

ПАРАМЕТР ПОВРЕЖДАЕМОСТИ И КЛАСТЕРНЫЙ МЕХАНИЗМ ВОДОРОДНОЙ ХРУПКОСТИ СТАЛИ

На основе закона водородной повреждаемости исследуются особенности кластерного механизма хрупкого разрушения системы «сталь – водород» в условиях нестационарной диффузии примеси. Установлено, что металл-водородные кластеры являются тонкими дисками диаметром от пяти до сорока ангстрем. Получены изображения зон кластеров на изломах стали при отрыве и чистом сдвиге. Сделан анализ существующих представлений о кластеризации примесей внедрения. Новым результатом является обоснование динамических подвижных состояний металла-водородных кластеров со свойствами сверхупругости.

Результаты экспериментального исследования кинетики влияния диффузионного движения водорода на механические свойства стали в обобщенном виде представляет феноменологический закон водородной повреждаемости: понижение сопротивления стали отрыву (микроскопу) $\Delta S/S$, отнесенное к функции концентрации (активности) $\Gamma(c)$ водорода в металле, определяет структурно-чувствительную характеристику (ω) материала – параметр его водородной повреждаемости (ПВП) [1]:

$$\omega = (\Delta S/S)/\Delta\Gamma(c) \quad (1)$$

В работе [1] выполнен термодинамический анализ соотношения (1), которое рассмотрено также с позиций современных структурной и кинетической теорий физики пластической деформации и разрушения. Установлено, что ПВП определяет работу микродеформации и разрушения материала в локальной области $V_{акт}$ металла-водородного взаимодействия (работу образования субмикротрещины):

$$\omega = kT/\sigma V_{акт} \quad (2)$$

Водород в металле создает локальные микронапряжения $\Delta\sigma$:

$$\Delta\sigma \cdot V_{акт} = kT \cdot \Delta\Gamma(c), \quad (3)$$

Таблица. Параметр водородной повреждаемости (ω) и активационные характеристики хрупкого разрушения стали *

№ п/п	Сталь	S, МПа	$\sigma_{0,2}$, МПа	ω , %	W _{акт}		V _{акт} $\times 10^{-30}$, м ³	Диаметр кластера, Å
					эВ	МДж/м ³		
1	30ХМА, закалка и отпуск 400° С	2200	870	30	0,09	1170	16	6
2	AISI 4340	-	1720	30	0,09	1170	8	4
3	18ХГМФ, отпуск 740° С	1500	650	18	0,14	1950	36	9
4	Сталь 20, нормализация	960	300	5	0,52	7022	276	24
5	X46, контролируемая прокатка	1150	380	2,8	0,93	12540	389	29
6	30ХМА, улучшение	1630	670	2,6	0,99	13500	238	23
7	Сталь 20 с ячеисто-полигональной субструктурой после ВЗТО	1050	350	1,5	1,73	23400	790	41

* Примечание. Период кристаллической решетки σ – фазы железа $d = 2,86 \times 10^{-10}$ м; $kT = 4,14 \times 10^{-21}$ Дж = 0,026 эВ, температура комнатная; ВЗТО – взрывная и термическая обработка.

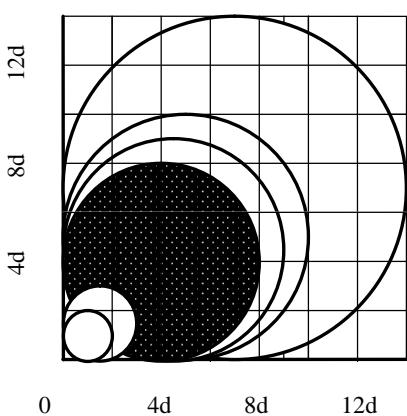


Рисунок 1. Типоразмерная схема плоских дископодобных металл – водородных кластеров – источников хрупкого разрушения стали. Экспериментальные данные представлены в таблице; d – период кристаллической решетки феррита.

диффузии водорода через мембранные и измерениях *in situ* кинетической микротвердости диффузионной стороны мембран из кремнистого железа и стали 30ХМА (улучшение) обнаружено явление сверхупругости (водородоупругости): модуль упругости металлов понижался соответственно в тридцать и четыре раза. Разупрочнение происходит за счет увеличения упругой податливости системы металл – водород. Кратность увеличения абсолютных значений упругой деформации вдавливания на кремнистом железе после одного часа диффузии водорода составила 8, а на стали 30ХМА – 2,5 [2]. Сделан вывод, что водородоупругость и дефект модуля упругости ОЦК сплавов железа в условиях нестационарной диффузии водорода и нагружения металла обусловлены возмущением водородом электронной подсистемы и бомбардировкой уз-

