

ДИССИПАТИВНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ТОНКОЙ И МИКРОСТРУКТУРЫ СТАЛИ В УСЛОВИЯХ ДИФФУЗИОННОГО ПЕРЕНОСА ВОДОРОДА

Статья посвящена исследованиям открытой системы сталь – водород в условиях диффузионного переноса примеси внедрения. Использованы метод рентгеновской дифракции *in situ* в процессе электрохимического наводороживания мембран и электронная микроскопия для изучения превращений дефектной структуры металла. Установлены повторяемость процессов накопления и разрядки микронапряжений с перестройкой дефектной структуры в ОКР, миграция границ, образование деформационного рельефа, субструктурь и пористости. Исходная структура стали влияет на кинетику превращений.

Насыщение металла водородом при электрохимических процессах обусловлено значительным локальным воздействием на поверхность эффективного давления

$$P \text{ (МПа)} \cdot 1,7 \cdot 10^6 j \text{ (mA / см}^2\text{)},$$

где j – плотность тока катодной поляризации [1]. Металлическая система в микрообластях металл–водородного взаимодействия становится неустойчивой и испытывает диссипативные структурные превращения, при которых роль параметра порядка играет диффузионный поток, сопряженное поле и управляющий параметр сводятся к градиентам химического потенциала и концентрации водорода [2, 3]. В работах [4, 5] установлено, что массоперенос электрохимического водорода через кристаллическую решетку феррита при комнатной температуре создает ориентированные преимущественно по линиям дифракции (110) деформации кристалла, причем величина локальных микронапряжений может превышать сопротивления сдвигу дислокаций. Водород инициирует диффузионно-вязкую или сдвиговую микропластичность. В перлите наблюдали дробление и диссоциацию пластинок цементита.

Ниже в развитие исследований [4, 5] изучали влияние диффузионного движения электрохимического водорода на структурные превращения стали, находящейся в различном исходном состоянии. Методика проведения экспериментов по рентгеновской дифракции *in situ* в процессе наводороживания мембран изложена в работах [4, 5]. Мембранны наводороживали в сероводородсодержащей воде, подкисленной соляной кислотой до pH = 0,6, без наложения внешней катодной поляризации. При этом период нестационарной диффузии равнялся 2,5 – 3 часа, а концентрация водорода в стали 20 возрастала до 8 см³/100 г металла [5]. Электронно-микроскопический анализ структур проводили методом угольных реплик на микроскопах Тесла, АКА-100. Образцы травили в четырехпроцентном спиртовом растворе азотной кислоты. Поверхность диффузионной стороны мембран до и после водородного воздействия и изломы снимали на растровом электронном микроскопе РЭМ-100У.

Сводка структур и режимов термической обработки стали перед наводороживанием дана в табл. 1.

Таблица 1. Режимы термообработок и структуры стали

№ режима	Материал	Обработка материала	Структура
1	Сталь 20	Отжиг при 920° С • 1 час, охлаждение с печью	Равновесная, неоднородная, после перекристаллизации (феррит + перлит)
2		Отпуск при 680° С • 1 час, охлаждение с печью + пластическая деформация растяжением ~ 5%	Содержит дефекты после пластической деформации (незакрепленные)
3		Отпуск при 680° С • 1 час, охлаждение с печью	Неоднородная, (феррит + перлит). Остаточные микронапряжения
4		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		Нормализация + взрывная обработка косой ударной волной Р = 4 ГПа + отпуск при 300° С □ 1 час (ВЗТО)	Метастабильная структура феррита после взрыва, частичное растворение цементита
6		Нормализация + взрывная обработка косой ударной волной Р = 4 ГПа + отпуск при 620° С □ 1 час (ВЗТО)	Ячеисто-полигональная структура дислокаций. Дисперсные выделения цементита по субструктуре
7	30 XMA	Нагрев при 880° С • 20 мин, закалка в воду + отпуск при 300° С • 40 мин	Метастабильная переходная структура (бейнит)
8		Нагрев при 880° С • 20 мин, закалка в воду + отпуск при 680° С • 40 мин (улучшение)	Структура равновесная, однородная (сорбит)

