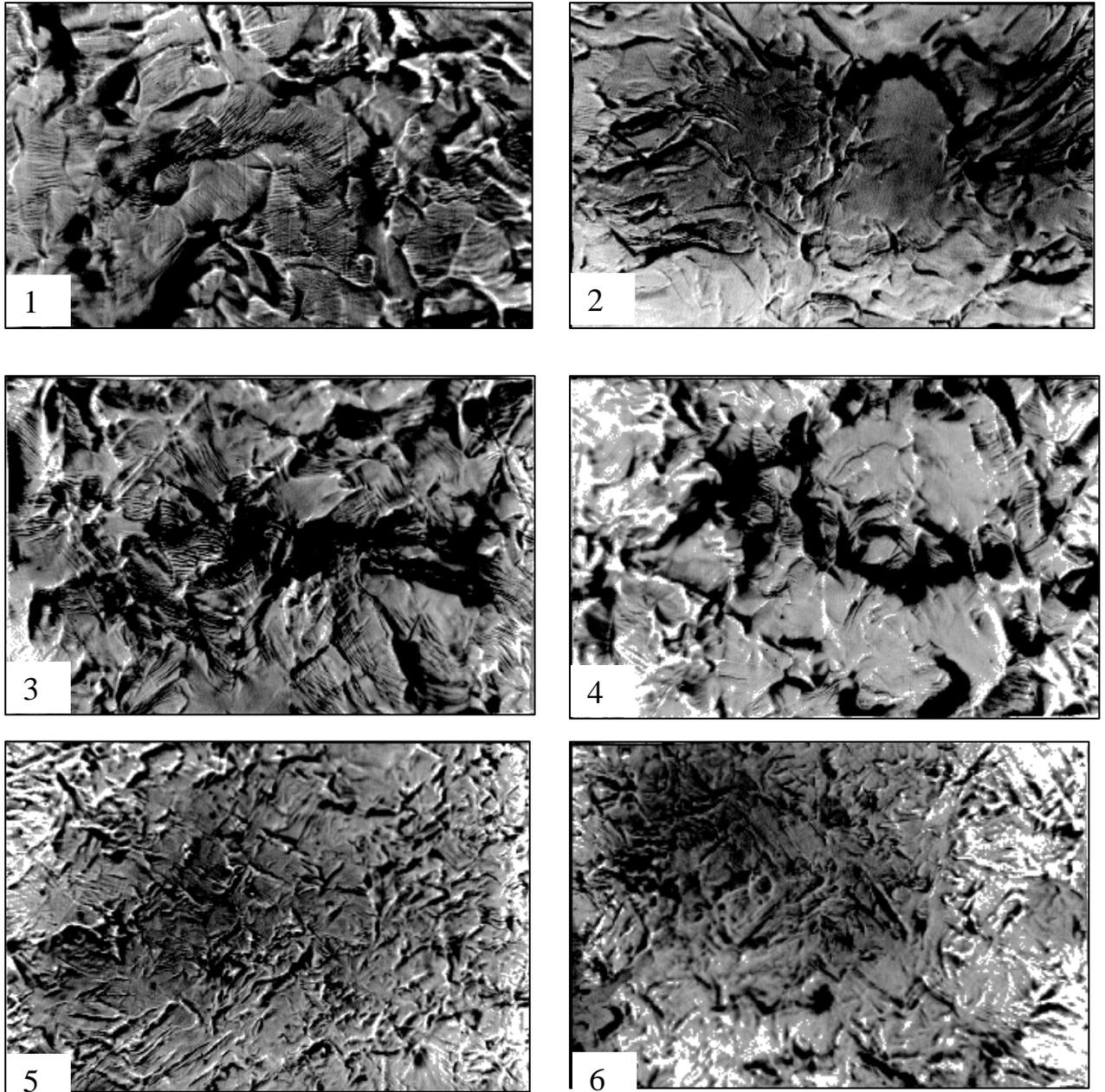


Рисунок 6.10 – Рельеф микропластической деформации стали 20 после различных видов обработки ($\times 200$): 1,2 – состояние поставки (нормализация); 3,4 – взрывное упрочнение; 5,6 – взрывотермическое упрочнение (ВЗТО); 1,3,5 – без наводороживания; 2,4,6 – наводороживание 2 час [305,318]

В работе [226] методом рентгеновской дифракции исследовалось влияние взрывотермической обработки на тонкую структуру. Анализ тонкой структуры проводили по рентгеновским линиям 110 и 220 α -железа. В таблице 6.8 представлены данные по тонкой структуре и микротвердости стали 20 и 30ХМА после взрывотермической обработки (ВЗТО).

Таблица 6.8 – Влияние обработки на характеристики тонкой структуры и микротвердость стали [226,318]

Обработка	Характеристика и марка стали						
	$\beta_{110}10^{-3}$ рад	$\beta_{220}10^{-3}$ рад	$\beta_{220}10^{-3}$ рад	$\frac{\beta_{110}}{\beta_{220}}$	$\frac{J_{110}}{J_{110}^0}$	$\frac{HV}{HV_0}$	$\frac{HV}{HV_0}$
	30ХМА	30ХМА	Сталь20	30ХМА	Сталь20	30ХМА	Сталь20
Нормализация или улучшение	0,76	11,83	8,17	0,06	1,00	1,0	1,0
Упрочнение взрывом	1,27	16,05	21,58	0,08	0,47	1,14	1,28
ВЗТО, отпуск: 350 °С	1,73	16,35	14,81	0,11	0,07	1,14	1,32
ВЗТО, отпуск: 500 °С	1,73	16,35	-	0,11	-	1,18	1,32
ВЗТО, отпуск: 620 °С	1,73	11,83	10,31	0,14	0,72	1,04	1,2
ВЗТО, отпуск: 680 °С	1,27	10,62	8,17	0,12	0,73	0,98	1,19
ВЗТО, отжиг: 780 °С	0,76	13,02	-	0,06	-	0,68	1,1
ВЗТО, отжиг: 850 °С	2,11	22,36	-	0,06	-	1,14	1,22

Сравнивали угловую зависимость физического уширения стали 20 и 30ХМА. Характерно, что сталь 20 после исследуемых режимов ВЗТО не

дала уширения линии 110. Для нее наблюдали уширение β_{220} и уменьшение интенсивности линии 110. Сталь 30ХМА во всех случаях имела отношение физической ширины двух линий, близкое к отношению тангенсов. При температуре отпуска 620 °С стали 30ХМА уширение β_{220} снизилось, а угловая зависимость уширения оказалась наиболее близкой к отношению тангенсов. Как известно [270,331], угловая зависимость уширения, близкая к отношению тангенсов, свидетельствует о равномерном распределении дислокаций и отсутствии блоков. Согласно [331], на ОЦК-металлах при взрывном деформировании затруднено образование блоков и ячеек вследствие малой подвижности винтовых компонент дислокаций.

Согласно [184,270], действие точечных дефектов и дислокационных петель сводится к изменению интенсивности, а скопления дислокаций вызывают уширение линий. Однако такие дефекты, как выделения фаз и дислокационные петли, с ростом концентрации проявляются больше по уширению линий [184].

Сталь 20 при обработке взрывом получила больший прирост уширения β_{220} и микротвердости, чем 30ХМА. С нагревом спад уширения β_{220} и микротвердости стали 20 проходит быстрее, чем у 30ХМА. Сталь 20 более склонна к разупрочнению в процессе возврата после ВЗТО, чем 30ХМА. Исходная мелкозернистая структура стали перед ВЗТО исключила двойникование, и взрывное деформирование проходило по типу скольжения, в соответствии с [65,331]. Таким образом, можно предположить, что в стали 20 после взрывного упрочнения основные дефекты представлены вакансиями и петлевыми дислокациями, а сталь 30ХМА имеет петли дислокаций и точечные карбидные выделения.

Поскольку в косо́й ударной волне, согласно [159], вероятна реализация атом-вакансионного состояния материала как особой аморфной фазы, релаксирующей испусканием вакансий и дислокаций высокой плотности, то можно предположить, что конечные структуры металла также имеют участки аморфной разупорядоченности фазы. Вероятно, аморфизация металла при

взрывной обработке приводит к эффектам отсутствия уширения и падению интенсивности рентгеновской дифракции для малых плоскостей отражения. Как отмечалось выше, угловая зависимость уширения для стали 20 равна нулю. Вопрос заключается в том, каким образом аморфное состояние металла, реализуемое в ударной волне, максимально зафиксировать в конечных структурах.

Из таблицы 6.8 видно, что отпускаемость стали 30ХМА задерживается вплоть до температуры отпуска 500 °С, что вероятно является следствием диссоциации карбидной фазы при ВЗТО. В работе [164] установлено, что обработка закаленной стали ударными волнами изменяет характер кристаллизации цементита, задерживает отпускаемость стали и способствует дисперсионному твердению. В рассматриваемом случае дисперсионное твердение, вероятно, является следствием растворения цементита после ударно-волновой обработки сорбита.

Судя по угловой зависимости уширения, близкой к отношению тангенсов, интервал температур 550 °С – 650 °С является областью формирования, и устойчивости ячеистой дислокационной структуры стали [75]. Значительный рост уширения β_{220} при нагреве стали 30ХМА до температуры 850 °С и выше свидетельствует об интенсивном фазовом наклепе и грубых выделениях карбидов.

Таким образом, на основании экспериментальных данных рентгеноструктурного анализа, можно предположить, что в стали 20 после взрывного упрочнения основные дефекты представлены вакансиями и петлевыми дислокациями, а сталь 30ХМА имеет петли дислокаций и точечные карбидные выделения. Дисперсионное твердение вплоть до температуры отпуска 500 °С, является следствием растворения цементита после ударно-волновой обработки сорбита, а интервал температур от 550 °С до 650 °С является областью формирования и устойчивости ячеистой дислокационной структуры стали.

Известно, что критериями коррозионно-механической стойкости стали являются приведенная долговечность $lg\tau_n$ и критическая деформация растрескивания ε_K [194], которые могут быть определены испытаниями образцов на долговечность и ползучесть по методике [233]. Образцы, находящиеся в ячейке с агрессивной сероводородсодержащей средой, подвергали постоянной растягивающей нагрузке. Фиксировали время до разрыва образцов и строили кривые долговечности в координатах номинальное (среднее по сечению) напряжение – логарифм времени растрескивания (в секундах). Типичная кривая долговечности приведена на рисунке 6.11.

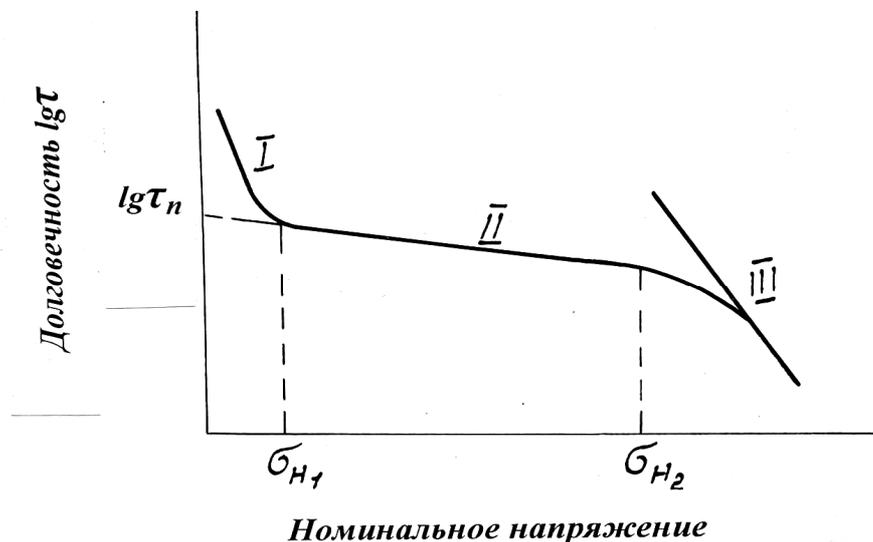


Рисунок 6.11 – Типичная схема зависимости долговечности стали в сероводородсодержащей среде от уровня приложенных напряжений [233]

Как видно на кривой долговечности выделяются три прямолинейных участка: I – разрушение происходит по механизму анодного растворения и необратимой водородной хрупкости (образование блистеров и их раскрытие); II – разрушение по механизму обратимой водородной хрупкости; III – разрушение происходит под действием высоких приложенных напряжений при испытании на воздухе.

Приведенная долговечность $\lg \tau_n$ находится экстраполяцией участка II кривой долговечности на нулевое напряжение. По критерию $\lg \tau_n$ коррозионно-механической стойкости может быть рассчитана энергия активации разрушения [194]. Критическую деформацию растрескивания ε_K (значение деформации в момент разрыва образца) определяли по кривой ползучести, построенной в координатах относительная деформация ε – время t .

На рисунках 6.12 и 6.13 представлены графики зависимостей коррозионно-механических и физических свойств стали 20 и 30ХМА (приведенной долговечность $\lg \tau_n$, критической деформация растрескивания ε_K , микротвердости H_μ , физического уширения β_{220}) после взрывного упрочнения от температуры нагрева [2,318].

Видно, что повышение стойкости стали против растрескивания в коррозионной среде происходит после нагрева в интервале температур от 600 °С до 650 °С. Взрывное упрочнение скользящей ударной волной создает необходимую плотность дислокаций, способных при последующем дорекристаллизационном нагреве сформировать упорядоченную субструктуру.

В следующем разделе 6.4.2 представлены результаты исследований эволюции субструктуры и карбидной фазы при взрывотермическом упрочнении, в частности, влияние температуры отпуска на субструктуру и карбидную фазу.

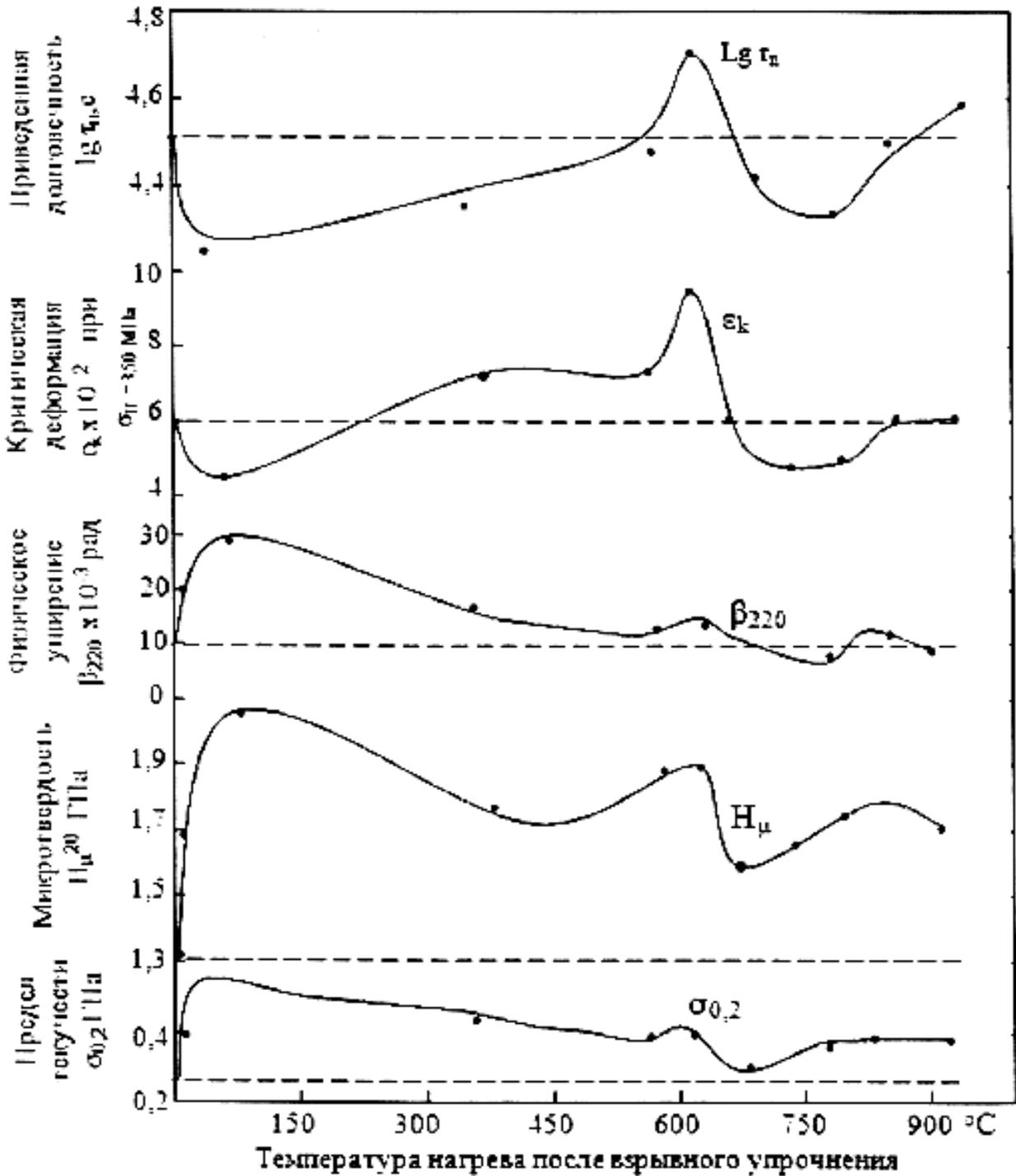


Рисунок 6.12 – Влияние температуры отпуска на коррозионно-механические и физические свойства стали 20, упрочненной взрывом в оптимальном режиме: пунктиром отмечен исходный уровень свойств перед взрывным упрочнением [2,318]

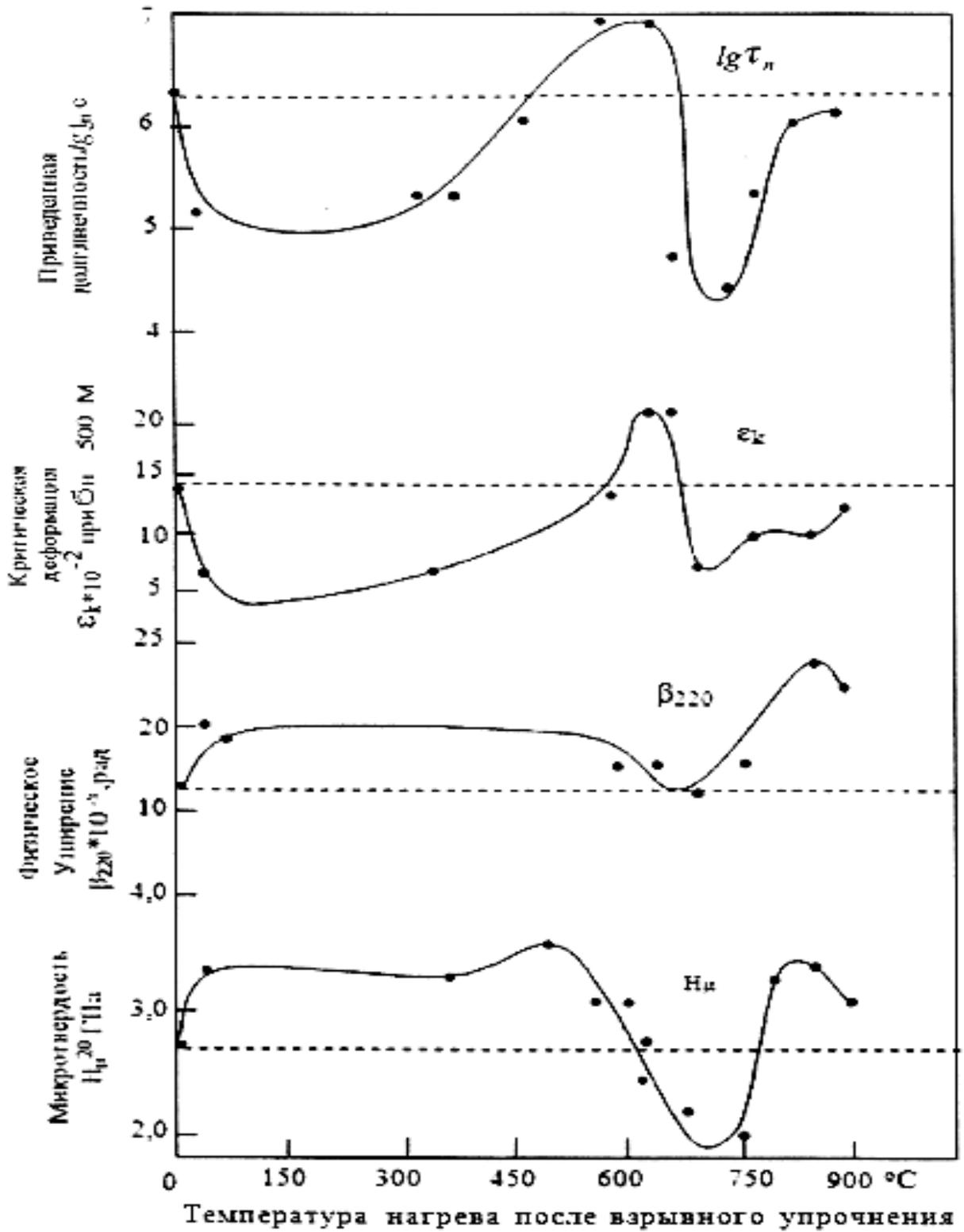


Рисунок 6.13 – Влияние температуры отпуска на коррозионно-механические и физические свойства стали 30ХМА после взрывного упрочнения: пунктиром отмечен исходный уровень свойств перед взрывным упрочнением [2,318]

6.4.2 Эволюция субструктуры и карбидной фазы при взрывотермическом упрочнении

В работах [210,318] изучали влияние взрывотермической обработки (ВЗТО) на микрораспределение углерода в стали 20. Перераспределение углерода изучали методами рентгеновского микролокального анализа на микроанализаторе «Сameбах» MBX-100. Влияние ВЗТО на интенсивность и закон распределения углерода в стали 20 представлено на рисунке 6.14. Видно, что взрывотермическая обработка существенно влияет на характер микрораспределения углерода: уменьшается число пиков с высоким уровнем интенсивности излучения, возрастает интенсивность фона, усиливается однородность распределения углерода в перлитной и ферритной фазах.