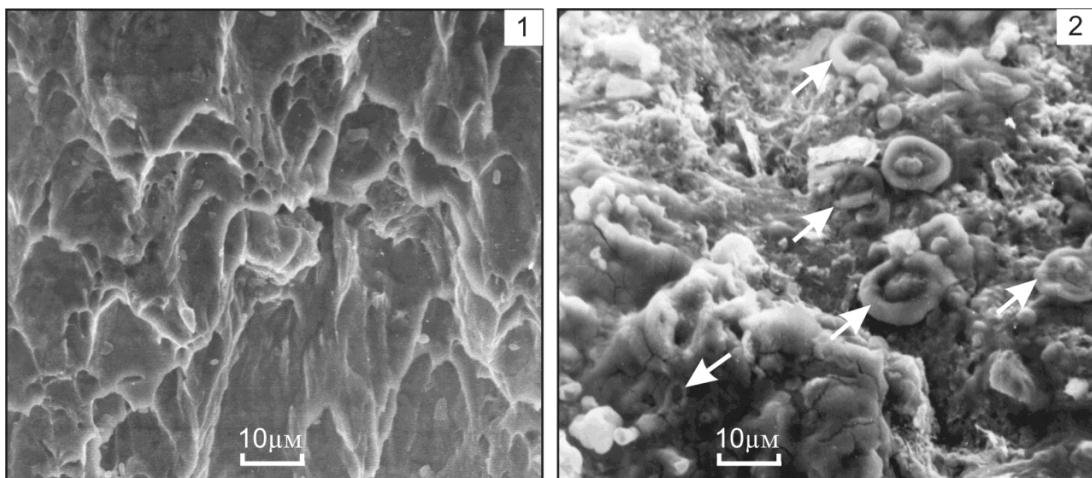


Рисунок 2. Микрорельеф изломов чистого сдвига стали 20 в исходном (1) и наводороженном (2) состояниях. Растровый микроскоп JSM-50A. Стрелками отмечены дискообразные (тарельчатые) участки экструзии металла на поверхность излома (места Me-H подвижных зон – кластеров).

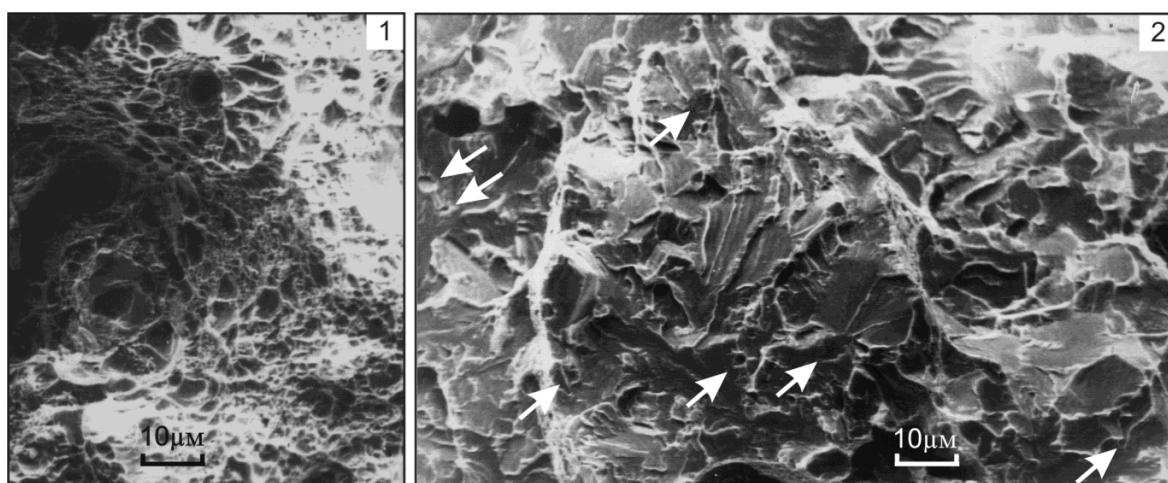


Рисунок 3. Поверхности разрушения при разрыве стали 18ХГМФ в исходном состоянии (1) и после наводороживания на стадии нестационарной диффузии (2). Стрелками отмечены кластерные центры инициирования микропор.

лов прочности кристаллов [2]. Водородоупругость проявляется как кинетический фазовый переход Me-H-системы по типу мартенситного превращения. При стационарной диффузии водорода эффект сверхупругости исчезал.

Использование ПВП в задачах диагностики и зондирования свойств структур стали на микроуровне позволило впервые экспериментально обнаружить фрактальную зависимость энергетического спектра разрыва структур стали, контролируемую фундаментальными свойствами кристаллической решетки [3]. Тем самым экспериментально подтверждена синергетическая гипотеза мультифрактальности перестраивающегося потенциального рельефа материалов и установлена возможность энергетической параметризации структур.