Съемку дифракционных линий (110), (211), (220) проводили в железном K_{α} -излучении с интервалом один час в течение семи часов непрерывного наводороживания, после чего раствор сливали и через сутки съемку повторяли. Физическое уширение β и интегральные интенсивности J дифракционных максимумов определяли методом гармонического анализа профиля рентгеновской линии, период элементарной ячейки – методом графической экстраполяции [5].

При обработке экспериментальных результатов рассчитывали отношение $\beta_{220} / \beta_{110} = K$. Одновременно для этих линий вычисляли отношение $\sec \theta_{220} / \sec \theta_{110}$ и $\tan \theta_{220} / \tan \theta_{110}$, которые в нашем случае равны соответственно 3 и 6. Известно [6, 7], что при условии $\sec \theta_{220} / \sec \theta_{110} < K < \tan \theta_{220} / \tan \theta_{110}$ 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 неоднородностью периода решетки, т. е. микронапряжениями.

Если уширение β вызвано только микронапряжениями ($K \geq 6$), величина искажения параметра решетки в направлении, перпендику-

лярном плоскости отражения (hkl), может быть вычислена по формуле наиболее точно при больших hkl_{220} , hkl_{211} [7]:

$$\Delta a / a = \beta / 4 \operatorname{tg} \theta_{hkl}$$

Если уширение β вызвано только измельчением ОКР, то размер ОКР в направлении нормальном к hkl может быть вычислен по формуле [7]:

$$D_{hkl} = 0,94 \lambda / \beta_{hkl} \cdot \cos \theta_{hkl},$$

где $\lambda = 1,932$ • для K_{α} -излучения железа;
 $\cos \theta_{110} = 0,8792$ [8].

Сводка результатов влияния диффузии водорода на тонкую структуру стали представлена в табл. 2 и на рис. 1 и 2. Можно видеть, что в первые 1-2 часа нестационарной диффузии водорода происходит резкое изменение периода кристаллической решетки $\Delta a/a$ по линии (110), микронапряжения релаксируют с образованием ОКР. При непрерывном наводороживании мембран наблюдается повторяемость процессов нарастания индуцированных водородом напряжений и их разрядка с перестройкой дефектной структуры в ОКР, что наглядно иллюстрируют рис. 1 и 2. Картина аналогична для стали 20 и 30ХМА. Исходная структура стали влияет на характер релаксации. Например, период кристаллической решетки по наиболее