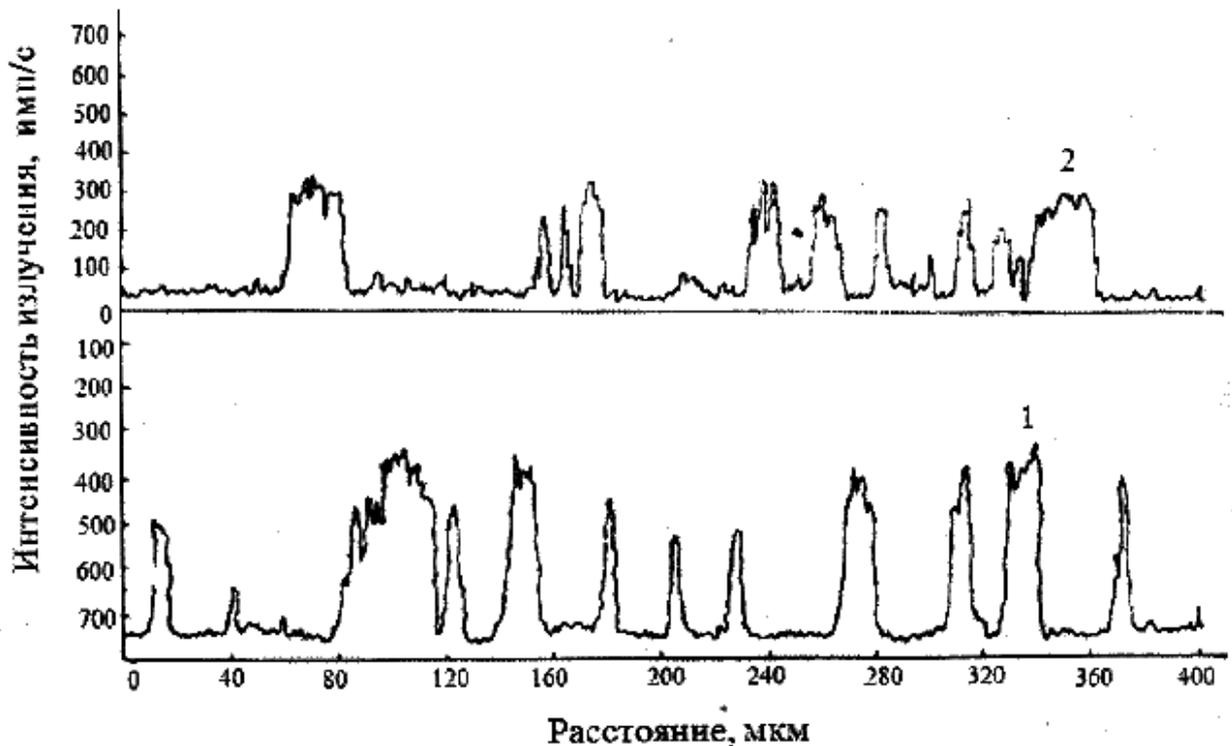


Рисунок 6.14 – Влияние взрывотермической обработки на интенсивность и закон распределения углерода в стали 20: 1 – исходное состояние; 2 – после взрывного упрочнения [210,318]

Последующий нагрев способствует дальнейшей диссоциации цементита (рисунок 6.15). Видно, что ВЗТО вызывает диссоциацию перлита и перераспределение углерода. Средняя толщина цементитных пластин уменьшалась с 0,21 до 0,13 мкм, а длина с 5 до 3,5 мкм.

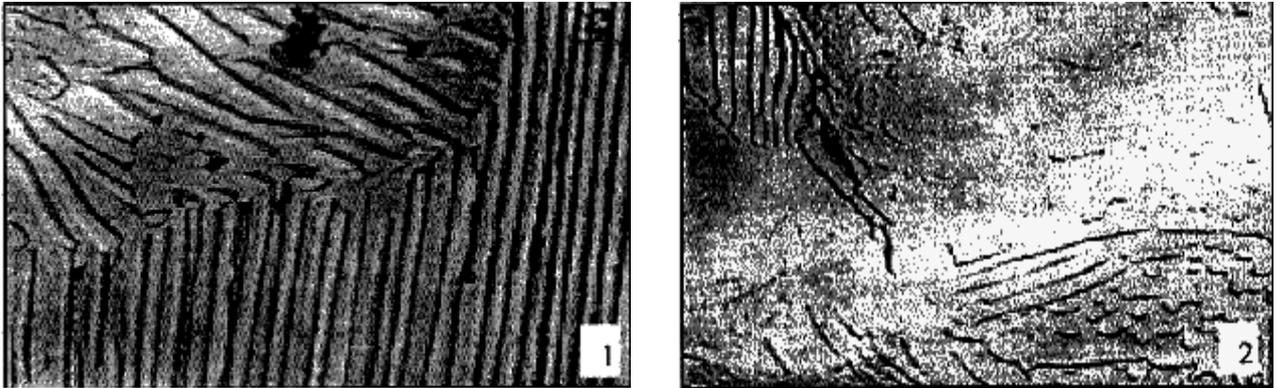


Рисунок 6.15 – Электронные структуры перлита стали 20 ($\times 8000$): 1 – исходная структура; 2 – диссоциация перлита и перераспределение углерода после взрывного упрочнения и отпуска при 350 °С [210,318]

При циклировании ВЗТО эффект диспергирования перлитной фазы возрастает [210]. Дробление перлита при циклировании ВЗТО нельзя объяснить известным [146] эффектом сфероидизации перлита при циклическом (или маятниковом) отжиге с нагревом в межкритическом интервале температур. Структурные несовершенства, создаваемые взрывом, способствуют при нагревах диссоциации цементита, так как энергия взаимодействия углерода с дислокациями ($\sim 0,5$ эВ) сравнима со свободной энергией образования цементита ($\sim 0,7$ эВ) [140]. Таким образом, влияние циклирования ВЗТО на распределение углерода, видимо, обусловлено накоплением термоустойчивых взрывных дефектов структуры. К таким дефектам можно отнести двойники и сидячие дислокации.

Известно, что хрупкое разрушение и водородная хрупкость сталей – результат сегрегации водорода в граничном слое [10,126]. В этой связи полученные данные о перераспределении углерода в стали и гомогенизации структуры методом ВЗТО объясняют снижение склонности к хрупкому

разрушению, установленное в работе [187]. Увеличение электрохимической однородности металла наблюдали после высокотемпературного отжига недеформированной стали [349]. Предварительный наклеп усиливает этот эффект.

Полученные результаты влияния ВЗТО имеют термодинамическое объяснение [140,266]. Увеличение плотности дислокаций уменьшает активность примесей, увеличивает «емкость» раствора в результате осаждения примесей на дислокациях без выделения фаз. Сочетание равномерности, высокой плотности и термостойкости дислокационной сетки, возникающей в стали при взрывном нагружении, позволяет при нагреве равномерно перераспределить на дислокациях примеси и склонные к сегрегации легирующие элементы, очистить границы зерен. При последующем охлаждении цементит выделяется на дислокациях. Увеличение после ВЗТО излучения углерода в виде фона ферритной матрицы можно трактовать как появление кластерных предвыделений углерода на дислокациях феррита.

Таким образом, установлено, что взрывотермическая обработка стали 20 вызывает гомогенное перераспределение углерода в феррите и перлите и диспергирование перлита. Циклирование ВЗТО усиливает гомогенизацию структуры [2,318].

Карбидная фаза стали 30ХМА в процессе ВЗТО также претерпевает существенные изменения [318]. На рисунке 6.16 (фото 1 – 22) представлены структуры стали перед упрочнением взрывом (1, 2) и превращения карбидной фазы при взрывном упрочнении (3), упрочнении ВЗТО с различными температурами отпуска (4 – 22). На фото 1, 2 представлена микроструктура стали 30ХМА после нормализации (пластинчатый перлит + феррит) и улучшения (сорбит) соответственно.

При взрывном нагружении (3, 4) в сорбитной структуре происходит интенсивное растворение зернистого цементита. Зерна цементита приобретают форму дисперсных тонких пластин, ориентированных

параллельно друг другу в направлении прохождения ударной волны. В матрице появляется фон из точечных выделений второй фазы.

Диссоциация карбидов прогрессирует при последующем отпуске при 350 °С (5, 6) и достигает наибольшего развития при 500 °С (7, 8).

После отпуска при 500 °С микроструктура стали 30ХМА представляет практически однородную ферритную матрицу с темным фоном точечных карбидных выделений. При температуре отпуска 550 °С наблюдается перераспределение и коагуляция цементита (9, 10).

С повышением температуры отпуска до 600 °С наблюдается перераспределение карбидов по границам субструктуры, появление «вееров» выделений карбидов; карбиды мельче и равномерней распределены, чем после улучшения (11-15). При температуре отпуска 620 °С (16) и 650 °С (17, 18) наблюдается максимальная равномерность распределения дисперсных выделений карбидов по ячеистой субструктуре.

На фото 19, 20 и 21, 22 представлена структуры при ВЗТО с отпуском 780 °С и 850 °С соответственно. Наблюдаются крупные зерна феррита и грубые перлитные колонии – результат рекристаллизации (19, 20) и структура перлита типа Видманштета (21, 22) в результате перекристаллизации. Из всего перечисленного следует, наиболее предпочтительным является интервал температур отпуска от 550 °С до 650 °С, в котором происходит равномерное перераспределение растворенного углерода и его выделение по дефектам субструктуры в виде весьма мелкого зернистого цементита. К таким же выводам мы пришли в разделе 7.2 при рассмотрении результатов рентгеноструктурного анализа.

Таким образом, можно выделить три особенности эволюции карбидной фазы при ВЗТО: ориентированное в направлении прохождения ударной волны растворение и образование фона из точечных выделений, почти полная диссоциация при нагревах до 500 °С и равномерное дисперсное перераспределение и выделение по элементам субструктуры в интервале температур 550 °С – 650 °С.

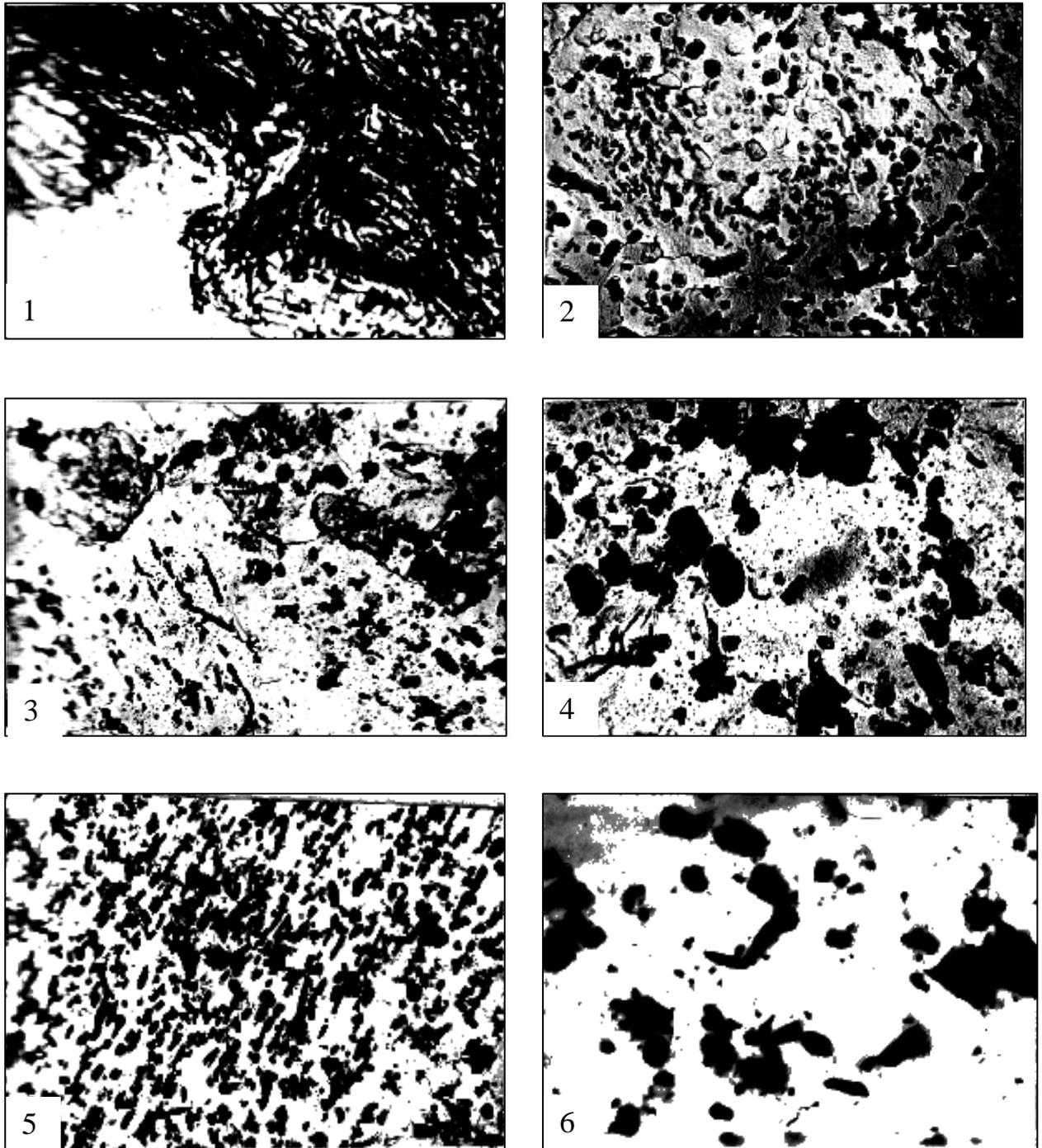
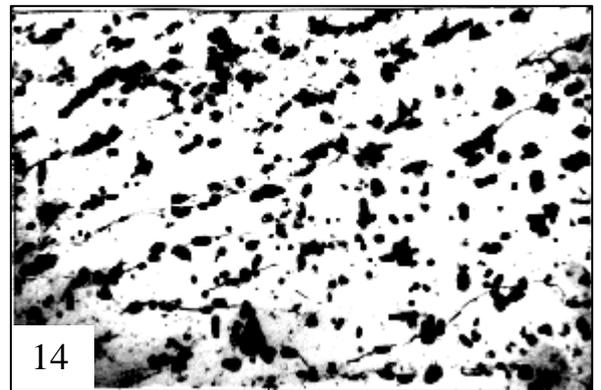
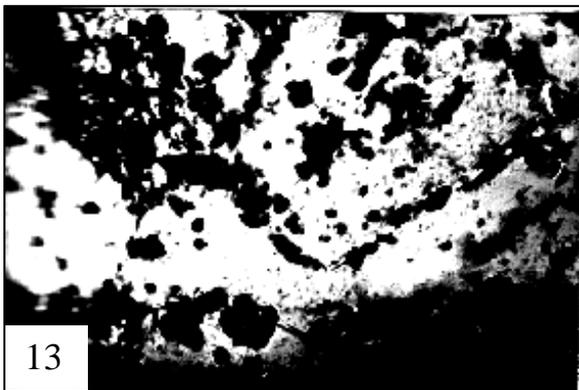
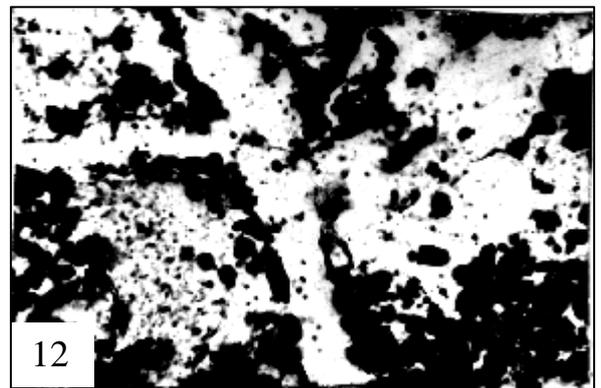
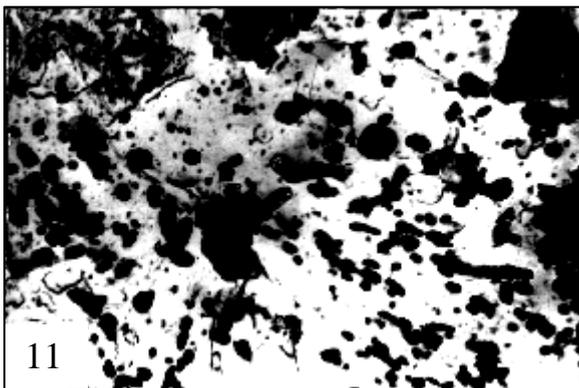
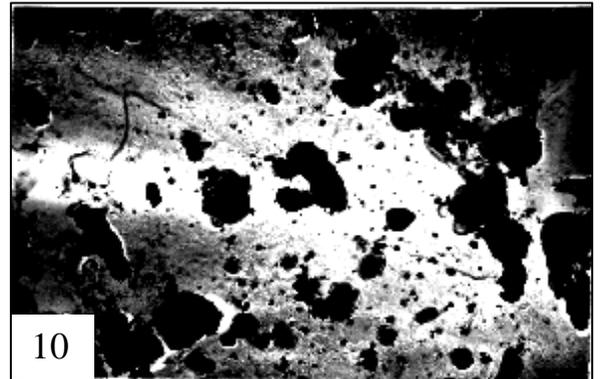
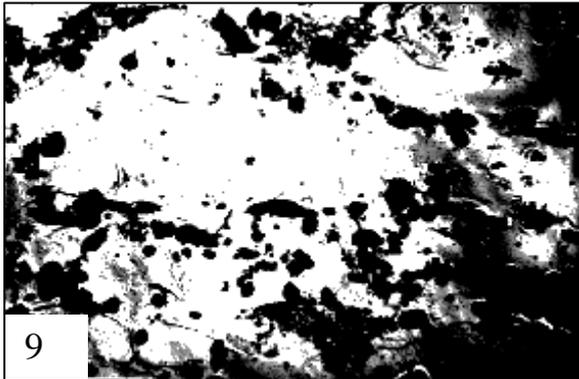
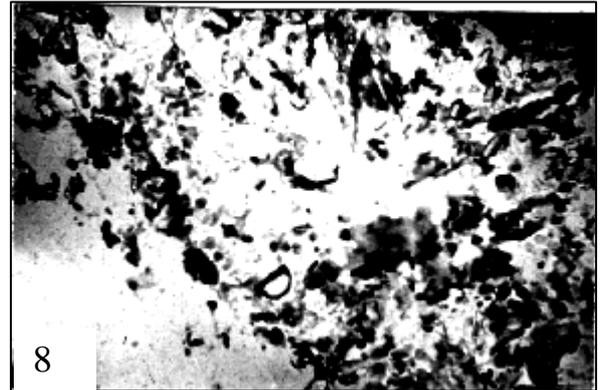
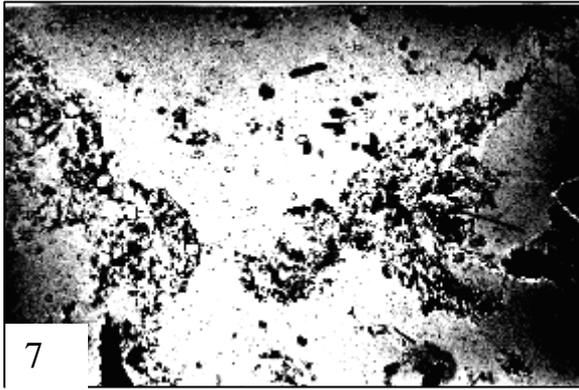
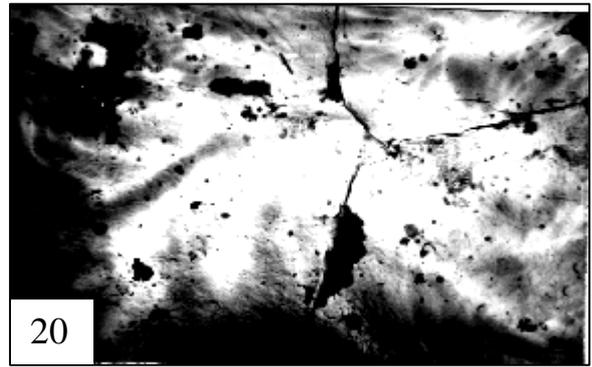
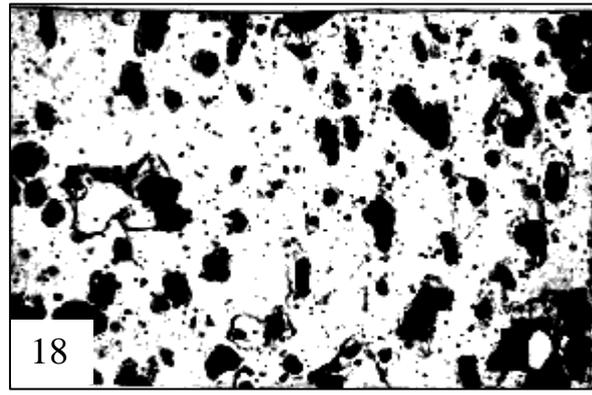
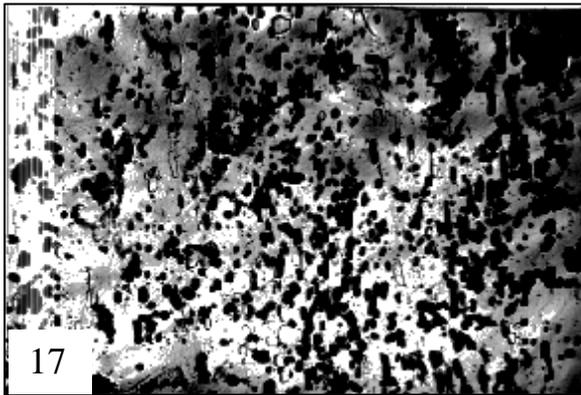
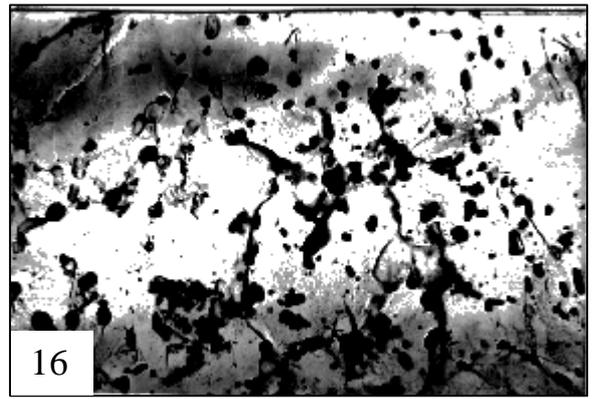
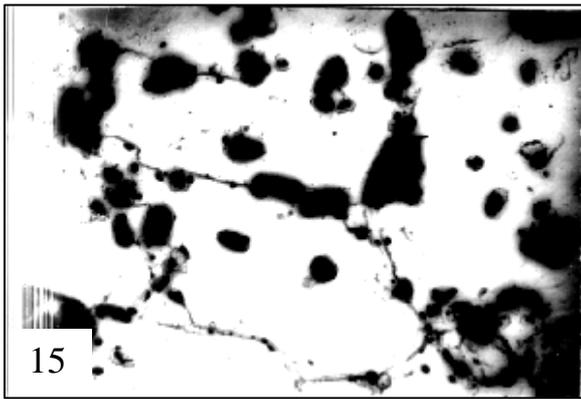