Ниже, в развитие работ [1-3], по значениям ПВП исследуются локальные зоны металл-водородного взаимодействия – активационные объемы разрушения стали. В таблице представлены экспериментальные значения ПВП и активационные характеристики микроскопа различных марок стали [3].

При расчете по уравнению (2) значений $V_{акт}$ исходим из модели микроскопа: разрушение отрывом происходит при достижении предела текучести стали. Из таблицы видно, что ответственные за разрушение объемы металл-водородного (Me – H) взаимодействия изменяются от единиц до десятков элементарных ячеек кристаллической решетки феррита, то есть являются атомными Me-H кластерами.

Следует отметить, что информация о различного типа кластерах в металлах, в частности о склонности примесных атомов внедрения к сегрегации, обширна и касается разнообразных твердых растворов атомов малого размера (например, H, C, N, O) в преимущественно переходных металлах [4]. В работе [4] представлен обзор и анализ наиболее значимых результатов в этой области. Взаимодействие атомов водорода с вакансиями, примесными атомами, дислокациями исследовалось методами внутреннего трения. Авторы [4] отмечают, что теоретическая оценка энергии связи растворенных атомов водорода с точечными дефектами – сложная задача, требующая информации об электронной и фононной структурах систем; надежные количественные оценки пока отсутствуют. Электронная микроскопия обнаружила дископодобные плоские {100} скопления атомов азота в молибдене; в высокоуглеродистом мартенсите рентгеновское рассеяние и мессбауэровские спектры свидетельствуют о наличии плоских и тонких зон атомов углерода [4].

Представления о кластерном механизме ВХ железа и стали развивал Fujita [5]. Он оценил изменение энергии кристаллической решетки при выделении водорода в плоскостные (тательчатые) кластеры – диски, учитывая процесс агрегатирования водорода в локальной зоне, влияние внешних растягивающих напряжений и энергию петли дислокации, возникающей вокруг кластера. Автор [5] рассматривал водородные кластеры как выделения водорода в дефектных местах решетки, стимулированные концентрацией напряжений, то есть как этап необратимой ВХ.

Tabata после катодного наводороживания и деформирования монокристаллов железа *in situ* в колонне высоковольтного электронного микроскопа наблюдал дискообразные металл-водородные образования на плоскостях {100} и {110}. Вокруг плоских дисков возникали деформационный рельеф и микротрешины. Диски имели диаметры от 50 нм до 0,2 мкм [6].

Wallace [7] исходил из представлений о размещении растворенных атомов водорода в тетрапорах ОЦК – железа и произвел упрощенный расчет изменения потенциала парного взаимодействия с учетом локальной дисторсии по направлениям <110> и <100>. Дисторсия решетки создает дальнодействующее упругое притяжение растворенных атомов водорода, что стимулирует упорядочивание последних на подрешетке включений. Обычная плоскость упорядочивания {100}. Занятые атомами внедрения тетрапоры в ОЦК – решетке в поле внешних напряжений могут образовать плоскости (110) или (100). В первом случае облегчается сдвиг, а во втором – скол.

Таким образом, имеющаяся информация о стационарном агрегировании точечных дефектов в металлах позволяет считать, что металл-водородные атомные кластеры имеют форму тонких плоских дисков. Предполагая толщину диска равной диаметру внедренного атома водорода $d_h = 0,6$ ангстрем, зная $V_{акт}$, оценили диаметры водородных кластеров при разрушении стали отрывом.

Результаты внесены в таблицу, из которой видно, что диаметры Me-H-кластеров для разных структур стали принимают значения от 5 до 40 ангстрем. Схема типо-размеров Me-H-кластеров представлена на рис. 1.

В условиях нестационарной диффузии водорода Me-H-кластеры, в соответствии с [2], являются сверхупругими зонами с дефектом модуля упругости и повышенной упругой деформацией. В условиях всестороннего растяжения металла при испытании на отрыв Me-H-кластеры – это

зоны облегченного, но заторможенного матрицей сдвига. При испытании нами стали 20 на чистый сдвиг в условиях нестационарной диффузии водорода микрорельеф пластической деформации вблизи кромки разрушения выявил короткие, с различной ориентацией линии деформирования, расширенные линии сдвига, петли дислокаций [8]. На рис. 2 представлены электронные фрактографии изломов при кручении трубчатых образцов из стали 20 (размер зерна 65 мкм) исходной и после наводороживания в течение 1,5-2 ч в насыщенном сероводородном электролите с подкислением соляной кислотой до pH = 0,6. Исходный излом имеет типичный вид ямочного вязкого среза. В изломе наводороженного металла видны массовые тарельчатого типа зоны выноса металла на поверхность – проявление диффузионно-кооперативного эффекта стимулированной экструзии металла. Участки вязкого ямочного среза отсутствуют. Тарельчатые зоны – подвижные металл-водородные кластеры диаметром от 10 мкм и ниже. В центре дисков находятся кратеры (от 1 до 5) выброса водорода из металла. Характерно, что экструзия металла по окружности тарельчатых зон превосходит деформацию выдавливания металла в кратерах. Выявляются границы субзеренной структуры стали, но тарельчатые зоны, как правило, возникают внутри субзерен. Поверхность излома напоминает кипение жидкости. Тарельчатые зоны металл-водородных подвижных кластеров – проявление гидродинамической моды вязкого течения металла, стимулированного нестационарной диффузией водорода и напряжениями сдвига.