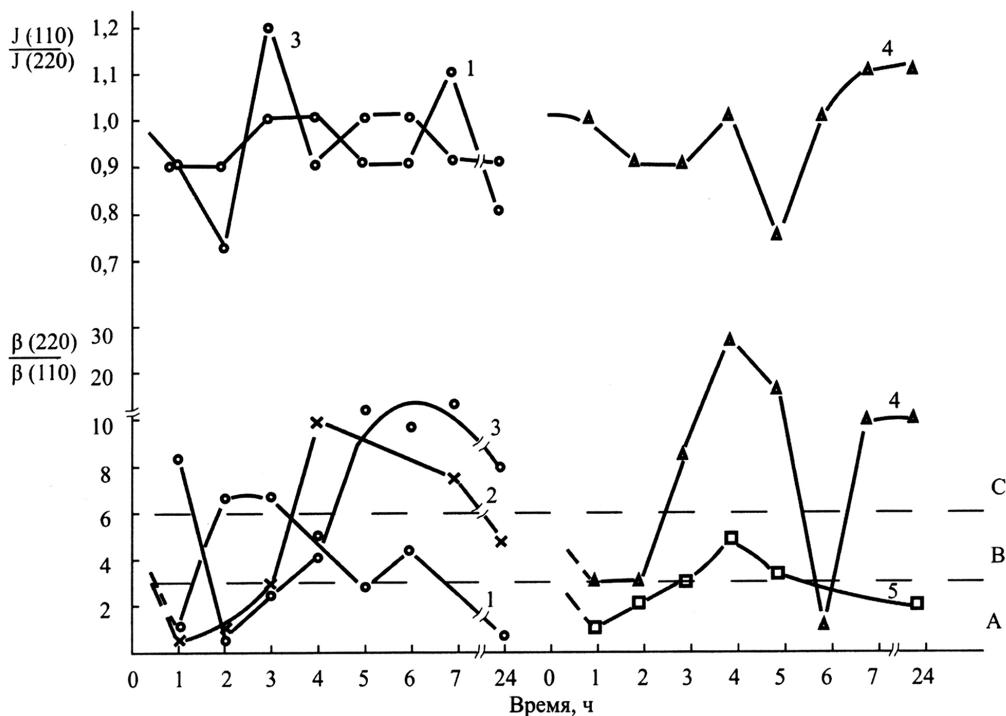


Рисунок 1. Изменение параметров тонкой структуры феррита *in situ* при диффузии водорода через мембранные толщиной 0,5 мм из стали 20. Номера графиков соответствуют режимам термообработки стали по табл. 1; А, В, С – области дефектов с выделением ОКР, совместно ОКР и микронапряжений и только микронапряжений соответственно; 24 часа – время выдержки (дегазации) мембран после слива электролита.

чувствительной линии (110) под влиянием диффузии водорода изменяется в отрицательную сторону (эффект сжатия). Однако сталь 20 после 5% деформации растяжением имеет увеличенный период $\Delta a/a$ по линии (110), и диффузия водорода инициирует пластическую релаксацию. Бейнит стали 30ХМА (режим 7) под влиянием диффузионного движения водорода к пластической релаксации не чувствителен. Изменения интенсивности (рис. 2) и рост искажений кристаллической решетки (табл. 2) могут свидетельствовать о том, что диссипативные процессы в структуре бейнита происходят с образованием микротрещин. Размеры ОКР изменяются в пределах 0,4 x 0,8 x 3,0 мкм у стали 20 и улучшенной стали 30ХМА. Для высокопрочной стали 30ХМА размер ОКР равен 0,004 мкм, что подтверждает стесненность пластической релаксации в структуре бейнита.

Таким образом, индуцированная водородом структурная релаксация происходит на атомном и субзеренном масштабных уровнях.

Выдержка мембран в течение суток на воздухе ведет к эффилюзии подвижного водорода из металла и неполному восстановлению характеристик тонкой структуры. Полной обратимости не происходит. Ячеисто-полигональная субструктура стали 20 после ВЗТО (режим 6) имеет наиболее выраженную водородостойкость.

Интегральная интенсивность дифракционных рефлексов по наиболее чувствительным линиям (hkl) при наводороживании стали уменьшается, что свидетельствует о влиянии диффузионного дрейфа водорода на смещение атомов металла. Увеличение интенсивности отмечалось при наводороживании стали 20, подвергнутой гомогенизации при закалке и старению при 120° С, и стали 30ХМА со структурой бейнита (табл. 2). Характерны немонотонные изменения относительной интенсивности J_{110} / J_{220} за время диффузионного движения водорода (рис. 1, 2). Аномально быстрый диффузионный дрейф водорода через кристаллическую решетку инициирует динамические смещения атомов, создает сеть дефектов и микронапряжения, стимулирует движение вакансий, реакции между дислокациями, активирует источники генерации дислокаций. Водород может оседать на дефектах структуры. Ранее [9] установлено, что высокоподвижный водород в стали 20 уменьшает термическую

компоненту – напряжение τ_o трения дислокаций, не изменяя константу K_y в зависимости Холла – Петча. После 1,5–2,0 ч наводороживания и нагружения кручением линии деформирования короткие, с различной внутренней ориентацией, появляются расширенные линии сдвига, петли. Вид рельефа свидетельствует о множественном и поперечном скольжении. Водород, связанный ловушками (наводороживание 20 ч), увеличивал τ_o и снижал K_y . Линии сдвига становились длинные, пилообразной формы [9].