Рисунок 6.16 – Эволюция карбидной фазы стали 30ХМА при взрывотермической обработке: 1 ($\times 10000$) – нормализация; 2 ($\times 5000$) – улучшение; 3 ($\times 5000$), 4 ($\times 18000$) – взрывное упрочнение; 5 ($\times 5000$), 6 ($\times 18000$) – ВЗТО с отпуском $350\text{ }^{\circ}\text{C}$; продолжение на странице 280,281



7 ($\times 5000$), 8 ($\times 18000$) – ВЗТО и нагрев 500 °С; 9 ($\times 5000$), 10 ($\times 18000$) – ВЗТО и нагрев 550 °С; 11,12 ($\times 5000$), 13,14 ($\times 10000$) – ВЗТО и нагрев 600 °С



15 ($\times 18000$) – ВЗТО и нагрев $600\text{ }^{\circ}\text{C}$; 16 ($\times 5000$) – ВЗТО и нагрев $620\text{ }^{\circ}\text{C}$; 17 ($\times 5000$), 18 ($\times 18000$) – ВЗТО и нагрев $650\text{ }^{\circ}\text{C}$; 19, 20 ($\times 5000$) – ВЗТО и нагрев $780\text{ }^{\circ}\text{C}$; 21, 22 ($\times 5000$) – ВЗТО и нагрев $850\text{ }^{\circ}\text{C}$ [318]

Углерод диссоциированных карбидов может оседать в микронесплошностях в виде графита [40]. Как показано выше, зернистый цементит диссоциирует под воздействием ударных волн. Механизм диссоциации связан с большим градиентом напряжений в ударной волне и ускоренным переносом углерода и легирующих элементов на дефекты – вакансии и дислокации [116]. Кроме распада происходят повороты и перенос включений карбидной фазы в направлении ударной волны (рисунок 6.16, фото 3). Повышенная неустойчивость карбидов, обработанных взрывом, подтверждается диссоциацией цементита при последующих нагревах. Как показано в предыдущем разделе, при нагревах обработанного взрывом металла происходит генерация новых источников дислокации и точечных дефектов, что способствует растворению карбидной фазы вплоть до 500 °С.

Интервал температур 550 °С – 650 °С – это область формирования и устойчивости ячеистой дислокационной структуры стали. На рисунке 6.17 приведены фотографии дислокационной структуры стали 20, подвергнутой ВЗТО. В исходном состоянии наблюдали отдельные дислокации. После взрывного упрочнения микроструктура зерен практически не изменилась, однако сформировалась своеобразная субструктура, представленная в виде дислокационных трубок различной конфигурации на общем фоне дефектов большой плотности (рисунок 6.17 *а, б*) [226].

Высокая плотность дефектов не позволяет выявить отдельные дислокации при увеличении 20000. Возникла типично вихревая структура, обусловленная поворотом дислокационных трубок. Характерно, что вихри дислокационных трубок соединяют отдельные источники, образуя веера, которые напоминают силовые линии электрических зарядов и диполей. В соответствии с [162], в общем случае пластическая деформация без нарушения сплошности материала предполагает суперпозицию трансляций и поворотов. Взрывное нагружение кривой ударной волной привело к образованию типично

вихревой субструктуры с веерообразным характером распределения трубок дислокаций.

Известно [86], что веерообразные субструктуры дислокаций обладают наибольшей термической устойчивостью. Действительно, феррит стали 20 после ВЗТО вплоть до рекристаллизации имеет 20 %-ный прирост микротвердости, а сталь 30ХМА не разупрочняется вплоть до 500 °С (таблица 6.8).

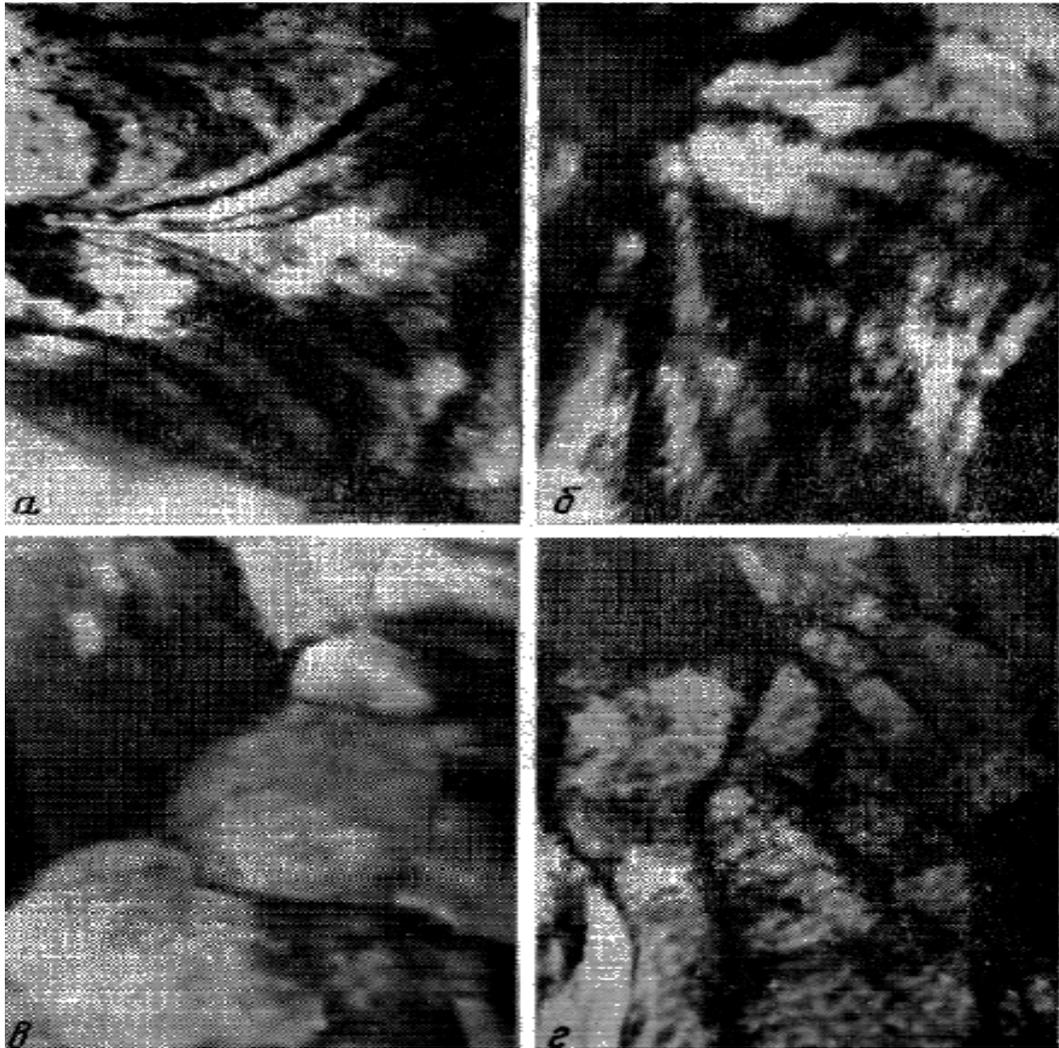


Рисунок 6.17 – Влияние ВЗТО на изменение дислокационной структуры стали 20 ($\times 20000$): *a, б* – взрывное упрочнение; *в, з* – ВЗТО с отпуском 620 °С [226,318]

Наблюдаемые точечные источники вихрей и вееров деформации позволяют полагать, что при взрывном нагружении кроме дислокаций (носителей трансляций) возникают дисклинации (носители ротаций). Дисклинации могут быть источниками и стоками дислокаций [162] и именно в условиях больших упрочнений вероятно появление дисклинации [145].

Характерная субструктура возникает при ВЗТО с отпуском в интервале температур 600 °С – 650 °С (рисунок 6.17 *в, г*). Она отличается от ячеистой субструктуры ОЦК-металлов, получаемой при квазистатической деформации, для которой характерна полная фрагментация и малое количество дислокаций внутри ячеек [266]. Она также отличается от так называемой неполностью фрагментированной субструктуры, получаемой многократной механотермической обработкой, у которой ячейки мелкие, размером ~ 0,2 мкм, а стенки ячеек во многих случаях сохраняются незамкнутыми [58].

В случае ВЗТО возникает двухступенчатая упорядоченная субструктура: мелкие ячейки размером 0,8-1 мкм состоят из сверхмелкой (0,1 мкм) устойчивой сетки дислокаций правильной сотообразной конфигурации (рисунок 6.17). Учитывая высокую температуру отпуска (600 °С – 650 °С), при которой формируется при ВЗТО двухступенчатая субструктура, можно предположить, что сверхмелкая сетка внутри ячеек представляет собой полигональную структуру, поскольку она наблюдается не на всех ячейках, т. е. имеет ориентационную зависимость. Как известно [58], полигональные границы представляют собой копланарную систему, а стенки дислокационных ячеек являются объемной сеткой переплетенных дислокаций. Следовательно, ВЗТО стали с отпуском 600 – 650 °С объединяет два механизма субструктурного упрочнения: ячеистую фрагментацию в результате перестройки вихреподобных дислокационных трубок и полигонизацию дислокаций внутри ячеек [226,318].

6.4.3 Влияние взрывотермической обработки на коррозионную стойкость стали

В работах [2,185,214,302] исследовали кинетику электрохимических процессов, физико-химические свойства поверхности, водородостойкость и устойчивость против общей и питтинговой коррозии стали с ячеисто-полигональной субструктурой. Результаты измерения показателей электрохимической коррозии стали сведены в таблицу 6.9 [2,185].

Ранее [216] было установлено, что сталь с ячеисто-полигональной субструктурой в два раза меньше абсорбирует водород при электрохимическом насыщении в сероводородсодержащем растворе. Из таблицы 6.9 видно, что сталь 20 после ВЗТО имеет меньший ток обмена [2].

Таблица 6.9 – Влияние взрывотермической обработки на показатели электрохимической коррозии стали [185]

Материал	Структура	Среда	Стационарный потенциал $\varphi_{ст}$, В	Ток обмена или ток коррозии $J_0 \cdot 10^{-4}$, А/см ²	Отрицательный показатель изменения массы K_m^- , г/м ² ·ч	Показатель глубины коррозии K_n , мм/год	Балл коррозии
Сталь 20	исходная	1	0,44	1,0	1,04	1,16	8
	ВЗТО		0,44	0,83	0,86	0,96	7
	исходная	2	0,61	1,07	1,12	1,24	8
	ВЗТО		0,59	0,78	0,83	0,92	7
	исходная	3	0,58	22,9	23,9	26,5	10
	ВЗТО		0,53	12,6	13,1	14,6	10

Примечание: В качестве агрессивной среды использовали следующие электролиты: 1 – 2-Н раствор серной кислоты pH 0,8; 2 – испытательная среда NACE: водный раствор 3,2 г/л сероводорода, 0,5 % уксусной кислоты, 5 % NaCl, pH 2,8; 3 – насыщенный водный раствор сероводорода с добавлением 5% соляной кислоты до pH 0,6.

Улучшаются все показатели электрохимической коррозии вне зависимости от номера агрессивной среды. Полученные результаты

подтвердились при изучении общей коррозии гравиметрическим методом – рисунок 6.18 [185,318].

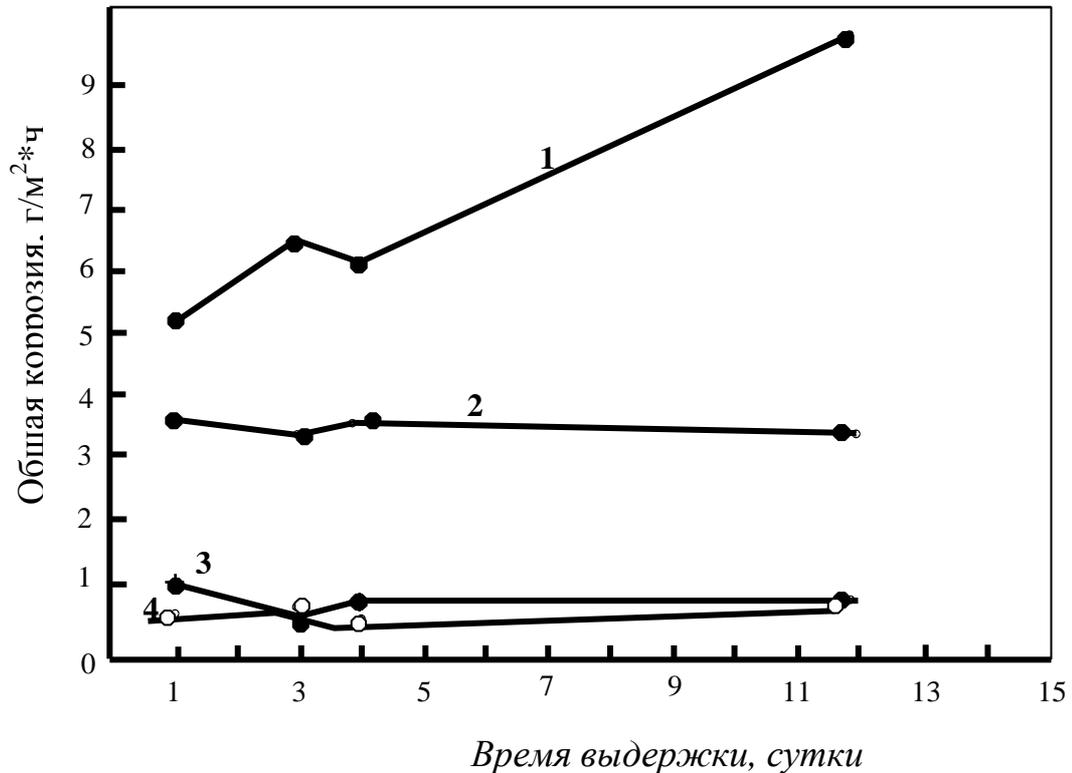


Рисунок 6.18 – Кинетика общей коррозии стали 20 в сероводородсодержащих растворах № 3 (1,2) и № 2 (3,4). Сталь нормализованная (1,3) и после ВЗТО (2,4) [185,318]

Сопротивление стали 20 внутреннему водородному растрескиванию и образованию поверхностных вспучиваний (водородный блистеринг) оценивали по методике NACE [372] (таблица 6.10). Видно, что сталь с ячеисто-полигональной субструктурой, полученной в результате ВЗТО, почти в два раза повышает стойкость против блистеринга, а склонность к водородному растрескиванию понижается в три раза.

Известно, что каталитический эффект влияния сероводорода на процесс наводороживания зависит от состояния поверхности стали. В работах [2,185] показано, что субструктурное упрочнение стали 20 подавляет активные поверхностные центры, на которых проявляется действие

сероводорода, адсорбционная способность поверхности стали снижается, емкость ДЭС уменьшается.

Таблица 6.10 – Влияние ВЗТО на стойкость стали 20 против водородных блистеров и внутреннего водородного растрескивания [2,185,318]

Тип образцов	% вспученной поверхности	Критерий длины трещины, %	Критерий глубины трещины, %	Критерий чувствительности к трещинам, %
Состояние поставки	11	5,9	7,2	3,1
После ВЗТО	6	3,3	4,2	1,0

Полученные результаты подтверждаются результатами исследования хемомеханического эффекта (выхода дислокаций на поверхность) [2,185], которые показали, что приращение плотности приповерхностных дислокаций после часового электрохимического воздействия агрессивной среды на структуру нормализованной стали составило 40 %, а на упорядоченную субструктуру – 30 %.