После 25-30 ч наводороживания (этап необратимой ВХ) поверхность изломов чистого сдвига имела вид крупных ламелей, изъеденных ямками и порами. Тарельчатых выделений не наблюдалось.

После испытания на отрыв (разрыв) цилиндрических образцов с острым надрезом в исходном состоянии стали в изломе видны ячейки

вязкого отрыва – рис. 3-1. В изломе разрыва образцов, наводороженных на стадии нестационарной диффузии, видны множественные внутризеренные и транскристаллитные фасетки хрупкого скола – рис. 3-2. Можно проследить, что скол инициируется из центров диско-подобных металл-водородных кластеров (на рис. 3-2 отмечены стрелками).

Подчеркнем, что закон водородной повреждаемости стали (1) и ПВП (2) позволили обнаружить Ме-Н атомные кластеры как подвижные водородоупругие зоны, возникающие при нестационарной диффузии водорода и проявляющие себя под нагрузкой. Размеры кластеров определяются параметром водородной повреждаемости структуры. Кластерные водородоупругие зоны – очаги заторможенных матрицей сдвигов (фрустронов [9]) – источники хрупкого разрушения. В дальнейшем развивается необратимая ВХ.

Авторы [10] после высокотемпературного наводороживания γ -железа под большим давлением газа и охлаждения его в интервале температур полиморфного α – γ превращения наблюдали эффект аномального течения металла под собственным весом. В 1986 г. явление возникновения подвижных водородонасыщенных метастабильных зон при полиморфном превращении металла признано открытием.

В нашем случае эффект возникновения подвижных водородоупругих атомных кластеров в феррите наблюдается при комнатной температуре (рис. 2-2).

Динамическую кластеризацию неравновесной Ме-Н-системы при нестационарной диффузии можно объяснить особенностями аномальной диффузии водорода. Для понимания гиперподвижности привлекаются квантовые представления о туннельных состояниях внедренного водорода. Одна из возможных схем туннелирования в ОЦК – решетке представлена кольцами по тетрапорам в плоскости (100) с центром на октапозиции [11].

Список использованной литературы

1. Савченков Э.А. Отклик конструкционной стали на водородное воздействие//Изв. РАН. Металлы, 1992.-№4.-с.202-208.
2. Савченков Э.А., Шашкова Л.В. Сверхупругость железа и стали в условиях нестационарной диффузии водорода//Изв. РАН. Металлы, 1995.- №2.-с. 118-122.
3. Савченков Э.А. Фрактальный спектр энергий разрушения структур диффузионно-активированной водородом стали//ВЕСНИК ОГУ, 2004.-№2.-с.158-162.
4. Гельд П.В., Рябов Р.А., Кодес Е.С. Водород и несовершенства структуры металла. – М.: Металлургия, 1979. – 221 с.
5. Fujita F.E. The Role of Hydrogen in the Fracture of Iron and Steel//Trans. Japan Inst. Metals, 1976.-v.17.-p.232-238.
6. Tabata Teizo. Direct Observation of the Effect of Hydrogen on the Mechanical Properties of Iron//Нихон киндзуку гаккай наихо, Bull. Jap. Inst. Metals, 1985.-v.24.-№6.-p.458-493.
7. Wallace J. P. Ordering of Hydrogen in δ – iron // Scr. met., 1978.- v. 12. – p. 791 – 794.
8. Савченков Э.А., Айткулов Р.Р. Особенности упрочнения и разупрочнения стали водородом//Металлофизика.– Киев: Наукова думка, 1984.-т. 6.-№2.-с.106-108.
9. Одемской А.И., Каценельсон А.А. Синергетика конденсированной среды.– М.: Едиториал УРСС, 2003.-336с.
10. Диплом на открытие 313. Явление возникновения подвижных водородонасыщенных метастабильных зон при полиморфном превращении металлов/ В.И. Шаповалов, В.Ю. Карпов// Открытия. Изобретения, 1986.- №31.- с. 13.
11. Birnbaum H.K. Hydrogen in BCC metals. Internal fraction and ultrasonic attenuation in solids/ Proc. 6 – th Int. conf. – Tokio, 1977. – p. 73-79.