На рис. 3 показаны исходные структуры стали и превращения, индуцированные диффузионным переносом водорода. Неравномерная диффузия ведет к миграции границ зерен (рис. 3-2); поверхность мембранны рельефно декорирована дислокациями и выбросами водорода, по Ориани [10] – протуберанцами (рис. 3-3); образуется вакансационно-водородная пористость (рис. 3-4); водород декорирует поверхностные дислокации и субструктурную (рис. 3-6); ямки вязкого излома отожженного армко-железа после наводороживания измельчаются (рис. 3-8).

Можно констатировать, что полученные *in situ* результаты экспериментального исследова-

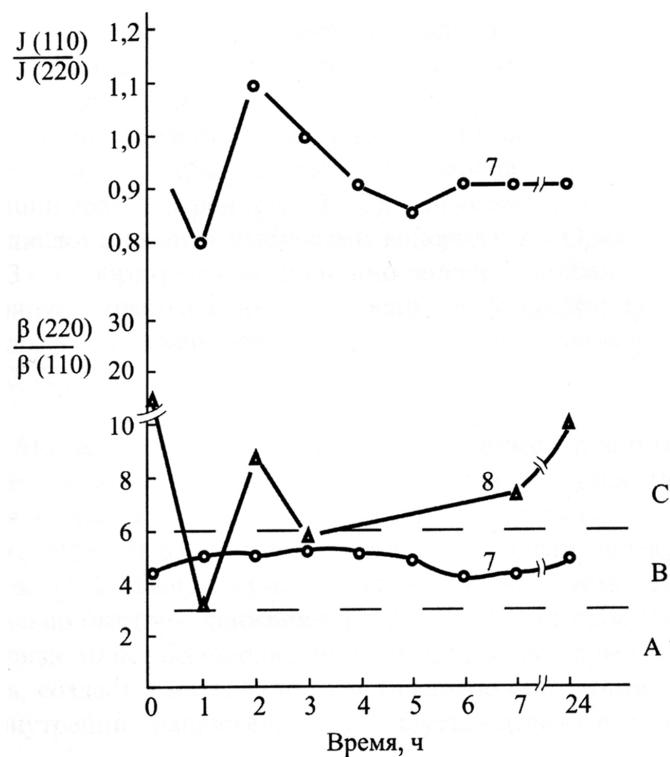


Рисунок 2. Изменение параметров тонкой структуры феррита стали 30ХМА *in situ* при диффузии водорода через мембранны (0,5 мм). Номера графиков соответствуют данным табл. 1; области А, В, С те же, что на рис. 1