Таким образом, подводя итоги к разделу 6.4.3, можно заключить, что все показатели электрохимической коррозии стали с ячеисто-полигональной субструктурой после ВЗТО улучшаются вне зависимости от состава агрессивной среды. Почти в два раза повышается стойкость стали против блистеринга, а склонность к водородному растрескиванию стали понижается в три раза. Субструктурное упрочнение тормозит протекание анодного и катодного процессов, подавляет активные поверхностные центры, на которых проявляется действие сероводорода. В результате адсорбционная способность поверхности стали снижается, емкость ДЭС уменьшается, уменьшается влияние механохимического и хемомеханического эффектов, возрастает коррозионная стойкость стали.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Представленный в настоящем исследовании экспериментальный и аналитический материал является оригинальным. Впервые гиперподвижность водорода при нестационарной диффузии в металле использована для выявления склонности материала к деформации и разрушению, что является новым подходом к изучению систем металл-водород, и позволило выяснить физическую природу ВХ стали. Обнаружено, что при ВХ нарушается принцип аддитивности и проявляется синергизм влияния локальных свойств матрицы и фугитивности водорода. Термодинамический анализ неравновесной системы металл-водород и обобщение экспериментальных результатов позволили сформулировать синергетический закон водородной повреждаемости. Физический анализ закона с позиций современных теорий физики деформации и разрушения твердых тел: дилатонно-фрустронной модели прочности, теории кооперативных эффектов при сильных возмущениях и структурной дислокационной теории микроскола показал правомерность этих подходов. Исследованы синергетические эффекты, наблюдаемые в неравновесных системах металл-водород, а также возможности практического применения закона. По материалам собственных исследований предложены некоторые нетрадиционные, но эффективные методологические подходы и методики и их применение для решения поставленных открытых вопросов ВХ стали.

В результате выполненных исследований впервые установлены неизвестные ранее закономерности и получены оригинальные научные результаты, которые объединяют микро-, мезо- и макроскопическое описание явления ВХ стали и развивают новую синергетическую концепцию локальной повреждаемости металлических структур, диффузионно-активированных водородом. В результате выстраивается единая синергетическая картина, которая описывает многостадийность (каждая стадия процесса имеет свой ведущий механизм), многомасштабность

(одновременное протекание процесса на разных структурных уровнях: микро-, мезо- и макроуровне), стохастичность (процесс, за счет усиления флуктуаций, определяющий дальнейший путь развития) и фрактальность (самоподобие процесса на разных структурных уровнях деформации) процессов деформации и разрушения металлов и сплавов, активируемых водородом.

Основные выводы по работе

1. Экспериментально установлено, что трёхстадийная кинетика развития повреждаемости стали при наводороживании (обратимое разупрочнение, незначительное восстановление прочности, необратимое разупрочнение) контролируется энергетическим состоянием водорода в стали и обусловлена диффузионно-подвижным, связанным дефектами структуры и молекулярным водородом соответственно. Физическая природа процессов деформации и разрушения наводороженной стали на каждой из стадий ВХ различна. Установлено влияние структурного фактора на обратимую ВХ.

2. Термодинамический анализ локальной повреждаемости неравновесной системы металл-водород с использованием модели решетчатого газа и результаты экспериментального исследования позволили сформулировать феноменологический закон водородной повреждаемости: понижение сопротивления стали отрыву (микросколу) $\Delta S/S$ отнесенное к функции концентрации (активности) $\Gamma(c)$ водорода в металле, определяет структурно-чувствительную характеристику ω материала – параметр его водородной повреждаемости. Дано термодинамическое определение параметра ω как работы микродеформации и разрушения материала в локальной области активации процесса (работы образования субмикротрещины). Получено экспериментальное подтверждение синергетического закона и параметра ω .

3. Условие предельного равновесия наводороженного металла достигается при $\Delta S/S \rightarrow 1$, что означает разрыв (декогезию) металла водородом, при этом из уравнения закона следует, что критическая концентрация C^* и критическая активность a^* водорода являются термодинамическим эквивалентом структурного параметра водородостойкости $W = \omega^{-1}$. Критическая концентрация C^* и критическая активность a^* водорода могут быть рассчитаны через параметр ω по уравнениям для обратимой и необратимой ВХ соответственно.

4. При ВХ высокопрочной стали наиболее вероятно реализуется дилатонно-фрустронная модель разрушения, согласно которой повреждаемость ω количественно зависит от двух величин: а) термодинамической константы Грюнайзена, ответственной за ангармонизм межатомных сил, что предопределяет ведущую роль при ВХ поверхности и границ; б) соотношения свойств пластичности и хрупкой прочности, характеризующее склонность к локализации деформации и способность к диссипативным процессам переноса. Пластичные стали разрушаются в соответствии со структурной моделью микроскола, согласно которой ω зависит от размера зерна d (структурный фактор) и локализации пластической деформации, определяемой активационным объемом $V_{акт}$. Полученные уравнения прочности согласно и структурной и кинетической модели подтвердили уравнение синергетического закона водородной повреждаемости.

5. Установлено, что работа локального разрушения (образования субмикротрещин) равна работе микродеформации, т. к. результаты расчета параметра ω , выполненные по кинетической теории разрушения и по структурной модели микроскола, численно совпадают. На микроуровне ведущими могут быть как процессы разрушения, так и деформации – ситуация определяется работой микропроцесса, величину которой оценивает параметр водородостойкости ω^{-1} , который показывает, во сколько раз работа микродеформации и разрушения превышает

характерную энергию тепловых колебаний атомов. Переход от одного процесса к другому означает изменение на порядок масштаба событий и их параметров (активационных объемов и напряжений).

6. Параметр ω стали определяется работой распада критического дилатона, которая зависит от двух факторов – структурного размера d и числа связей n , свободно пробегаемых фононами, т. е. зависит от критической деформации дилатона, обусловленной микронеоднородностями материала. Получены соотношения, которые количественно выражают длину свободного пробега фононов Λ через характеристику d реальной микроструктуры и позволяют по параметру ω изучать влияние структурных неоднородностей, примесей и других несовершенств на длину свободного пробега фононов.

7. Установлена возможность энергетической параметризации микроструктур на микроуровне, что является новым результатом, и исследования в этом направлении видятся перспективными. Закон и параметр водородной повреждаемости ω позволили обнаружить фрактальную связь энергий микроразрыва структур стали, диффузионно-активированной водородом, с функцией самоподобия уровней $\Delta^{1/m}$: стали различных марок и структурных состояний распределены по дискретным значениям энергий активации микродеформации и разрушения.

8. Методом рентгеновской дифракции установлено, что перенос водорода в ОЦК-решетке – процесс анизотропный и локальный: по мере наводороживания происходят стохастические изменения характеристик тонкой структуры: относительной интенсивности, физического уширения, а также происходят смещения дифракционных максимумов линий (110), (211), (220). Диффузионный дрейф водорода через кристаллическую решетку инициирует искажения кристаллической решетки, смещения атомов, стимулирует движение вакансий, реакции между дислокациями, активрует источники генерации вакансий и дислокаций, создает кристаллографически ориентированные упругие микродеформации и

микронапряжения, способствует измельчению областей когерентного рассеяния (ОКР). Определены размеры ОКР у стали 20 и стали 30ХМА.

9. Непрерывное наводороживание стали инициирует колебательный процесс упругопластических превращений тонкой структуры с образованием диссипативных структур и субструктуры (выделение блоков) вплоть до микротрещин. Ситуация определяется адаптационной способностью материала (размером активационного объема) к переключению трансляционно-ротационных мод деформации с одного структурного уровня на другой.

10. Методами электронной микроскопии и фрактографии получено изображение диссипативных структур. Установлено, что значение фрактальной размерности диссипативных структур снижается на стадии нестационарной диффузии и возрастает при установлении термодинамического равновесия в системе.

11. Обнаружены явление сверхупругости неравновесной системы металл – водород и атомные металл-водородные кластеры как подвижные водородоупругие зоны, возникающие при нестационарной диффузии водорода и проявляющие себя под нагрузкой. Эффект сверхупругости выражается в аномальном (максимум на порядок) снижении модуля упругости поликристаллитов, разупрочнении и увеличении упругой деформации. Размеры кластеров рассчитываются через параметр повреждаемости ω , зависят от структуры материала и изменяются от нескольких до сотен элементарных ячеек кристалла. Получены изображения зон кластеров на изломах стали при отрыве и чистом сдвиге.

12. Тип упрочнения стали предопределяет водородоповреждаемость ω . Рост водородостойкости ω^{-1} с увеличением когезионной прочности S сталей на кривой зависимости между S и ω^{-1} наблюдается после субструктурного упрочнения. При других способах упрочнения с повышением когезионной прочности в отсутствие водорода сопротивление разрушению при наличии водорода уменьшается. Показано, что субструктурная (взрывная) обработка

стали с отпуском в интервале 550 °С – 650 °С повышает стойкость стали в коррозионной среде в 3,5 раза.

13. Разработаны методы оценки стали на работоспособность в условиях водородно-коррозионных воздействий:

- определение коэффициента интенсивности напряжений K_{ICN} (трещиностойкости) высокопрочной стали в сероводородсодержащей среде через параметр водородоповреждаемости ω ;

- оценка параметра водородоповреждаемости ω стали через относительные потери микропластичности при наводороживании;

- ускоренный метод оценки пороговых напряжений СКР конструкционной стали. В зависимости от наличия оборудования в лабораториях оценку пороговых напряжений можно проводить по одному из *четырёх* вариантов. По первому варианту наводороживание проводится в условиях обратимого водородного охрупчивания, по второму – необратимого. Третий вариант оценки пороговых напряжений основан на связи между ω и пластическими свойствами поверхностного слоя металла. Четвертый вариант оценки пороговых напряжений основан непосредственно на связи между ω и пороговыми напряжениями. По сравнению с известными методами ускоренный метод позволяет сократить на 2 порядка время испытаний, не требуют специальных лабораторий и оборудования, а также использования больших количеств сероводорода, т. е. применим в обычной заводской лаборатории. Расхождение результатов ускоренных и стандартных испытаний не превышает 15 %.

Список использованных источников

1. Агеев, В.Н. Взаимодействие водорода с металлами / В.Н. Агеев, И.А. Бекман, О.П. Бурмистрова и др. – М.: Наука, 1987. – 296 с.
2. Айткулов, Р.Р. Кинетика водородного охрупчивания и эффективность субструктурного взрывного упрочнения стали: авт. дисс. канд. техн. наук: 05. 16. 01 / Р.Р. Айткулов. – Оренбург: ОГУ, 2010. – 19 с.
3. Алехин, В.П. Физика прочности и пластичности поверхностных слоев материалов / В.П. Алехин. – М.: Наука, 1983. – 236 с.
4. Аманназаров, А. Методы и приборы для определения водорода (газовый анализ): справочник / А. Аманназаров, Г.Л. Розинов, А.М. Чубукова. – М.: Химия, 1978. – 128 с.
5. Андрейкив, А.Е. Теоретические аспекты кинетики водородного охрупчивания металлов / А.Е. Андрейкив, В.В. Панасюк, В.С. Харин // Физико-химическая механика материалов. – 1978. – № 3. – С. 3-22.
6. Антропов, Л.И. Теоретическая электрохимия / Л.И. Антропов. – М.: Высшая школа, 1975. – 568 с.
7. Арбузова А.А. Качественный анализ распределения водорода по микроструктуре в металлах. Методы определения и исследования состояния газов в металлах / А.А. Арбузова и др. – М.: Наука, 1968. – 288 с.
8. Архангельская, Е.А. Связная модель замедленного разрушения повреждаемой среды / Е.А. Архангельская, В.В. Лепов, В.П. Ларионов // Физическая мезомеханика. – 2001. – Т. 4. – № 5. – С. 81-87.
9. Архаров, В.И. Об одном из новых направлений развития материаловедения / В.И. Архаров // Физико-химическая механика материалов. – 1976. – Т. 12. – № 3. – С. 17-30.
10. Арчаков, Ю.И. Водородоустойчивость стали / Ю.И. Арчаков. – М.: Metallurgy, 1978. – 152 с.

11. А.С. № 1115300 СССР. Способ обжима трубчатых заготовок энергией взрыва / А.Ф. Светличкин, Э.А. Савченков, В.Г. Черномырдин, В.А. Петров и др.; заявлено 30.03.1982. – 2 с.
12. А.С. № 1272161 СССР. Способ оценки склонности сталей к водородной хрупкости / Э.А. Савченков, Р.Р. Айткулов. – заявлено 25.02.1985. – 3 с.
13. А.С. № 1295757 СССР. Способ обработки конструкционных сталей / Э.А. Савченков, И.А. Щербилис, Р.Р. Айткулов. – заявлено 19.12.1983. – 8 с.
14. Багаряцкий, Ю. А. Рентгенография в физическом металловедении / Ю. А. Багаряцкий, Л. Н. Головчинер, В. А. Ильина и др. – М.: Металлургиздат, 1961. – 368 с.
15. Базаров, И.П. Термодинамика / И.П. Базаров. – М.: Высшая школа, 1983. – 344 с.
16. Баранов, В.П. Кинетика замедленного разрушения высокопрочных сталей в инертных и водородсодержащих средах / В.П. Баранов, Н.Н. Сергеев // Известия Тульск. гос. ун-та. – 2004. – № 4. – С. 3-19.
17. Барановский, Б. Системы металл-водород при высоких давлениях водорода: сб. трудов «Водород в металлах» / Б. Барановский; под редакцией Г. Алефельда и И. Фелькля. – М.: Мир, 1981. – Т. 2. – С. 190-249.
18. Барьяхтар, В.Г. Водород в диффузионных процессах химико-термической обработки металлов и сплавов / В.Г. Барьяхтар, Ю.М. Буравлев, А.Г. Милославский, М.П. Кушнир. – Киев: Наукова думка, 1999. – 256 с.
19. Барьяхтар, В.Г. Влияние водорода на модули всестороннего сжатия переходных 3d-металлов / В.Г. Барьяхтар, Е.В. Зароченцев, В.В. Колесников // ФТТ. – 1990. – Т. 32. – № 8. – С. 2449-2455.
20. Бекман, И.Н. Феноменологическое описание диффузии в дефектных средах: сб. трудов «Взаимодействие водорода с металлами» / И.Н. Бекман, В.Н. Агеев, О.П. Бурмистрова и др. – М.: Наука, 1987. – С. 143-147.

21. Бекренев, А.Я. Особенности структурных изменений в динамически деформированных металлах: сб. трудов «Проблемы прочности и пластичности твердых тел» / А.Я. Бекренев, Ю.С. Терминасов. – Л.: Наука, 1979, С. 56-61.
22. Белоглазов С.М. Влияние органических веществ на наводороживание стали при её катодной поляризации в растворе электролита // Физико-химическая механика материалов. – 1965. – Т. 1. – № 3. – С. 268-282.
23. Белоглазов, С.М. Наводороживание стали при электрохимических процессах / С.М. Белоглазов. – Л.: ЛГУ, 1975. – 412 с.
24. Березина, Н.В. Влияние взрывного нагружения на образование структуры литой стали в процессе последующей термообработки / Н.В. Березина, В.Г. Петушков, Т.Л. Добровольская и др. // Автоматическая сварка. – 1975. – № 2. – С. 24-27.
25. Березина, Н.В. Влияние предварительного взрывного нагружения на фазовые превращения при нагреве и охлаждении литой стали 09Г2С / Н.В. Березина, В. Ф. Грабин, В.М. Кудинов [и др.] // Автоматическая сварка. – 1974. – № 6. – С. 8-11.
26. Бернштейн, М.А. Структура и механические свойства металлов / М.А. Бернштейн, В.А. Займовский. – М.:Металлургия, 1970. – 472 с.
27. Бичем, К.Д. Электронная фрактография – средство изучения микромеханизма процессов разрушения: сб. трудов «Прикладные вопросы вязкости разрушения» / К.Д. Бичем, Р.М. Пеллу. – М.: Мир, 1968. – С. 311-316.
28. Блехерова, Н.Г. Анализ методов определения содержания водорода: сб. трудов «Устойчивость против коррозионного растрескивания сварных соединений трубопроводов и роль водорода при электродуговой сварке» / Н.Г. Блехерова. – М.: ВНИИСТ, 1979. – С. 182-202.
29. Бокштейн, Б.С. Термодинамика и кинетика границ зерен в металлах / Б.С. Бокштейн. – М.: Metallurgiya, – 1986. – 224 с.

30. Бокштейн, С.З. Электронно-микроскопическая радиография в металловедении / С.З. Бокштейн, С.С. Гинзбург, С.Г. Кишкин, Л.М. Мороз. – М.: Металлургия, 1978. – 263 с.

31. Булычев, С.И. Испытание материалов непрерывным вдавливанием индентора / С.И. Булычев, В.П. Алехин. – М.: Машиностроение, 1990. – 224 с.

32. Вагнер, Х. Упругое взаимодействие и фазовые переходы в когерентных сплавах металл-водород: сб. трудов «Водород в металлах» / Х. Вагнер, Н.Г. Блехерова; под редакцией Г. Алефельда и И. Фелькля. – М.: Мир, 1981. – Т. 1. – С. 16-68.

33. Василенко, И.И. Коррозионное растрескивание сталей / И.И. Василенко, Р.К. Мелехов. – Киев: Наукова думка, 1977. – 265 с.

34. Васильев, Л.В. О связи процессов зарождения очагов разрушения с явлениями деформационно-индуцированной неустойчивости кристаллических решеток: сборник трудов I междунар. конф. «Деформация и разрушение материалов и наноматериалов» / Л.В. Васильев. – М., 2006. – С. 66-69.

35. Вдовин, В.Б. Оценка стойкости к сульфидному растрескиванию образцов опытных труб. / В.Б. Вдовин, А.Г.Дорофеев, В.А. Ноздрачѳев // Экспресс-информация: Коррозия и защита окружающей среды. – М.: ВНИИОЭНГ. – 1985. – № 12. – С. 1-3.

36. Верт, Ч. Захват водорода в металлах: сб. трудов «Водород в металлах» / Ч Верт; под редакцией Г. Алефельда и И. Фелькля. – М.: Мир, 1981. – Т. 2. – С. 362-392.

37. Вествуд, А. Влияние среды на процессы разрушения: сб. трудов «Разрушение твердых тел» / А. Вествуд. – М.: Металлургия, 1967. – С. 344-399.

38. Владимиров, В.И. Физическая природа разрушения металлов / В.И. Владимиров. – М.: Металлургия, 1984. – 280 с.

39. Водород в металлах / Под ред. Г. Алефельда и Ф. Фелькля. – М.: Мир, 1981. – Т. 1. – 476 с.
40. Волосевич, П.Ю. Электронно-микроскопическое исследование структурных изменений при пластической деформации и последующем нагреве стали / П.Ю. Волосевич, В.Г. Гаврилюк // Металлофизика. – 1980. – Т. 2. – № 2. – С. 75-82.
41. Встовский, Г.В. Введение в мультифрактальную параметризацию структур материалов / Г.В. Встовский, А.Г. Колмаков., И.Ж. Бунин. – Ижевск: Регулярная и хаотическая динамика, 2001. – 116 с.
42. Вялых, Л.В. (Шашкова, Л.В.). Расчет трещиностойкости высокопрочной стали в кислой сероводородсодержащей среде: материалы VI Всесоюзной конф. «Физика разрушения»: тез. докл. / Л.В. Вялых (Л.В. Шашкова), Э.А. Савченков. – Киев: Изд-во ИПМ, 1989. – С. 311.
43. Вялых, Л.В. (Шашкова, Л.В.). Структурно - химическая микронеоднородность и эффекты неустойчивости, активируемые диффузией водорода в стали: материалы 1 Всесоюз. школы - семинара «Структурная и химическая микронеоднородность в материалах»: тез. докл. / Л.В. Вялых (Шашкова), Э.А. Савченков, В.К. Шашкова. – Киев: Изд-во ИПМ, 1990. – С. 161-162.
44. Гаврилюк, В.Г. Распределение углерода в стали / В.Г. Гаврилюк. – Киев: Наукова думка, 1987. – 208 с.
45. Гаврилюк, В.Г. Физические механизмы водородного охрупчивания сталей: тезисы докладов 14-х Петербургских чтений по проблемам прочности, посвященные 300-летию Санкт-Петербурга / В.Г. Гаврилюк, В.Н. Шиванюк. – СПб, 2003. – С. 110.
46. Гапонцев, А.В. Диффузия водорода в неупорядоченных металлах и сплавах / А.В. Гапонцев, В.В. Кондратьев // УФН. – 2003. – Т. 173. – № 10. – С. 1107-1129.

47. Гафаров, Н.А. Коррозия и защита оборудования сероводородсодержащих нефтегазовых месторождений / Н.А. Гафаров, А.А. Гончаров, В.М. Кушнарченко. – М.: ОАО «Изд-во «Недра», 1998. – 437 с.
48. Гегузин, Я.Е. Диффузионная зона / Я.Е. Гегузин. – М.: «Наука», 1979. – 343 с.
49. Гелунова, З.М. Механические свойства железа, перекристаллизованного при ударно-тепловом нагружении / З.М. Гелунова, В.П. Лемякин, П.О. Пашков // Физика металлов и металловедение. – 1970. – Т. 30. – № 5. – С. 999-1002.
50. Гельд, П.В. Водород в металлах и сплавах / П.В. Гельд, Р.А. Рябов. – М.: Metallurgiya, 1974. – 272 с.
51. Гельд, П.В. Водород и несовершенства структуры металла / П.В. Гельд, Р.А. Рябов, Е.С. Кодес. – М.: Metallurgiya, 1979. – 221 с.
52. Гельд, П.В. Водород и физические свойства металлов и сплавов: гидриды переходных металлов / П.В. Гельд, Р.А. Рябов, Л.П. Мохрачева. – М.: Наука, 1985. – 232 с.
53. Гельд, П.В. Синергизм в эффектах обратного механического последствия при наводороживании железа / П.В. Гельд, А.Б. Волынцев, Л.В. Спивак, Г.В. Халдеев // ДАН СССР. – 1981. – Т. 261. – № 3. – С. 659-662.
54. Гленсдорф, П. Термодинамическая теория структуры устойчивости и флуктуаций / П. Гленсдорф, И. Пригожин. – М.: Мир, 1973. – 280 с.
55. Гликман, Е.Э. Разрушение α -Fe при наводороживании без внешних напряжений / Е.Э. Гликман, В.П. Морозов, Е.В. Миндукшев // ФММ. – 1991. – № 12. – С.154-167.
56. Гольдштейн, Р.В. Модели развития водородных трещин в металле / Р.В. Гольдштейн, В.М. Ентов, Б.Р. Павловский // ДАН СССР. – 1977. – Т. 237. – № 4. – С. 828-831.

57. Гольцов, В.А. Диффузия и растворимость водорода в металлах и упорядочивающихся сплавах: сб. трудов «Взаимодействие водорода с металлами» / В.А. Гольцов, В.В. Латышев, Л.И. Смирнов. – М.: Наука, 1987. – С. 105-143.
58. Гордиенко, Л.К. Субструктурное упрочнение металлов и сплавов / Л.К. Гордиенко. – М.: Наука, 1973. – 210 с.
59. Горелик, С.С. Рентгенографический и электроннооптический анализ / С.С. Горелик, Л.Н. Расторгуев, Ю.А. Скаков. – М.: Metallurgy, 1970. – 367с.
60. Грубин, А.Н. Анализ напряженного состояния, возникающего в стадии больших пластических деформаций при разрушении цилиндрических образцов с кольцевой выточкой / А.Н. Грубин, Ю.И. Лихачев // ЖТФ. – 1955. – Т. XXV. – № 3. – С. 521-528.
61. Гутман, Э.М. Механохимия металлов и защита от коррозии / Э.М. Гутман. – М.: Metallurgy, 1981. – 271 с.
62. Давиденков, Н.Н. О природе шейки при растяжении образцов / Н.Н. Давиденков // ЖТФ. – 1955. – Т. XXV. – № 5. – С. 877-880.
63. Дамаскин, Б.Б. Введение в электрохимическую кинетику / Б.Б. Дамаскин, О.А. Петрий. – М.: Высшая школа, 1975. – 416 с.
64. Делахей, П. Двойной слой и кинетика электродных процессов / П. Делахей. – М.: Мир, 1967. – 351 с.
65. Дерибас, А.А. Физика упрочнения и сварки взрывом / А.А. Дерибас. – Новосибирск: Наука, 1980. – 221 с.
66. Диплом на открытие 313. Явление возникновения подвижных водородонасыщенных метастабильных зон при полиморфном превращении металлов: Открытия. Изобретения / В.И. Шаповалов, В.Ю. Карпов. – 1986. – № 31. – с. 13.
67. Диффузионно-кооперативные явления в системах металлизотопы водорода: матер. 1-го междунар. семинара «Металл-водород – 92». – Донецк, 1992. – Ч. 1. – 124 с. – Ч 2. – 50 с.

68. Егорушкин, В. Е. Сильно возбужденные состояния в кристаллах / В.Е. Егорушкин, В.Е Панин и др. // Известия вузов. Физика. – 1987. – № 1. – С. 9-33.
69. Ежов, А.А. Влияние водорода на свойства и разрушение стали с различной структурой / А.А. Ежов, Л.П. Герасимова, Н.Ф. Касаткина // МиТОМ. – 1978. – № 2. – С. 23-25.
70. Ефименко, Л.А. Оценка степени водородного охрупчивания низкоуглеродистых сталей: тез. докл. 2-ой Междунар. конф. «Безопасность и экономика водородного транспорта» / Л.А. Ефименко, А.В. Сидоренко, Ю.С. Иванова, Я.А. Сарафанова. – Саратов: Альтернативная энергия и экология, 2003. – С. 99.
71. Журков, С.Н. Дилатонный механизм прочности твердых тел // ФТТ. – 1983. – Т. 25. – № 10. – С. 3119-3123.
72. Журков, С.Н. Дилатонный механизм прочности твердых тел: сб. трудов «Физика прочности и пластичности» / С.Н. Журков. – Л.: Наука, 1986. – С. 5-11.
73. Журков, С.С. К вопросу о физической основе прочности / С.С. Журков // ФТТ. – 1980. – Т. 22. – № 11. – С. 3344-3349.
74. Журков, С.Н. Кинетическая концепция прочности твердых тел / С.Н. Журков // Вестник АН СССР. – 1968. – № 3. – С. 46-52.
75. Зайцев, В.П. Влияние баротермомеханической обработки на склонность стали к отпускной хрупкости / В.П. Зайцев, Т.Е. Константинова // Металлы. – 1980. – № 4. – С. 191-197.
76. Зикеев, В.Н. Конструкционные стали, стойкие против сероводородного растрескивания и хрупкого разрушения: авт. дисс. д-ра техн. наук: 05. 16. 01 / В. Н. Зикеев. – М.: ЦНИИЧЕРМЕТ, 1984. – 45 с.
77. Золотаревский, В.С. Механические испытания и свойства металлов / В.С. Золотаревский. – М.: Металлургия, 1974. – 303 с.
78. Зуев, Б.К. Исследование распределения водорода в области неметаллических включений в стали лазерным масс-

спектроскопическим методом / Б.К. Зуев, Л.Л. Кунин, Г.В. Михайлова // Журнал аналитической химии. – 1979. – Т. 34. – № 9. – С. 1714-1729.

79. Иванова, В.С. Мультифрактальный метод тестирования устойчивости структур в материалах: учебно-метод. пособие / В.С. Иванова, Г.В. Встовский, А.Г. Колмаков, В.Н. Пименову. – М.: Интерконтакт Наука, 2000. – 54 с.

80. Иванова, В.С. Механика и синергетика усталостного разрушения / В.С. Иванова // Физико-химическая механика материалов. – 1986. – № 1. – С. 62-68.

81. Иванова, В. С. Синергетика и фракталы в материаловедении / В. С. Иванова, А. С. Баланкин, И. Ж. Бунин, А. А. Оксогоев. – М.: Наука, 1994. – 383 с.

82. Иванова, В.С. Концепция Л. Жильмо предельной удельной энергии деформации с позиций синергетики / В.С. Иванова // Известия АН СССР. Металлы. – 1989. – № 5. – С. 170-179.

83. Иванова, В.С. Разрушение металлов / В.С. Иванова. – М.: Металлургия, 1979. – 168 с.

84. Иванова, В.С. Синергетика: прочность и разрушение металлических материалов / В.С. Иванова. – М.: Наука, 1992. – 160 с.

85. Иванова, В.С. Универсальные диаграммы прочности на отрыв сплавов железа и титана / В.С. Иванова, М.Н. Маслов // ФХММ. – 1978. – Т. 14. – № 1. – С. 30-36.

86. Инденбом, В.Л. Формирование дислокационной структуры и механизмы упрочнения чистых О ЦК металлов / В.Л. Инденбом, А.Н. Орлов // Металлофизика. – 1971. – № 35. – С. 3-10.

87. Иофа, З.А. О механизме ускоряющего действия сероводорода на реакцию разряда ионов водорода на железе / З.А. Иофа // Защита металлов. – 1974. – Т. 10. – № 1. – С. 17-21.

88. Исследование и прогнозирование работоспособности стали в конструкциях по критерию водородоповреждаемости и повышение ее

эксплуатационных свойств в сероводородсодержащих средах методом субструктурного упрочнения / Отчёт по НИР; № гос. регистрации 01840005873; инв. № 0860042835; научный руководитель канд. техн. наук Савченков Э.А. – Оренбург: ОПИ, 1987. – 111 с.

89. Исследование коррозионной стойкости материалов и разработка основ ее повышения, в том числе с применением энергии взрыва / Отчёт по НИР; № гос. регистрации 840005873; инв. № 02860104903; науч. руководитель канд. техн. наук Савченков Э.А. – Оренбург: ОПИ, 1985. – 155 с.

90. Каблов, Е.Н. Работоспособность высокопрочных коррозионно-стойких сталей при воздействии водорода / Е.Н. Каблов, Г.С. Кривоногов // *Металлы*. – 2002. – № 1. – С. 42-51.

91. Кавашима, А. Адсорбция водорода и водородное охрупчивание низкоуглеродистой стали в кислых растворах сероводорода / А. Кавашима // *Нихон киндзоку гаккайси*. – 1974. – № 11. – С. 1046-1050.

92. Канавский, И.Я. Динамическое протекание при диффузии в неоднородных твердотельных системах / И.Я. Канавский, И.В. Удовицкий // *Физика твердого тела*. – 1983. – Т. 30. – № 5. – С. 1405-1408.

93. Карпенко, Г.В. Влияние водорода на структуру и свойства сталей / Г.В. Карпенко, Р.И. Крипякевич. – М.: *Металлургиздат*, 1962. – 198 с.

94. Карпенко, Г.В. Водород и металлы / Г.В. Карпенко // *Физико-химическая механика материалов*. – 1976. – Т. 11. – № 6. – С. 3-7.

95. Карпенко, Г.В. К вопросу о механизме водородной хрупкости / Г.В. Карпенко, А.К. Литвин, В.И. Ткачев, А.И. Сашко // *Физико-химическая механика материалов*. – 1973. – Т. 9. – № 4. – С. 6-12.

96. Карпов, В.Ю. Эффект аномальной спонтанной деформации металлов в присутствии водорода / В.Ю. Карпов, А.В. Толстенко // *Металлургия и коксохимия*. – Киев. – 1987. – № 2. – С. 105-107.

97. Керр, К. Теория диффузии водорода в металлах: сб. трудов «Водород в металлах» / К. Керр; под редакцией Г. Алефельда и И. Фелькля. – М.: Мир, 1981. – Т. 1. – С. 238-273.
98. Кикута, Ё. Об определении концентрации водорода в стали: перевод № А – 31148 / Е. Кикута. – М.: ВЦП, 1977. – 5с.
99. Кикута, Е. Растрескивание стали под влиянием водорода и анализ морфологии ее изломов / Е. Кикута и др. // Есэцу гаккайси. – 1976. – Т. 45. – № 12. – С. 985-993.
100. Киттель, Ч. Статистическая термодинамика / Ч. Киттель. – М.: Наука, 1977. – 336 с.
101. Козлов, Р.А. Водород при сварке корпусных сталей / Р.А. Козлов. – Л.: Судостроение, 1969. – 175 с.
102. Колачев, Б.А. Водородная хрупкость металлов / Б.А. Колачев. – М.: Metallurgy, 1985. – 216 с.
103. Колачев, Б.А. Водородная хрупкость цветных металлов / Колачев Б.А. – М.: Metallurgy, 1966. – 256 с.
104. Колачев, Б.А. Об оценке склонности металлов к водородной хрупкости: сб. трудов 3 междунар. конф. «Водородная обработка материалов-2001» / Б.А. Колачев, А.В. Фишгойт – Донецк: типогр. «Норд Компьютер», 2001. – С. 287-289.
105. Копельман, Л.А. Сопротивление сварных узлов хрупкому разрушению / Л.А. Копельман. – Л.: Машиностроение, 1978. – 232 с.
106. Коррозия под напряжением и водородное охрупчивание: сб. докладов науч. симпозиума. – Дрезден: ин-т физ. химии АН ГДР, – 1975. – 438 с.
107. Корс, Л.Г. Исследование адсорбции N- и S-содержащих ингибиторов кислотной коррозии и наводороживания на железе / Л.Г. Корс, С.М. Белоглазов, М.В. Островская и др. // Коррозия и защита. – 1983. – № 6. – С. 54-62.

108. Корсуков, В.Е. Зависимость прочности твердых тел от состояния их поверхности: сб. трудов «Физика прочности и пластичности» / В.Е. Корсуков. – Л.: Наука, 1986. – С. 28-35.

109. Косицын, В. П. О фазовых превращениях в малоуглеродистой стали при высоких давлениях / В. П. Косицын, Т. М. Платова, П. Е. Хорее // Физика и химия обработки материалов. – 1973. – № 4. – С. 143-146.

110. Косолапов, Г.Ф. Рентгенография / Г.Ф. Косолапов. – М.: Высшая школа, 1962. – 332 с.

111. Кривоглаз, М.А. Теория рассеяния рентгеновских лучей и тепловых нейтронов реальными кристаллами / М.А. Кривоглаз. – М.: Наука, 1967. – 336 с.

112. Кристиан, Дж. Теория превращения в металлах и сплавах. Термодинамика и общая кинетическая теория / Дж. Кристиан. – М.: Мир, 1978. – Ч. 1. – 860 с.

113. Куслицкий, А.Б. Микрофрактографическое исследование разрушения упрочненной взрывом низкоуглеродистой стали при малоцикловой усталости в наводороживающей среде: тезисы докладов III Всесоюзного семинара «Водород в металлах» / А.Б. Куслицкий, В.А. Дерягин, И.П. Пискун. – Донецк, 1982. – С. 130.

114. Кушнарченко, В.М. Установка для коррозионно-механических испытаний / В.М. Кушнарченко, О.И. Стеклов, В.С. Уханов // Заводская лаборатория. – 1985. – Т. 51. – № 10. – С. 90-91.

115. Лакомский, В.И. Метод локального анализа газов в металле сварных соединений / В.И. Лакомский, Н.И. Выхрестюк // Автоматическая сварка. – 1961. – № 9. – С. 41-46.

116. Ларииков, Л. П. Аномальное ускорение диффузии при импульсном нагружении металлов / Л. П. Ларииков, В. М. Фальченко, В. Ф. Мазаное и др. // Докл. АН СССР. – 1975. – № 5. – С. 1092-1095.

117. Ларииков, Л.Н. Диффузия в металлах и сплавах: справочник / Л.Н. Ларииков, В.И. Исаичев. – Киев: Наукова думка, 1987. – 512 с.

118. Левченко, А. И. Исследование влияния основных технологических факторов на содержание ДПВ при ручной дуговой сварке: авт. дисс. канд. тех. наук: 05. 16. 01 / А. И. Левченко. Л. – 1976. – 16 с.

119. Лемякин, В. П. Об условиях рекристаллизации некоторых материалов при динамическом нагружении: сб. трудов «Металловедение и прочность материалов» / В. П. Лемякин, А. А. Максименков. – Волгоград: ВПИ, 1974. – № 6. – С. 179-181.

120. Леонтович, М.А. Введение в термодинамику / М.А. Леонтович. – М.: ГШТД, 1952. – 199 с.

121. Литвин, А.К. К вопросу о распределении водорода в приповерхностном слое стали при электрохимическом насыщении / А.К. Литвин, В.Г. Старчак // Физико-химическая механика материалов. – 1965. – № 3. – С. 293-298.

122. Лифшиц, Б.Г. Физические свойства металлов и сплавов / Б.Г. Лифшиц, В.С. Крапошин, Я.Л. Липецкий. – М.: Metallurgy, 1980. – 320 с.

123. Лифшиц, И.М. Физика реальных кристаллов и неупорядоченных систем: избранные труды / И.М. Лифшиц. – М.: Наука, 1987. – 552 с.

124. Лихачев, Ю.И. О характере разрушения пластичных металлов в условиях концентрации напряжений / Ю.И. Лихачев // ЖТФ. – 1955. – Т. XXV. – № 5. – С. 922-932.

125. Любов, В.А. Диффузионные изменения дефектной структуры твердых тел / В.А. Любов. – М.: Metallurgy. – 1986. – 230 с.

126. Мак-Магон, К. Влияние водорода и примесей на хрупкое разрушение стали: сб. трудов «Механика. Новое в зарубежной науке» / К. Мак-Магон, К. Брайнт, С. Бенерджи. – М.: Мир, 1979. – № 17. – С. 109-133.

127. Максимов, Е.Г. Водород в металлах / Е.Г. Максимов, О.А. Панкратов // УФН. – 1975. – Т. 118. – Вып. 3. – С. 385-412.

128. Маричев, В.А. О расположении зоны разрушения при водородном охрупчивании / В.А. Маричев // Физико-химическая механика материалов. – 1981. – Т. 17. – № 5. – С. 24-33.

129. Маричев, В.А. Связь критической концентрации водорода и критического коэффициента интенсивности напряжений при водородном охрупчивании / В.А. Маричев // Физико-химическая механика материалов. – 1984. – № 3. – С. 6-14.

130. Маричев, В.А. Современные представления о водородном охрупчивании при замедленном разрушении / В.А. Маричев // Защита металлов. – 1980. – Т. 26. – № 5. – С. 531-543.

131. Медведь, А.И. Взаимосвязь механических напряжений и формоизменения при наводороживании с упругими и электрофизическими свойствами металлических систем: сб. трудов 4 Междунар. конф. «Водородная обработка материалов-2004» / А.И. Медведь, В.Г. Горбач, В.Ю. Остаф. – Донецк: ДонНТУ, ДонИФЦ ИАУ, 2004. – С. 210-214.

132. Мешков, Ю.Я. Структура металла и хрупкость стальных изделий / Ю.Я. Мешков, Г.А. Пахаренко. – Киев: Наукова думка, 1985. – 268 с.

133. Мешков, Ю. Я. Физические основы прочности стальных конструкций / Ю. Я. Мешков. – Киев: Наукова думка, 1981. – 238 с.

134. Мешков, Ю.Я. Структурные основы прогнозирования разрушения конструкционной стали / Ю.Я. Мешков // Металлофизика. – 1984. – № 1. – С. 80-83.

135. Микропластичность / Под ред. Геминова В.Н. и др. М.: Металлургия, 1972. – 340с.

136. Миркин, Л.И. Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов / Л.И. Миркин. – М.: Изд-во физ-мат. лит., 1961. – 863 с.

137. Михалев, М.С. Особенности рекристаллизации аустенитной стали Г13Л, упрочненной взрывом / М.С. Михалев, В.С. Дмитриева, А. И. Жаров // Металлы. – 1975. – № 3. – С. 136-139.

138. Мишин, В.М. Критическое локальное растягивающее напряжение как критерий задержанного хрупкого разрушения / В.М. Мишин, В.И. Саррак // Проблемы прочности. 1985. – № 3. – С. 43-46.

139. Мнушкин, О.С. Влияние водорода на пороговое значение вязкости разрушения стали / О.С. Мнушкин // Известия АН СССР. Металлы. – 1986. – № 4. – С. 152-155.

140. Могутнов, В.М. Термодинамика железо-углеродистых сплавов / В.М. Могутнов, И.А. Томилин. – М.: Metallургия, 1972. – 328 с.

141. Мороз, Л.С. Водородная хрупкость металлов / Л.С. Мороз, Б.Б. Чечулин. – М.: Metallургия, 1967. – 256 с.

142. Моррисон, С. Химическая физика поверхности твердого тела / С. Моррисон. – М.: Мир, 1980. – 488 с.