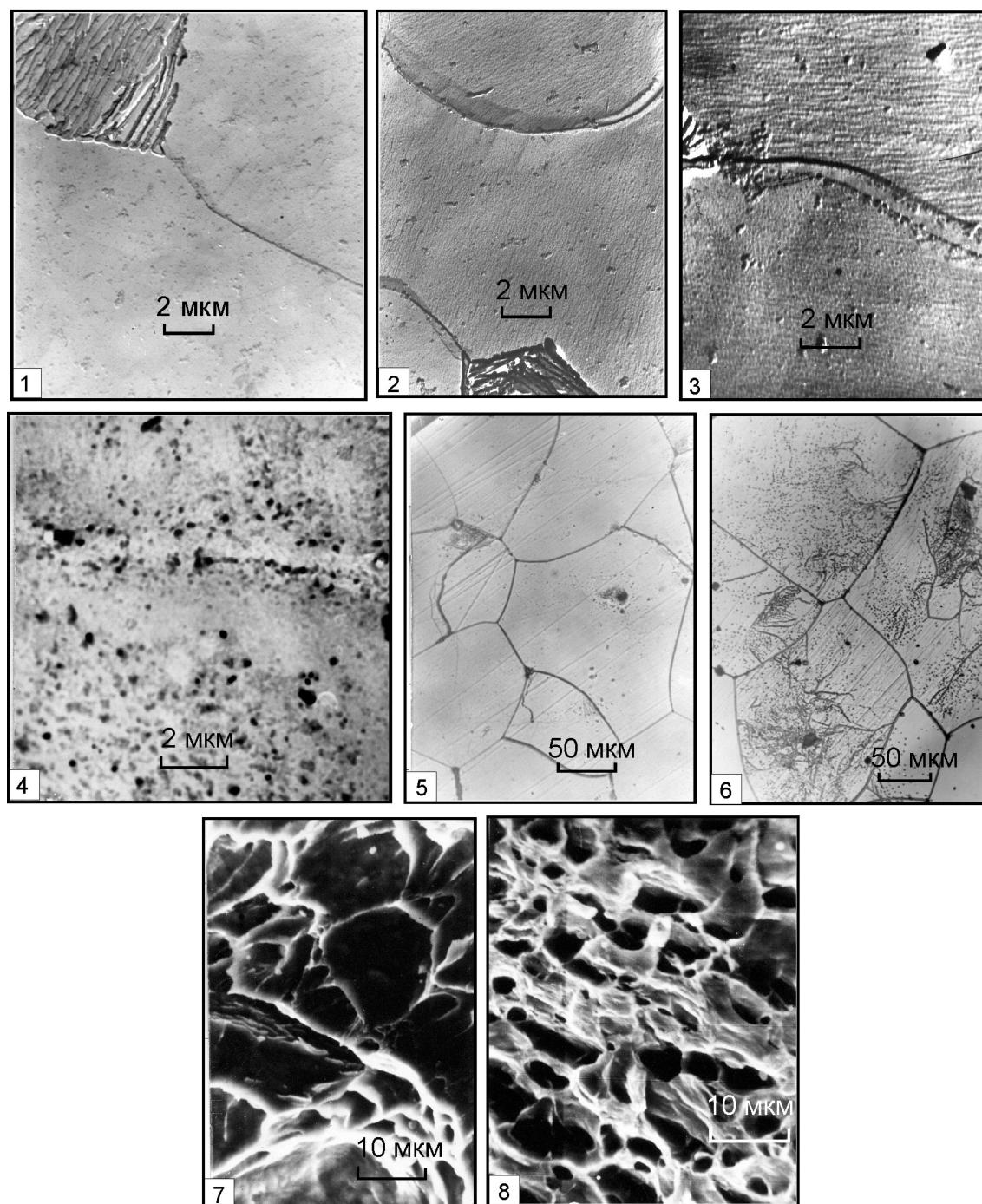


Рисунок 3. Диссипативные превращения микроструктуры стали в условиях диффузионного переноса водорода через мембранны в течение семи часов.

1 – 4 – сталь 20 в исходном состоянии (1) и после диффузии водорода (2–4);
5, 6 – кремнистое железо до (5) и после (6) диффузии водорода;
7, 8 – изломы отожженного армко-железа перед (7) и после наводороживания (8).

Таблица 2. Избирательное влияние диффузии водорода на характеристики тонкой структуры стали по наиболее чувствительным линиям (hkl)