143. Нечаев, Ю.С. Роль гидридоподобных сегрегаций на дислокациях и границах зерен в замедленном разрушении сталей: сб. трудов 3 Междунар. конф. «Водородная обработка материалов-2001» / Ю.С. Нечаев, Г.А. Филлипов. – Донецк: типогр. «Норд Компьютер», 2001. – С. 284-286.

144. Новейшие анализаторы водорода RHEN – 600/602 – http://www.leco.cz/ua/products/inorganic/hydrogen/rhen_600_602/rhen_600_602/rhen_600_602.htm

145. Новиков, И.И. Дефекты кристаллического строения металлов / И.И. Новиков. – М.: Metallургия, 1983. – 239 с.

146. Новиков, И.И. Теория термической обработки металлов / И.И. Новиков. – М.: Metallургия, 1974. – 400 с.

147. Нотт, Дж.Ф. Основы механики разрушения / Дж.Ф. Нотт. – М.: Metallургия, 1978. – 256 с.

148. Олемской, А.И. Использование концепции фрактала в физике конденсированной среды / А.И. Олемской, А.Я. Флат // УФН. – 1993. – Т. 163. – № 12. – С. 1-50.

149. Олемской, А.И. К микроскопической трактовке процесса разрушения твердых тел / А.И. Олемской, В.Е. Панин, В.А. Петрунин // Известия вузов. Физика. – 1987. – Т. 30. – № 9. – С. 29-35.
150. Олемской, А.И. Синергетика конденсированной среды / А.И. Олемской, А.А. Кацнельсон – М: Едиториал УРСС, 2003. – 336 с.
151. Орир, Дж. Физика / Дж. Орир – М.: Мир, 1981. – Т. 2. – 288 с.
152. Орлов, В.А. К вопросу о механизме водородной хрупкости стали / В.А. Орлов, Л.А. Гликман // Физико-химическая механика материалов, 1965. – № 3. – С. 299-303.
153. Осипов, К.А. Новые идеи и факты в металловедении / К.А. Осипов. – М.: Наука, 1986. – 71с.
154. Павлов, В.А. Аморфизация структуры металлов и сплавов с предельно высокой степенью пластической деформации / В.А. Павлов // ФММ. – 1985. – Т. 59. – № 4. – С. 629-649.
155. Пайсл, Г. Деформации решетки металла, связанные с водородом: сб. трудов «Водород в металлах» / Г. Лайсл; под редакцией Г. Алефельда и И. Фелькля. – М.: Мир, 1981. – Т. 1. – С. 69-91.
156. Панасюк, В.В. Методы оценки водородной хрупкости конструкционных материалов / В.В. Панасюк, С.Е. Ковчик, К.И. Сморода // Физико-химическая механика материалов. 1979. – Т. 15. – № 3. – С. 5-17.
157. Панасюк, В.В. Расчетная модель роста трещины в металлах при воздействии водорода / В.В. Панасюк, А.Е. Андрейкив, О.И. Обухивский // Физико-химическая механика материалов. – 1984. – Т. 20. – № 3. – С. 3-6.
158. Панасюк, В.В. Теоретический анализ роста трещин в металлах при воздействии водорода / В.В. Панасюк, А.Е. Андрейкив, В.С. Харин // Физико-химическая механика материалов. – 1981. – Т. 17. – № 4. – С. 61-75.
159. Панин, В.Е. Атом – вакансионные состояния в кристаллах / В.Е. Панин, В.Е. Егорушкин и др. // Известия вузов. Физика. – 1982. – № 12. – С. 5-10.

160. Панин, В.Е. Атом – вакансионные состояния в кристаллах / В.Е. Панин, В.Е. Егорушкин и др. // Известия вузов. Физика. – 1982. – № 12. – С. 5-10.
161. Панин, В.Е. Структурные уровни деформации твердых тел / В.Е. Панин, В.А. Лихачев, Ю.В. Гриняев. – Новосибирск: Наука, 1985 – 228 с.
162. Панин, В.Е. Структурные уровни деформации твердых тел / В.Е. Панин, Ю.В. Гриняев, Т.Ф. Елсукова [и др.] // Известия вузов. Физика. – 1982. – № 6. – С. 5-27.
163. Панин, В.Е. Структурные уровни пластической деформации и разрушения / В.Е. Панин, Ю.В. Гриняев, В.И. Данилов и др. – Новосибирск: Наука, 1990. – 255 с.
164. Пашков, П.О. Действие ударных волн на закаленные стали / П.О. Пашков, З.М. Гелунова. – Волгоград: Нижне-Волж. кн. изд-во, 1969. – 168 с.
165. Пашков, П.О. Разрыв металлов / П.О. Пашков. – М.: Судпромгиз, 1960. – 243 с.
166. Петров, В.А. Дилатонная модель термофлуктуационного зарождения трещин / В.А. Петров // Физика твердого тела. – 1983. – Т. 25. – № 10. – С. 3124-3127.
167. Петухов, Б.В. Теория влияния точечных дефектов на подвижность дислокаций в потенциальном рельефе Пайерлса / Б.В. Петухов // Известия АН СССР. – 1987. – Т. 51. – № 4. – С. 708-714.
168. Пинес, Б.Я. Лекции по структурному анализу / Б.Я. Пинес. – Харьков: Изд-во Харьк. ун-та, 1967. – 474 с.
169. Пискун, И.П. Повышение коррозионно-усталостной выносливости сталей методом упрочнения ударной волной: сб. трудов «Коррозия и защита в нефтегазовой промышленности» / И.П. Пискун, А.Б. Куслицкий, А.Г. Тесленко и др. – М.: ВНИИОЭНГ, 1976. – № 1. – С. 21-22.
170. Плавич, Л.А. Влияние метода упрочнения сталей на их склонность к водородному охрупчиванию / Л.А. Плавич, Н.П. Жук, М.Л.

Бернштейн // Физико-химическая механика материалов. – 1970. – № 3. – С. 30-34.

171. Повреждаемость и оптимизация субструктурного состояния стали при нестационарной диффузии водорода / Э.А. Савченков, Л.В. Шашкова [и др.]; деп. в ВИНТИ. – 2000. – № 2319-ВОО. – 16 с.

172. Полторацкий, Л.М. Водород в сталях и сплавах (современное состояние вопроса) / Л.М. Полторацкий, В.Е. Громов, В.Я. Чинокалов. – Новокузнецк: СибГИУ, 2008. – 162 с.

173. Полухин, В.А. Влияние диффузионного движения водорода на структуру железа в кристаллическом, жидком и аморфном состояниях / В.А. Полухин, Р.М. Белякова, Н.А. Ватолин, В.А. Пастухов // ДАН СССР. Физика. – 1987. – Т. 296. – № 3. – С. 591-595.

174. Понятовский, Е.Г. Свойства фаз высокого давления в системах металл – водород / Е.Г. Понятовский, В.Е. Антонов, И.Т. Белам // УФН. – 1982. – Т. 137. – № 4. – С. 663-705.

175. Понятовский, Е.Я. Переходные материалы VI –VIII групп при высоком давлении водорода / Е.Я. Понятовский, В.Е. Антонов, И.Т. Белаш // Неорганические материалы. – 1978. – Т. 14. – № 9. – С. 1570-1580.

176. Потак, Я.М. Хрупкое разрушение стали и стальных деталей / Я.М. Потак. – М.: Оборонгиз, 1955. – 389 с.

177. Присевок, А.Ф. Механизм водородного изнашивания металлов и сплавов / А.Ф. Присевок // Вестник БГПА. – 2002. – № 3. – С. 23-25.

178. Продив, И. М. Влияние напряжений на распределение водорода в железе / И. М. Продив и др. // Физико-химическая механика материалов. – 1982. – № 6. – С. 102-103.

179. Пыхтин, В.И. Влияние водорода на сопротивляемость сталей длительному разрушению: обзор ФЭИ-0200 / В.И. Пыхтин, Л.С. Зверева. – М: ЦНИИАтоминформ, 1985. – 24 с.

180. Разработка количественной теории водородной хрупкости, создание способов диагностики разрушения и повышения долговечности

стали в коррозионно-активных средах / Отчёт по НИР; № гос. регистрации 01860056219; инв. № 02860104903; научный руководитель канд. техн. наук Савченков Э.А.; ответственный исполнитель канд. техн. наук Шашкова Л.В. – Оренбург: ОГУ, 2001. – 35 с.

181. Рачиньски, В. Расширение решетки железа, вызываемое катодным наводороживанием, и парциальный объем водорода в металле: сб. трудов «Коррозия под напряжением и водородное охрупчивание» / В. Рачиньски. – Дрезден: Ин-т физ. химии АН ГДР, 1975. – С. 85-91.

182. Родников, С.Н. Исследование возможности моделирования наводороживания и охрупчивания сталей / С.Н. Родников, Т.М. Овчинникова // Физико-химическая механика материалов. – 1983. – № 3. – С. 94-95.

183. Романив, О.Н. Механика коррозионного разрушения конструкционных сплавов / О.Н. Романив, Г.Н. Никифорчин. – М.: Металлургия, 1986. – 294 с.

184. Рябошапка, К.П. Теория рентгеновских методов определения дислокационной структуры деформированных твердых тел: сб. трудов «Физические методы исследования металлов» / К.П. Рябошапка. – Киев: Наукова думка, 1981. – С. 72-93.

185. Савченков, Э.А. Коррозионные свойства стали с ячеисто-полигональной субструктурой / Э.А. Савченков, Р.Р. Айткулов // Вестник Оренбургского университета. – 2005. – № 9. – С. 179-183.

186. Савченков, Э.А. Стойкость стали против водородного охрупчивания и прогнозирование ресурса сварных конструкций, эксплуатируемых в сероводородсодержащем газе / Э.А. Савченков // Автоматическая сварка. – 1986. – № 11. – С. 24-28.

187. Савченков, Э.А. Взрывотермическая обработка как способ снижения сульфидного растрескивания и водородной хрупкости стали / Э.А. Савченков, Р.Р. Айткулов, А.Ф. Светличкин // Физика и химия обработки материалов. – 1980. – № 4. – С. 90-95.

188. Савченков, Э.А. Влияние диффузионного движения водорода на характеристики тонкой структуры и микродеформацию феррита / Э.А. Савченков, Л.В. Шашкова, В.К. Шашкова // Известия РАН РФ. Металлы. – 1997. – № 4. – С. 75-79.

189. Савченков, Э.А. Влияние диффузионного движения водорода на характеристики тонкой структуры и микродеформацию феррита: материалы XIV Междунар. науч. конф. «Физика прочности и пластичности материалов»: тез. докл. / Э.А. Савченков, Л.В. Шашкова. – Самара: СГТУ, 1995. – С. 347-348.

190. Савченков, Э.А. Влияние нелинейной диффузии водорода на тонкую структуру феррита: материалы симпозиума «Синергетика, структура и свойства материалов, самоорганизующиеся технологии»: тез. докл. / Э.А. Савченков, Л.В. Шашкова. – М., 1996. – С. 89.

191. Савченков, Э.А. Водородно-деформационное упрочнение и разупрочнение стали при разных температурах и схемах нагружения: сб. трудов «Коррозия и защита металлов» / Э.А. Савченков, Р.Р. Айткулов. – Калининград: КГУ, 1983. – № 6. – С. 24-41.

192. Савченков, Э.А. Водородостойкость и критические концентрации гидрирования конструкционной стали / Э.А. Савченков // Изв. АН СССР. Металлы. – 1986. – № 5. – С. 153-158.

193. Савченков, Э.А. Диссипативные превращения тонкой и микроструктуры стали в условиях диффузионного переноса водорода / Э.А. Савченков, Л.В. Шашкова, В.К. Шашкова // Вестник Оренбургского государственного университета. – 2005. – № 10. – С. 178 – 182.

194. Савченков, Э.А. Долговечность и водородная хрупкость сталей при сероводородном растрескивании: сб. трудов «Свойства конструкционных материалов при воздействии рабочих сред» / Э.А. Савченков, А.Ф. Светличкин. – Киев: Наукова думка, 1980. – С. 142-147.

195. Савченков, Э.А. Кинетика изменения сопротивления отрыву и механизм охрупчивания сталей при наводороживании / Э.А. Савченков,

А.Ф. Светличкин, В.А. Петров // Защита металлов. – 1978. – Т. 14. – № 3. – С. 270- 274.

196. Савченков, Э.А. Концентрационные микронапряжения и их релаксация *in situ* при электрохимическом наводороживании стали: тезисы докладов XVII международной научной конференции «Физика прочности и пластичности материалов» / Э.А. Савченков, Л.В. Шашкова, В.К. Шашкова. – Самара, 2009. – С. 173.

197. Савченков, Э.А. Критерии динамической и статической водородной хрупкости стали при электрохимических процессах / Э.А. Савченков // Деп. ВИНТИ, 1984. – № 6778 – 24 с.

198. Савченков, Э.А. Локализация кинетических фазовых превращений в системе «металл-водород»: материалы V Междунар. науч. конф. «Фазовые превращения и прочность кристаллов», 17-21 ноября 2008 г.: тез. докл. / Э.А. Савченков, Л.В. Шашкова, В.К. Шашкова – Черногловка, 2008. – С. 42-43.

199. Савченков, Э.А. Механическая неустойчивость железа и стали в условиях нелинейной диффузии водорода: материалы симпозиума «Синергетика, структура и свойства материалов, самоорганизующиеся технологии»: тез. докл. / Э.А. Савченков, Л.В. Шашкова. – М., 1996. – С. 87.

200. Савченков, Э.А. Модель микроскола при водородном охрупчивании стали / Э.А. Савченков // Известия АН СССР. Металлы. – 1990. – № 4. – С. 148-152.

201. Савченков, Э.А. О водородной повреждаемости конструкционной стали / Э.А. Савченков // Известия АН СССР. Металлы. – 1989. – № 6. – С. 141- 145.

202. Савченков, Э.А. О водородостойкости конструкционной стали / Э.А. Савченков // Известия АН СССР. Металлы. – 1987. – № 1. – С. 93-99.

203. Савченков, Э.А. О роли катодной поляризации и поверхностного слоя в процессах наводороживания и растрескивания стали в

сероводородных средах / Э.А. Савченков, А.Ф. Светличкин, Н.В. Котов // Физико-химическая механика материалов. – 1977. – № 2. – С. 11-14.

204. Савченков, Э.А. Определение параметров взрыва для обработки переходов из труб / Э.А. Савченков, В.А. Купреев // Кузнечно-штамповочное производство. – 1981. – № 2. – С. 22-23.

205. Савченков, Э.А. Оптимизация структуры как способ повышения водородостойкости стали: сб. трудов междунар. междисциплинар. симпозиума «Фракталы и прикладная синергетика» ФиПС – 01 / Э.А. Савченков, Л.В. Шашкова [и др.]. – М., 2001. – С. 125-128.

206. Савченков, Э.А. Особенности диссипативных изменений микроструктуры железа и его сплавов при электрохимическом наводороживании / Э.А. Савченков, Л.В. Шашкова, // Деформация и разрушение материалов. – 2011. – № 6. – С. 28-32.

207. Савченков, Э.А. Особенности упрочнения и разупрочнения стали водородом / Э.А. Савченков, Р.Р. Айткулов // Металлофизика. – Киев: Наукова думка. – 1984. – Т. 6. – № 2. – С. 106-108.

208. Савченков, Э.А. Отклик конструкционной стали на водородное воздействие / Э.А. Савченков // Известия АН СССР. Металлы. – 1992. – № 4. – С. 202-208.

209. Савченков, Э.А. Параметр повреждаемости и кластерный механизм водородной хрупкости стали / Э.А. Савченков // Вестник ОГУ. – 2006. – № 2. – Т. 2. – С. 83-86.

210. Савченков, Э.А. Перераспределение углерода в стали взрывотермической обработкой / Э.А. Савченков, И.А. Щербилис // Физика и химия обработки материалов. – 1983. – № 1. – С. 52-57.

211. Савченков, Э.А. Повреждаемость и технология повышения стойкости стали при воздействии влажного сероводорода: сб. трудов всерос. науч-практ. конф. «Социокультурная динамика региона. Наука. Культура. Образование» / Э.А. Савченков, Л.В. Шашкова [и др.]. – Оренбург: ИПК ОГУ, 2000. – С. 128-131.

212. Савченков, Э.А. Повышение коррозионно-механической прочности стали взрывотермической обработкой / Э.А. Савченков, И.А. Шербилис, Р.Р. Айткулов // Физико-химическая механика материалов. – 1983. – № 2. – С. 100-101.

213. Савченков, Э.А. Размерный эффект электрохимического проникновения водорода в стальные цилиндрические образцы / Э.А. Савченков, Л.В. Шашкова // Известия РАН РФ. Металлы. – 1997. – № 3. – С. 169-174.

214. Савченков, Э.А. Разрушение при наводороживании и свойства поверхностного слоя конструкционной стали / Э.А. Савченков, Л.В. Вялых (Л.В. Шашкова) // Известия АН СССР. Металлы. – 1988. – № 1. – С. 170-172.

215. Савченков, Э.А. Релаксационные колебания тонкой структуры и эволюция микроструктуры в нестационарной диффузионной системе металл-водород: тезисы докладов V международной научной конференции «Фазовые превращения и прочность кристаллов» / Э.А. Савченков, Л.В. Шашкова, В.К. Шашкова. – Черноголовка: Из-во ин-та ФТТ. – 2008. – С. 40-41.

216. Савченков, Э.А. Роль растворенного водорода в развитии хрупкости стали / Э.А. Савченков, Р.Р. Айткулов // Физико-химическая механика материалов. – 1987. – № 1. – С. 46-49.

217. Савченков, Э.А. Сверхупругость железа и стали в условиях нестационарной диффузии водорода / Э.А. Савченков, Л.В. Шашкова // Известия РАН РФ. Металлы. – 1995. – № 2. – С. 118-122.

218. Савченков, Э.А. Сверхупругость сплавов железа в условиях нестационарной диффузии водорода: материалы XIV Междунар. науч. конф. «Физика прочности и пластичности материалов»: тез. докл. / Э.А. Савченков, Л.В. Шашкова. – Самара: СГТУ, 1995. – С. 322-323.

219. Савченков, Э.А. Синергетическая концепция водородной повреждаемости металлов и сплавов (этапы развития и перспективы) / Э.А.

Савченков, Л.В. Шашкова, Н.А. Манаков // Вестник Оренбургского государственного университета. – 2006. – № 1. – Т. 2. – С. 133 – 137.

220. Савченков, Э.А. Синергетический эффект сверхупругости металл (сталь) – водородной системы при нестационарной диффузии и механическом нагружении: материалы V Междунар. науч. конф. «Прочность и разрушение материалов и конструкций» / Э.А. Савченков, Л.В. Шашкова. – Оренбург: ГОУ ВПО ОГУ, 2008. – Т. 1. – С. 125- 127.

221. Савченков, Э.А. Сопротивление конструкционной стали разрушению при наводороживании и сероводородном растрескивании / Э.А. Савченков // Металловедение и термическая обработка металлов. – 1985. – № 8. – С. 7-11.

222. Савченков, Э.А. Стохастические осцилляции характеристик тонкой структуры и эволюция микроструктуры в нестационарной диффузионной системе «металл-водород»: материалы Всерос. науч.-практ. конф. «Интеграция науки и образование как условие качества подготовки специалистов» / Э.А. Савченков, Л.В. Шашкова, В.К. Шашкова. – Оренбург: ГОУ ВПО ОГУ, 2008. – С. 64-72.

223. Савченков, Э.А. Структурная, химическая и механическая микронеоднородность и отклик стали на водородное воздействие: материалы Всерос. науч.-практ. конф. «Развитие университетского комплекса как фактор повышения инновационного и образовательного потенциала региона» / Э.А. Савченков, Л.В. Шашкова, В.К. Шашкова. – Оренбург: ГОУ ВПО ОГУ, 2007. – С. 84-92.

224. Савченков, Э.А. Структурно-кинетические факторы в явлении водородной хрупкости стали: материалы 2 всерос. научн-техн. конф. «Прочность и разрушение материалов и конструкций» / Э.А. Савченков, Л.В. Шашкова. – Орск: Изд-во ОГТИ, 2000. – С. 27-28.

225. Савченков, Э.А. Структурные превращения перлитной стали под воздействием низкотемпературной диффузии водорода / Э.А.

Савченков, В.К. Шашкова, А.В. Казюлин, В.М. Воронова // Известия АН СССР. Металлы. – 1988. – № 6. – С. 49-51.

226. Савченков, Э.А. Структурные превращения при взрывной и термической обработке стали / Э.А. Савченков, В.К. Шашкова, И.А. Щербилис // Физика и химия обработки материалов. – 1986. – № 1. – С. 34-39.

227. Савченков, Э.А. Фазовый переход кремнистого железа в условиях нестационарной диффузии водорода: материалы Всерос. науч.-практ. конф. «Оксиды. Физико-химические свойства и технологии»: тез. докл. / Э.А. Савченков, Л.В. Шашкова [и др.] – Екатеринбург, 1995. – С. 92.

228. Савченков, Э.А. Фрактальный спектр энергий разрушения структур диффузионно-активированной водородом стали / Э.А. Савченков // Вестник ОГУ. – 2004. – № 2. – С. 158-162.

229. Саррак, В.И. Водородная хрупкость и структурное состояние стали / В.И. Саррак // Металловедение и термическая обработка металлов. – 1982. – № 5 – С. 11-17.

230. Саррак, В.И. Взаимодействие водорода с ловушками и его растворимость в мартенситостареющей стали / В.И. Саррак, Г.А. Филиппов, Г.Г. Куш // ФММ. – 1983. – Т. 55. – № 2. – С. 310-315.

231. Саррак, В.И. Локальное распределение водорода и внутренние микронапряжения в структуре закалённой стали / В.И. Саррак, Г.А. Филиппов // ФММ. – 1980. – Т. 49. – № 1. – С. 121-125.

232. Сафонов, В.Л. Исследование диффузии водорода в армко-железе в интервале температур 0-300 К и влияние на неё растягивающих напряжений / В.Л. Сафонов, Ж. Шен, Ж. Галан, П. Азу [и др.]. // Известия АН СССР. Металлы. – 1977. – № 3. – С. 76-82.

233. Светличкин, А.Ф. Исследование механизма и кинетики охрупчивания трубных сталей в условиях напряженного состояния и воздействия влажного сероводорода: авт. дисс. канд. техн. наук: 05. 17. 14 / А.Ф. Светличкин. – М.: ин-т нефти и газа им. И.М. Губкина, 1978. – 17 с.

234. Семенова, Л.А. К вопросу о взаимодействии упрочняющих фаз с дефектами, образующимися при холодной пластической деформации сплавов железа / Л.А. Семенова // *Металлофизика*. – 1980. – Т. 2. – № 2. – С. 82-87.

235. Сикоров, В.Н. Упрочнение Ni ударными волнами и его разупрочнение при последующем отжиге / В.Н. Сикоров, С.В. Першин // *Физика горения и взрыва*. – 1974. Т. 10. – № 3. – С. 421-425.

236. Скрыбина, Н.Е. Влияние водорода на свойства аморфного сплава Fe₇₈Nb_{3,5}Cu₁B₄Si_{13,5} / Н.Е. Скрыбина, Л.В. Спивак, В.П. Вылежнев, В.А. Хоминский // *Письма в ЖТФ*. – 1996. – Т. 22. – № 23. – С. 36-39.

237. Скрыбина, Н.Е. Влияние водорода на свойства аморфных сплавов на основе железа и кобальта / Н.Е. Скрыбина, Л.В. Спивак, М.А. Хоминский и др. // *ФММ*. – 1997. – Т. 83. – № 3. – С. 139-144.

238. Скрыбина, Н.Е. Некоторые закономерности проявления синергетических эффектов микропластичности при наводороживании железа / Н.Е. Скрыбина, Л.В. Спивак, А.Б. Волынцев // *Известия АН СССР. Металлы*. – 1984. – № 1. – С. 145-147.

239. Слабковский, И.С. О термической устойчивости водорода в некоторых переходных металлах / И.С. Слабковский // *Физико-химическая механика материалов*. – 1973. – Т. 9. – № 4. – С.100-101.

240. Смян, О.Д. Водород и замедленное разрушение высокопрочной стали: сб. трудов «Диагностика и прогнозирование разрушения сварных конструкций. Теория, методы и средства акустико-эмиссионной диагностики» / О.Д. Смян. – Киев: Наукова думка, – 1987. – № 5. – С. 29-36.

241. Смяловски, М. Влияние водорода на свойства железа и его сплавов / М. Смяловски // *Защита металлов*. – 1967. – Т. 3. – № 3. – С. 267-291.

242. Смяловски, М. Водородное охрупчивание железа и стали. Новые результаты и выводы: сб. трудов «Коррозия под напряжением и

водородное охрупчивание» / М. Смяловски. – Дрезден: Ин-т физ. химии АН ГДР, 1975. – С. 18-47.

243. Смяловский, М. Эффекты упрочнения и разупрочнения, вызываемые в железе наводороживанием при высокой фугитивности водорода / М. Смяловский // *Scr. Met.* – 1979. – V. 13. – P. 393-395.

244. Солнцев, Ю.П. Оценка склонности к хрупкому разрушению конструкционных сталей, предназначенных для работы в изделиях больших сечений / Ю.П. Солнцев, М.М. Замятин, А.А. Ежов // *Физико-химическая механика материалов.* – 1980. – С. 46-48.

245. Соменков, В.А. Фазовые превращения водорода в металлах: обзор / В.А. Соменков, С. Ш. Шильштейн – М.: ИАЭ, 1978. – 80 с.

246. Спивак, Л.В. Синергетические эффекты деформационного отклика в термодинамически открытых системах металл – водород / Л.В. Спивак // *Успехи физических наук.* – 2008. – Т. 178. – № 9. – С. 897-922.

247. Спивак, Л.В. Водород и механическое последствие в металлах и сплавах / Л.В. Спивак, Н.Е. Скрябина, М.Я Кац. – Пермь: изд-во Перм. Унта, 1993. – 334 с.

248. Спивак, Л.В. Водород и механическое последствие в некоторых переходных металлах: авт. дисс. докт. физ-мат. наук: 01. 04. 07 / Л.В. Спивак. – Томск, 1989. – 36 с.

249. Спивак, Л.В. Эффекты пластичности превращения и памяти формы в системе Zr-H / Л.В. Спивак, Н.Е. Скрябина // *ФММ.* – 1996. – Т. 81. – № 5. – С. 167-171.

250. Стеклов, О.И. Влияние относительных механических характеристик конструкционных сталей на сероводородное растрескивание / О.И. Стеклов, Е.Е. Зорин, С.П. Чежин // *Экспресс-информация: Коррозия и защита скважин, трубопроводов, оборудования и морских сооружений в газовой промышленности.* – М.: ВНИИЭГазпром. – 1987. – № 4. – С. 5.

251. Степанов, В.А. Прочность и релаксационные явления в твердых телах / В.А. Степанов, Н.Н. Песчанская, В.В. Шпейзман. Л.: Наука, 1984. – 246 с.

252. Субструктурное упрочнение металлов и дифракционные методы исследования: материалы конференции / Ред. колл. Л.Н. Лариков., А.В. Тихонов [и др.] – Киев: Наукова думка, 1985. – 280 с.

253. Суворин, В. Я. Методы оценки и исследования влияния водорода на пластичность, прочность и хрупкое разрушение сварных соединений низкоуглеродистых и низколегированных сталей (применительно к условиям эксплуатации): авт. дисс. докт. техн. наук: 05. 16. 01 / В. Я. Суворин. – М.: МВТУ им. Н. Э. Баумана, 1981. – 31 с.

254. Судзуки, В. О количестве водорода поглощенного в различных средах / В. Судзуки и др. // Тэцу то хаган. – 1975. – Т. 64. – № 11. – С. 378.

255. Судзуки, К. Аморфные металлы / К. Судзуки, Х. Фудзимори, К. Хасимото. – М.: Металлургия, 1987. – 328 с.

256. Тарлинский, В.Д. Методика оценки эффективности запирающих жидкостей, используемых при определении диффузионно-подвижного водорода: сб. трудов «Устойчивость против коррозионного растрескивания сварных соединений трубопроводов и роль водорода при электродуговой сварке» / В.Д. Тарлинский, Н.Г. Блехерова, С.И. Каримов – М.: ВНИИСТ, 1979. – С. 202-208.

257. Тарлинский, В.Д. Определение доли диффузионно-подвижного водорода в составе газа, выделенного при сварке целлюлоидными электродами / В.Д. Тарлинский, Н.Г. Блехерова // Сварочное производство – 1978. – № 11. – С. 13-14.

258. Тезисы докладов II Всесоюзного семинара «Водород в металлах» / Под. редакцией В.В. Панасюка. – Харьков: Изд-во института проблем машиностроения, 1980. – 222 с.

259. Тезисы докладов IV Всесоюзного семинара «Водород в металлах» / Под редакцией В.В. Панасюка, Б.А. Колачева – М.: МАТИ, 1984. – Ч. 1. – 107 с. – Ч. 2 – 240 с.

260. Тесленко, А.Г. Влияние угла удара взрывной волны на малоцикловую выносливость стали 20 в рабочих средах / А.Г. Тесленко, И.П. Пискун, А.Б. Куслицкий, Р.П. Дидык // Физико-химическая механика материалов. – 1975. – Т. 11. – № 5. – С. 102-105.

261. Тесленко, Т.С. Изменение тонкой структуры стали после нагружения плоскими ударными волнами / Т.С. Тесленко // Физика горения и взрыва. – 1976. – Т. 12. – № 1. – С. 124-128.

262. Тесленко, Т.С. Особенности структуры и свойств металлов в условиях взрывного нагружения: авт. дисс. канд. техн. наук: 05. 16. 01 / Т.С. Тесленко. – Новосибирск: ин-т гидродинамики СО АН СССР, 1981. – 16 с.

263. Тесленко, Т.С. Рентгеновское исследование микроискажений в ГЦК-металлах после нагружения плоскими ударными волнами / Т.С. Тесленко // Физика горения и взрыва. – 1977. – Т. 13. – № 1. – С. 121-125.

264. Тетelman, А. Водородная хрупкость сплавов железа: сб. трудов «Разрушение твердых тел» / А. Тетelman. – М.: Metallurgy, 1967. – С. 463-499.

265. Тоя, Т. Две формы водорода на поверхности металлов / Т. Тоя, Т. Ито, Ш. Иши // Электрохимия. – 1978. – Т. 14. – № 5. – С. 703-714.

266. Трефилов, В.П. Физические основы прочности тугоплавких металлов / В.П. Трефилов, Ю.В. Мильман, С.А. Фирстов. – Киев: Наукова думка, 1975. – 315 с.

267. Трофименко, В. В. О новых методах анализа водорода в металлах: тез. Докл. 3 Всесоюз. семинара «Водород в металлах» / В. В. Трофименко, Онуфриев. – Донецк, 1992. – С.230.

268. Тутнов, А.А. Аморфизация кристаллических материалов в зоне перед вершиной развивающейся трещины: в сборнике «Синергетика и

усталостное разрушение металлов» / А.А. Тутнов, В.М. Доровский, Л.А. Елесин. – М.: Наука, 1989. – С. 45-57.

269. Ужик, Г.В. Сопротивление отрыву и прочность металлов / Г.В. Ужик. – М.-Л.: АН СССР, 1950. – 255 с.

270. Уманский, Я.С. Кристаллография, рентгенография и электронная микроскопия / Я.С. Уманский, Ю.А. Скаков, А.Н. Иванов, Л.А. Расторгуев. – М.: Metallurgy, 1982. – 632 с.

271. Ускоренный метод оценки пороговых напряжений сероводородного коррозионного растрескивания конструкционной стали / Э.А. Савченков, Л.В. Вялых (Л.В. Шашкова) [и др.] // Заводская лаборатория. – 1988. – № 6. – С. 71-74.

272. Федер, Е. Фракталы / Е. Федер. – М.: Мир, 1991. – 254 с.

273. Федоров, В. В. Кинетика повреждаемости и разрушения твердых тел / В. В. Федоров. – Ташкент: Фан, 1985. – 168 с.

274. Фёдоров, В.В. Термодинамические аспекты прочности и разрушения твёрдых тел / В.В. Фёдоров. – Ташкент: Фан, 1979. – 186 с.

275. Федченко, В.С. Влияние адсорбционных процессов на водородную хрупкость стали при наводороживании металла: сб. трудов «Наводороживание металла при электрохимических процессах» / В.С. Федченко, И.И. Василенко. – Л.: ЛГУ. – 1974. – С. 44-49.

276. Фелькль, И. Диффузия водорода в металлах: сб. трудов «Водород в металлах» / И. Фелькль, Г. Алефельд; под ред. Г. Алефельда и Ф. Фелькля. – М.: Мир, 1981. – Т. 1. – С. 379-408.

277. Физика прочности и пластичности / под ред. С.Н. Журкова. – Л.: Наука, 1986. – 260 с.

278. Физическая мезомеханика и компьютерное моделирование материалов: в 2 т. / под ред. В.Е. Панина. – Томск: Наука, 1995. – Т. 1. – 293 с., Т. 2. – 317 с.

279. Фоменко, В.С. Эмиссионные свойства материалов / В.С. Фоменко. – Киев: Наукова думка, 1981. – 340 с.

280. Фридман, Я.Б. Сопротивление отрыву и прочность металлов. Деформация и разрушение / Я.Б. Фридман. – М.: Машиностроение, 1974. – Ч. 1. – 472 с.

281. Фридман, Я.Б. Сопротивление отрыву и прочность металлов. Механические испытания. Конструкционная прочность / Я.Б. Фридман. – М.: Машиностроение, 1974. – Ч. 2. – 368 с.

282. Хаген, Г. Синергетика / Г. Хаген. – М.: Мир, 1980. – 300 с.

283. Хаги, Х. Влияние катодного наводороживания на напряжения пластического течения в электролитическом железе и сплавах Fe –Cr. / Х. Хаги, Ю. Хаяши, Н. Отани // Тэцу то хагане, 1979. – Т. – 65. – № 12. – С. 1720-1726. Перевод с японского № В - 27459. – М.: ВЦП, 1980.

284. Халдеев, Г.В. Структурная коррозия металлов / Г.В. Халдеев. – Пермь: ПГУ, 1994. – 473 с.

285. Харитонов, Н.В. Микроструктурные изменения армко-железа и стали 45 в плоской ударной волне / Н.В. Харитонов, Г.В. Степанов, А. Ф. Красовский // Проблемы прочности. – 1974. – № 9. – С. 52-56.

286. Хачин, В. А. Память формы / В. А. Хачин. – М.: Знание, 1984. – 64 с.

287. Черепанов, Г.П. Механика хрупкого разрушения / Г.П. Черепанов. – М.: Наука, 1974. – 640 с.

288. Черепин, В.Т. Локальный анализ концентрационных распределений элементов в твердых телах методами масс-спектральной микроскопии / В.Т. Черепин, Ю.Т. Майфет // Препринт АН УССР. – Киев, 1979. – № 71-8. – 44 с.

289. Черненко, В.И. Определение степени наводороживания металлических мембран путем односторонней электрохимической экстракции / В.И. Черненко, Т.Г. Якунина // Укр. химич. журнал. – 1981. – Т. 47. – № 8. – С. 802-805.

290. Шаповалов, В.И. Аномальная пластическая деформация железа в присутствии водорода / В.И. Шаповалов, В.Ю. Карпов // ФММ. – 1981. – Т. 52. – № 6. – С. 1274-1281.

291. Шаповалов, В.И. Влияние водорода на мартенситное превращение в железе / В.И. Шаповалов, В.В. Трофименко // Известия АН СССР. Металлы. – 1977. – № 3. – С. 125-128.

292. Шаповалов, В.И. Влияние водорода на структуру и свойства железоуглеродистых сплавов / В.И. Шаповалов. – М.: Metallurgia, 1982. – 232 с.

293. Шаповалов, В.И. О природе аномальной спонтанной деформации железа в присутствии водорода / В.И. Шаповалов, В.Ю. Карпов // ФММ. – 1983. – Т. 55. – № 4. – С. 805-810.

294. Шаповалов, В.И. Явление аномальной пластической автодеформации при термоциклировании Fe – H сплавов / В.И. Шаповалов, В.Ю. Карпов // ДАН УССР. – 1981. – № 7. – С. 90-94.

295. Шашкова, Л.В. Атомные механизмы деформации и разрушения металлов и сплавов в условиях водородного охрупчивания / Л.В. Шашкова // Международный научно-исследовательский журнал = Research Journal of International Studies. – 2013. – Ч. 1. - № 8 (15) – С. 57-64.

296. Шашкова, Л.В. Введение в синергетику. От классической (равновесной) к современной (неравновесной) термодинамике и синергетике: учебное пособие / Л. В. Шашкова. – Оренбург: ГОУ ВПО ОГУ, 2006. – 146 с.

297. Шашкова, Л.В. Влияние размера активационного объема металл-водородного взаимодействия на характер релаксации концентрационных микронапряжений: сб. трудов 1-ой Междунар. науч. конф. «Иерархически организованные системы живой и неживой природы» / Л.В. Шашкова. – Томск: ИФПМ СО РАН, 2013. – С. 135-138.

298. Шашкова, Л.В. Влияние размера активационного объема металл-водородного взаимодействия на характер релаксации концентрационных

микронапряжений: материалы 1-ой Междунар. науч. конф. «Иерархически организованные системы живой и неживой природы»: тез. докл. / Л.В. Шашкова. – Томск: ИФПМ СО РАН, 2013. – С. 136-138.

299. Шашкова, Л.В. Изменение фрактальной размерности микрорельефа пластической деформации стали в процессе наводороживания / Л.В. Шашкова // Вестник Тамбовского университета. – 2010. – Т. 15. – № 3. – С. 895-896.

300. Шашкова, Л.В. Исследование микромеханизмов разрушения на трех стадиях развития водородного охрупчивания / Л.В. Шашкова // Вестник Тамбовского университета. – 2013. – Т. 18. – Вып. 4. – С. 1562-1563.

301. Шашкова, Л.В. Кинетические фазовые превращения в локализованных зонах металл-водородного взаимодействия: материалы Всерос. науч.-практ. конф. «Многопрофильный университет как региональный центр образования и науки» / Л.В. Шашкова, Э.А. Савченков, В.К. Шашкова. – Оренбург: ГОУ ВПО ОГУ, 2009. – С. 2350-2355.

302. Шашкова, Л.В. Микродеформация и повреждаемость железа и стали, активируемые диффузией водорода: авт. дисс. канд. техн. наук: 05. 16. 01 / Л.В. Шашкова. – М.: МАСИ, 1992. – 18 с.

303. Шашкова, Л.В. Неравновесные фазовые переходы при нелинейной диффузии водорода в железе и стали: материалы VI Междунар. науч. конф. «Прочность и разрушение материалов и конструкций» / Л.В. Шашкова, Э.А. Савченков. – Оренбург: ГОУ ВПО ОГУ, 2010. – С. 141-145.

304. Шашкова, Л.В. О методическом подходе к изучению кинетики водородного охрупчивания сталей / Л.В. Шашкова // Международный научно-исследовательский журнал. – 2012. – Ч. 1. – № 5 (5) . – С. 30-36.

305. Шашкова, Л.В. О связи активационных параметров деформации и разрушения с микронеоднородностью стали при обратимой водородной хрупкости / Л.В. Шашкова // Международный научно-исследовательский журнал (Research Journal of International Studies). – 2012. – № 7(7). – С. 22-27.

306. Шашкова, Л.В. О состояниях водорода в металле и процессах упрочнения и разупрочнения: сб. трудов IV международной школы «Физическое материаловедение» / Л.В. Шашкова. – Тольятти: ТГУ, 2009. – С. 41-44.

307. Шашкова, Л.В. Определение фрактальной размерности микрорельефа пластической деформации стали в условиях обратимой и необратимой водородной хрупкости: материалы 7-ой международной конференции «Хаос и структуры в нелинейных системах. Теория и эксперимент» / Л.В. Шашкова. – Караганда: Из-во КарГУ, 2010. – С. 303-307.

308. Шашкова, Л.В. Самоорганизация диссипативных структур в нелинейной диффузионной системе металл-водород: материалы 7 международной конференции « Хаос и структуры в нелинейных системах. Теория и эксперимент» / Л.В. Шашкова. – Караганда: Из-во КарГУ, 2010. – С. 298-303.

309. Шашкова, Л.В. Синергетика и теория фракталов - методологическая основа решения актуальных задач науки и техники: материалы Всерос. науч-практ. конф. «Вызовы XXI века и образование» / Л.В. Шашкова, В.К. Шашкова. – Оренбург: ГОУ ВПО ОГУ, 2006. – С. 103 – 110.