Время диффузии, час	Сталь 20												Сталь 30 XMA			
	1		2		3		4		5		6		7		8	
	$\frac{\Delta a/a}{x10^{-3}}$	$\frac{J}{J_0}$														
	(110)	(211)	(110)	(220)	(110)	(110)	(110)	(211)	(110)	(110)	(110)	(110)	(110)	(220)	(110)	(110)
исх.	0	1	+2,6	1		1		1		1		1		1		1
1	-3,1	0,8	+1,3	1	-3	1	-1,3	1,15	-2,8	0,85	-0,8	0,95	-0,9	2	-1,9	1
2	-1,4	0,9	+1,2	0,95	-3,4	0,8	-1,1	1,2	-2,8	0,8	-0,6	1	-0,4	0,95	-1,7	1
3	-1,4	0,8	+1,2	0,95	-2,5	1	-1	1,1	-2,8	0,8	-0,5	1	-0,6	1	-1,8	0,9
4	-1,4	0,8	+1,1	0,8	-3	0,9	-0,1	1,1	-2,8	0,8	-0,5	0,95	-0,6	1,1	-1,6	
5	-1,5	0,9			-1,7	0,9	+1,3	1,1	-2,7		-0,3	0,96	-0,8	1,1		
6	-1,5	0,95	+0,8		-3,5	0,9	-1	1,2	-2,7		-0,4	1	-1,2	1		
7	-1,5		+0,7	0,8	-2	0,9	-0,6	1	-2,6		-0,5	1	-1,7	1		
24	-0,5	0,9	+1,8	0,9	-0,7	1	+0,7	1,1	-1,4	0,9	0	1		1,1	-1,6	0,9

* 1 - 8 номера режимов термообработки по табл. 1;
24 ч – выдержка на воздухе после слива электролита.

ния влияния диффузионного движения водорода на превращения тонкой и микроструктуры стали согласуются с физической интерпретацией процесса наводороживания железа в модели молекулярной динамики [11]. Авторы [11] компьютерным моделированием установили, что водород при аномально быстром движении через кристаллическое α -железо при температуре вблизи 300К бомбардирует потенциальные ба-

рьеры – узлы прочности кристалла, создает в материале разветвленную сеть дефектов, обуславливающих 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.

Список использованной литературы:

- Гельд П.В., Рябов Р.А. Водород в металлах и сплавах . - М.: Металлургия, 1974. – 272 с.
- Савченков Э.А. Фрактальный спектр энергий разрушения структур диффузионно-активированной водородом стали // Вестник ОГУ, 2004. - № 2. - С. 158-162.
- Олемской А.И., Кацнельсон А.А. Синергетика конденсированной среды. - М: Едиториал УРСС, 2003. - 336 с.
- Савченков Э.А., Шашкова В.К., Воронова В.М., Козюлин А.В. Структурные превращения перлитной стали под действием низкотемпературной диффузии водорода // Изв. АН СССР. Металлы, 1988. - № 6. – С. 49 – 51.
- Савченков Э.А., Шашкова Л.В., Шашкова В.К. Влияние диффузионного движения водорода на характеристики тонкой структуры и микродеформацию феррита // Изв. РАН. Металлы, 1997. - № 4. – С. 75 – 79.
- Косолапов Г.Ф. Рентгенография. - М: Высшая школа, 1962. - 332 с.
- Горелик С.С., Росторгуев Л.Н., Скаков Ю.А. Рентгенографический и электроннооптический анализ. - М.: Металлургия, 1970. - 367 с.
- Миркин М.И. Справочник по рентгенографическому анализу поликристаллов. - М.: Физ. - мат. изд - во, 1961. - 863 с.
- Савченков Э.А., Айткулов Р.Р. Особенности упрочнения и разупрочнения железа и стали водородом // Металлофизика, 1984. - т. 6. - №2. - С. 48 - 51.
- Argmacanqui M.E., Oriani R.A. Lattice expansion and contraction in sputtered metal films to hydrogen charging // Mat. Sci. Eng., 1987. - v. 92. - P. 127 - 132.
- Полухин В.А., Белякова Р.М., Ватолин Н.А., Пастухов Э.А. Влияние диффузионного движения водорода на структуру железа в кристаллическом, жидкоком и аморфном состояниях // ДАН СССР. Физика, 1987. - т. 296. - № 3. - С. 591 - 595.