310. Шашкова, Л.В. Синергетические эффекты в неравновесных системах металл-водород / Л.В. Шашкова. – Deutschland: LAP LAMBERT Academic Publishing, 2013. – 105 с.

311. Шашкова, Л.В. Синергетический закон повреждаемости металлов и сплавов водородом / Л.В. Шашкова // Международный научно-исследовательский журнал = Research Journal of International Studies. – 2013. – № 7(14). – Ч. 2. – С. 106-113.

312. Шашкова, Л.В. Современные научные направления и пути создания новых материалов и технологий: сб. трудов 2-ой всерос. научн-

практ. конф. «Проблемы геоэкологии Южного Урала» / Л.В. Шашкова. Оренбург: ИПК ГОУ ОГУ, 2005. – Ч. 1. – С. 70-75.

313. Шашкова, Л.В. Структурно-фазовые агрегатные превращения в стали при нелинейной диффузии водорода: сб. трудов IV междунар. науч. конф. «Деформация и разрушение материалов и наноматериалов» / Л.В. Шашкова. – М: ИМЕТ РАН, 2011. – С. 404-405.

314. Шашкова, Л.В. Структурно-химические факторы и диссипативные превращения микроструктуры стали при диффузии водорода: сб. трудов 48 международной конференции «Актуальные проблемы прочности» / Л.В. Шашкова. – Тольятти: Из-во ТГУ, 2009. – С. 63-65.

315. Шашкова, Л.В. Трещиностойкость высокопрочной стали в кислой сероводородсодержащей среде: материалы V междунар. научн. конф. «Прочность и разрушение материалов и конструкций» / Л.В. Шашкова, Э.А. Савченков. – Оренбург: ГОУ ВПО ОГУ, 2008. – Т. 1. – С. 128-130.

316. Шашкова, Л.В. Физика твердого тела: кристаллическое строение, прочность, пластичность и разрушение: учебное пособие / Л. В. Шашкова, В.К. Шашкова, Э.А.Савченков – Оренбург: ГОУ ВПО ОГУ, 2009. – 223 с.

317. Шашкова, Л.В. Фрагментации перлита стали 20 при нестационарной диффузии водорода / Л.В. Шашкова // Вестник Оренбургского государственного университета. – 2007. – № 6. – С. 137-141.

318. Шашкова, Л.В. Фрактально-синергетические аспекты микроповреждаемости, разрушения и оптимизации структуры стали в условиях водородной хрупкости и сероводородного растрескивания: монография / Л. В. Шашкова. – Оренбург: ОГУ, 2013. – 305 с.

319. Шашкова, Л.В. Фрактальность микрорельефа пластической деформации стали при наводороживании: материалы Всерос. науч.-практ. конф. «Интеграция науки и практики в профессиональном развитии

педагога» / Л.В. Шашкова, Э.А. Савченков, В.К. Шашкова. – Оренбург: ГОУ ВПО ОГУ, 2010. – С. 1447-1453.

320. Швачко, В.И. Водородная хрупкость стальных изделий: сб. трудов 3-й Междунар. конф. «Водородная обработка материалов-2001» / В.И. Швачко. – Донецк: Норд Компьютер, 2001. – Ч. 2. – С. 290-292.

321. Швачко, В.И. Модель водородного охрупчивания конструкционных сталей / В.И. Швачко // *Металлофизика и новые технологии*. – 2001. – Т. 23. – № 11. – С. 1501-1512.

322. Швед, М.М. Влияние водорода на прочность и характер разрушения стали с различной концентрацией углерода / М.М. Швед, И.Я. Яремченко, Л.М. Билый // *Физико-химическая механика материалов*. – 1976. – Т. 12. – № 5. – С. 14-16.

323. Швед, М.М. Изменение эксплуатационных свойств железа и стали под влиянием водорода / М.М. Швед. – Киев: Наукова думка, 1984. – 120 с.

324. Швед, М.М. О методическом подходе к исследованиям влияния водорода на свойства металла / М.М. Швед // *Физико-химическая механика материалов*. – 1977. – Т. 13. – № 5. – С. 71-75.

325. Шпейзман, В.В. Прочность и релаксационные явления в твёрдых телах / В.В. Шпейзман. – Ленинград: Наука, 1984. – 246 с.

326. Шпен, Х. Влияние водорода на вязкость и рост трещин / Х. Шпен / *Werkstoffkunde Eisen und Stahl. Teil I: Grundlagen der Festigkeit der Zähigkeit und des Bruch*. – Dusseldorf, 1996. – S. 423-449.

327. Шрейдер, А.В. Влияние водорода на нефтяное и химическое оборудование / А.В. Шрейдер, И.С. Шпарбер, Ю.И. Арчаков. – М.: Машиностроение, 1976. – 144 с.

328. Шуецц, А. Абсорбция водорода, хрупкость и коррозионное растрескивание стали / А. Шуецц, Д. Робертсон // *Corrosion*. – 1957. – V. 13. – № 7. – P. 437-456 / Перевод № 12950. – М.: ВЦП, 1975. – 120с.

329. Шулепов, Ю.В. Решеточный газ / Ю.В. Шулепов, Е.В. Аксененко. – Киев: Наукова думка, 1981. – 168 с.

330. Экспресс-оценка пороговых напряжений сероводородного коррозионного растрескивания по параметру водородоповреждаемости конструкционной стали / Э.А. Савченков, Л.В. Вялых (Л.В. Шашкова) [и др.] // Экспресс-информация: Борьба с коррозией и защита окружающей среды. – М.: ВНИИОЭНГ. – 1987. – № 3. – С. 1-7.

331. Эпштейн, Г.Н. Строение металлов деформированных взрывом / Г.Н. Эпштейн. – М.: Metallurgia, 1980. – 256 с.

332. Ягунова, Л.К. Исследование степени наводороживания металла с применением «скин-эффекта» / Л.К. Ягунова, С.М. Белоглазов // Коррозия и защита металлов. – 1977. – № 3. – С. 41-47.

333. Ямакава, К. Примеры разрушения аппаратуры вследствие водородной хрупкости: пер. № А-31152 / К. Ямакава. – М.: ВЦП, 1977. – 23 с.

334. Ярошевич, В.Д. Термоактивационный анализ процесса пластической деформации металлов: авт. дисс. докт. физ-мат. наук: 01.04.07 / В.Д. Ярошевич. – Киев: ин-т металлофизики, 1972. – 34 с.

335. Adachi, H. Cluster model for electronic intructure and bonding mechanism of interstitial hydrogen in iron series transition metals / H. Adachi, S. Jmote // J. Phys. Soc. Jap. – 1979. – V. 46. – № 4. – P. 1194-1200.

336. Antonov, V.F. T-R phase diagram of the Fe-H system at temperatures to 450° C and pressures to 6,7 GPa / V.F Antonov, I.T. Belash, E.G. Ponyatovsky // Scr. Met. – 1982. – № 16. – P. 203-208.

337. Armacanqui, M.E. Plastic deformation in B.C.C. alloys induced by hydrogen concentration gradients / M.E. Armacanqui, R.A. Oriani // Mat. Sci. and Eng. – 1987. – V. 91. – P. 143-152.

338. Armacanqui, M.E. The decrease of lattice parameter of thin films caused by cathodic charging of hydrogen / M.E. Armacanqui, R.A. Oriani // Scr. Met. – 1986. – V. 19. – P. 525-527.

339. Asano, J. The lattice hardening due to dissolved hydrogen in iron and steel / J. Asano, R. Otsuka // *Scr. Met.* – 1976. – V. 10. – P. 1015-1020.

340. Bastien, F. Effect of hydrogen on the deformation and fracture of iron and steel in simple tension: proc. of the First World Metallurgical Congress / F. Bastien, P. Azou // *American Society for Metals.* – 1951. – P. 535-552.

341. Beachem, C.D. A new model for hydrogen – assisted cracking (hydrogen “embrittlement”) / C.D. Beachem // *Metal. Trans.* – 1972. – V. 3. – № 2. – P. 437-451.

342. Birnbaum, H.K. An overview of hydrogen failure mechanisms / H.K. Birnbaum // *Naw. Res.* – 1977. – V. 30. – № 3. – P. 19-34.

343. Birnbaum, H.K. Internal friction and ultrasonic attenuation in solids: proc. 6-th Int. Conf. «Hydrogen in BCC metals» / H.K. Birnbaum. – Tokyo, 1977. – P. 73-79.

344. Corham-Bargerion, E. Quantum mechanical theory of hydrogen diffusion / E. Corham-Bargerion // *Phys. Rev Lett.* – 1976. – V. 37. – P. 146-150.

345. Cornet, M. Present ideals about mechanisms of hydrogen embrittlement of iron and ferrous alloys / M. Cornet, S. Talbot – Besnard // *Met. Sci.* – 1978. – № 6. – P. 335-339.

346. Deformation & Fracture of Materials – DFM2006: book of articles on materials of I Inter. Conf. / ed by Yu. K. Kovneristiy et. al. – Moscow: Interkontakt Nauka, 2006. – 846 p.

347. Effect of hydrogen on behavior of metals / Ed. by A.W. Thompson, I.M. Bernstein. – ASME (American Society of Mechanical Engineers). – 1976. – № 1. – 710 p.

348. Fujita, F.E. The role of hydrogen in fracture of iron and steel / F.E. Fujita // *Tranc. Inst. Met.* – 1976. – V. 17. – № 4. – P. 232-238.

349. Gainer, L.J. The effect of nonmetallic inclusions on the pitting of mild steel / L.J. Gainer, G.R. Wall Work // *Corrosion* – 1979. – V. 35. – № 10. – P. 435-443.

350. Gerberich, W.W. A short-time diffusion correlation for hydrogen-induced crack growth kinetics / W.W. Gerberich, I.T. Chen, C.S. John // *Met. Trans.* – 1975. – V. 6 A. – № 6 – P. 1485-1498.
351. Goltsov, V.A. The phenomenon of controllable hydrogen phase nucleation and the prospects for its use / V.A. Goltsov // *Mat. Sci and Eng.* – 1981. – V. 49. – P. 109-125.
352. Heady, P.B. The Petch-Stables theory of hydrogen embrittlement / P.B. Heady // *Corrosion.* – 1977. – V. 33. - № 12. – P. 441-447.
353. Hirth, J.P. Effects of hydrogen on the properties of iron and steel / Hirth J.P. // *Met. Trans.* – 1980. – V.11. – № 6. – P. 861-890.
354. Hirth, J.P. Hydrogen adsorption at dislocations and cracks in Fe / J.P. Hirth, B.Carnahan // *Acta metallurgica.* – 1978. – V. 26. – № 12. – P. 1795-1803.
355. Johnson, H.H. Hydrogen crack initiation and delayed failure in steel / H.H. Johnson, J.G. Morlet, A.R. Troiano // *Transact. Amer. Inst. Mining, Metall. Petrol. Engin.* – 1958. – V. 212. – P. 528-536.
356. Jones, R.H. A review of combined impurity segregation-hydrogen embrittlement processes / R.H. Jones // *Adv. Mech. and Phys. Surfaces.* – 1986. – V. 3. –P. 1-70.
357. Kikuta, V. Hydrogen - dislocation interaction and its parallelism with hydrogen embrittlement / V. Kikuta, K. Sugimoto, S. Ochiai // *Trans. Iron and Steel. Inst. Jap.* – 1975. – V. 15. – P. 87-94.
358. Kozinsky, F. A theory of hydrogen embrittlement / Kozinsky F. // *Journal of the Iron and Steel Institute.* – 1954. – V. 177. – P. 85-92.
359. Li, J.C.M. Chemical driving force for dislocation motion in hydrogen embrittlement / J.C.M. Li, C.G. Park, S.M. Ohr // *Scr. Met.* – 1986. – V. 20. – P. 371-376.
360. Linderoth, S. Hydrogen interactions with defects in Fe / S. Linderoth, A.V. Shishkin // *Philos. Mag. A.* – 1987. – V. 55. – № 3. – P. 291-300.
361. Louthan, M.R. Strain localization and hydrogen embrittlement / M.R. Louthan // *Scr. Met.* – 1983. – V. 17. – P. 451-456.

362. Lunarska, A. Effect of hydrogen on shear modulus of polycrystalline α -iron / A. Lunarska, A. Zielinski, M. Smialovski // *Acta. Met.* – 1974. – V. 25. – № 3. – P. 305-308.

363. Lynch, S.P. Mechanisms of hydrogen-assisted cracking / S.P. Lynch // *Metals forum.* – 1979. – V. 2. – № 3. – P. 189-200.

364. Maier, H.J. A method to evaluate the critical hydrogen concentration for hydrogen-induced crack propagation / H.J. Maier, W. Popp, H. Kaesche // *Acta Met.* – 1987. – V. 35. – № 4. – P. 875-880.

365. Mandelbrot, B. B. The fractal geometry of Nature / B. B. Mandelbrot. – New York: Freeman, 1984. – 480 p.

366. Matsuda, F. The absorption of electrolytically generated hydrogen / F. Matsuda, T.C. Franklin // *J. Electrochem. Soc.* – 1965. – V. 112. – № 8. – P. 767-771.

367. Matsui, H. The orientation dependence of the yield iron single crystals doped with hydrogen: proc. 5 - th Int. Conf. «Strength – metals and alloys» / H. Matsui, A. Kimura, H. Kimura. – Aachen, 1979. – V. 2. – P. 977-982.

368. Matsuyama, S. The influence of orientation on the plasticity of hydrogen charged iron single crystals: proc. 2 - nd Int. Congr. «Hydrogen in metals» / S. Matsuyama, I. Plucquellec, P. Agou, P. Bastien. – Paris, 1977. – V. 3 – P. – 1-8.

369. Mcbreen, I. A method for determination of the permeation rate of hydrogen through metal membranes / I. Mcbreen, L. Nanis, W. Beck // *J. Electrochem. S.* – 1966. – № 11. – P. – 1218-1222.

370. Minot, C. Hydrogen in iron, vanadium and FeV: heat of formation, lattice location and hydrogen-metal bond / C. Minot, C. Demangeat // *J. Less – Common metals.* – 1987. – V. 130. – P. 285-291.

371. Morlet, J.G. A new concept of hydrogen embrittlement in steel / J.G. Morlet, H.H. Johnson, A.R. Troiano // *Journal of the Iron and Steel Institute.* – 1958. – V. 189. – P. 37-41.

372. NACE Standart TMO284-96/ Standart test method evaluation of pipe – gine and pressure vessel steels for resistanse to hydrogen-induced cracking / Houston. Texas, 1987. – 10 p.

373. Okamoto, T. Stress-strain analysis of Fe and Cu single crystals induced by absorbed hydrogen / T. Okamoto, K. Nakajima // J. Phys. D.: Appl. Phys. – 1977. – V. 10. – P. 2445-2452.

374. Oriani, R.A. A mechanical theory of hydrogen embrittlement of steels / R.A. Oriani // Berichte der Bunsen Gesellschaft fur phisikalische chemie. – 1972. – B. 76. – № 8 – S. 848-847.

375. Oriani, R.A. Equilibrium and kinetic studies of the hydrogen-assisted cracking of steel / R.A. Oriani, P.H. Josephic // Acta Met. – 1977. – V. 25. – № 9 – P. 979-988.

376. Oriani, R.A. Hydrogen embrittlement of steel / R.A. Oriani // Mat. Sci. – 1978. – V. 8. – P. 327-357.

377. Petch, N.J. Delayed fracture of metals under static load / N.J. Petch // Nature. – 1952. – V. 169. – P. 842-843.

378. Petch, N.J. Lowering of the fracture stress due to surface adsorption / N.J. Petch // Philosophical magazine. – 1956. – S. 8. – V. 1 –P. 331-335.

379. Pressouyre, G.M. A kinetic trapping model for hydrogen-induced cracking / G.M. Pressouyre, J.M. Bernstein // Acta Met. – 1979. – V. 27. – P. 89-100.

380. Pressouyre, G.M. Trap theory of hydrogen embrittlement / G.M. Pressouyre // Acta Met. – 1980. – V. 28. – № 7. – P. 895-906.

381. Riecke, V. E. Hydrogen uptake by iron during corrosion in neutral to weakly and electrolytes / V. E. Riecke // Werkstoffe und corrosion. – 1978. – V. 29. – S. 106-112.

382. Rodrigner, M.V. Effect of gaseous hydrogen on the dislocation density and the rate of dislocation generation in BCC-iron at room temperature / M.V. Rodrigner, P.J. Ficalora // Scr. Met. – 1986. – V. 20. – № 5. – P. 621-625.

383. San Juan, J. Hydrogen Snoek - Koster relaxation in iron / J. San Juan, G. Fanfoggi, M.L. No, C. Esnouf // *J. Phys. F.: Metal. Phys.* – 1987. – V. 17. – P. 837-849.
384. Seeger, A. On the location of positive muons and solute hydrogen atoms in alpha iron / A Seeger // *Phys. Lett.* – 1976. – V. 58A. – № 2. – P. 137-138.
385. Shashkova, L.V. Definition of Factor Cracking Strength of High Tensile Strength Steel in Sour Hydrogen Sulfide Medium: Proceedings of 14th International Conference «Mechanika 2009» / L.V. Shashkova, E.A. Savchenkov. – Lithuania, Kaunas: Kaunas University of Technology, 2009. – P. 361-363.
386. Shultz, A. Robertson W. Hydrogen absorption, embrittlement and stress corrosion cracking of steel / A. Shultz, W. Robertson // *Corrosion.* – 1957. – V. 13. – № 7. – P. 437-456.
387. Sieradzki, K. The mechanism of hydrogen embrittlement: adsorption or decohesion / K. Sieradzki, P.J. Ficalora // *Scr. Met.* – 1980. – V. 14. – № 6. – P. 641-644.
388. Smialowski, M. Hydrogen in steel / M. Smialowski. – Oxford, London, Warszawa, 1962. – 452 p.
389. Tabata, T. Direct Observation of the Effect of Hydrogen on the Mechanical Properties of Iron / T. Tabata // *Нихон киндзүку гаккай найхо, Bull. Jap. Inst. Met.* – 1985. – V. 24. – № 6. – P. 458-493.
390. Thomson, R.J. Brittle fracture in a ductile material with application to hydrogen embrittlement / R.J. Thomson // *Matер. Sci.* – 1978. – V. 13. – № 1. – P. 128-142.
391. Tien, I.K. Hydrogen transport by dislocations / I.K. Tien, A.W. Thompson, I.M. Bernstein, R.I. Richards // *Met. Trans.* – 1976. – V. 7. – № 6. – P. 821-829.
392. Tobe, J. Effect of hydrogen on yield of iron / J. Tobe, W.R. Tyson // *Scr. Met.*, 1977. – V. 11. – № 10. – P. 849-852.

393. Troiano, A.R. The role of hydrogen and other interstitials in the mechanical behavior of metals / A.R. Troiano // Trans. Amer. Soc. for Metals. – 1960. – V. L II. – P. 54-80.

394. Van Leeuwen, H.P. A failure criterion for internal hydrogen embrittlement / H.P. Van Leeuwen // Eng. Fracture Mechanics. – 1977. – V. 9. – P. 291-296.

395. Van Leeuwen, H.P. Embrittlement by internal and by external hydrogen / H.P. Van Leeuwen // Corrosion. – 1975. – V. 31. – № 5 – P. 154-159.

396. Van Leeuwen, H.P. On the decohesion model of hydrogen embrittlement / H.P. Van Leeuwen // Corrosion. – 1976. – V. 32. – № 1 – P. 34-37.

397. Van Leeuwen, H.P. Quantitative analysis of hydrogen-induced cracking: Proc. 2-nd Intern. Congr. «Hydrogen in metals» / H.P. Van Leeuwen – Paris: Editions Sci. of Indust., 1978. – V. 1. – P. 1-10.

398. Wallace, J. P. Ordering of Hydrogen in α – iron / J. P. Wallace // Scr. Met. – 1978. – V. 12. – P. 791-794.

399. West, J.N. Chemical potential and surface energy in stress-corrosion cracking / J.N. West // Met. Sci. – 1980. – V. 14. – № 11. – P. 534-540.

400. Zapffe, C. Discussion of metall are welding of steel / C. Zapffe // Trans. Amer. Sos. Met. – 1974. – V. 39. – P. 191-192.