

Шашкова Л.В.

Оренбургский государственный университет

## ФРАГМЕНТАЦИЯ ПЕРЛИТА СТАЛИ 20 ПРИ НЕСТАЦИОНАРНОЙ ДИФФУЗИИ ВОДОРОДА

**В работе описано явление фрагментации перлита стали 20, наблюдаемое при наводороживании. Использован метод электронной микроскопии для изучения превращений дефектной структуры металла. Показано, что причина явления – релаксации концентрационных водородных микронапряжений. Наблюдаемое явление фрагментации перлита является аккомодационным процессом поворотного типа и наблюдается при комнатных температурах на стадии неравновесной диффузии водорода.**

Одной из современных проблем в науке и производстве является проблема структурной и механической устойчивости металлических конструкций различного назначения при наводороживании. В конструкционные материалы водород проникает при различных технологических процессах из внешней среды, при контакте с влажными сероводородсодержащими средами и т. д. Влажный сероводород – эффективный катализатор наводороживания стали, что приводит к водородной хрупкости (ВХ) и преждевременному разрушению труб и оборудования. В связи с чем, изучение взаимодействия водорода с металлами остается актуальнейшей задачей физики твердого тела, физического материаловедения и металлостроения.

Необходимость управления свойствами системы «металл-водород» стимулирует изучение структурных превращений, происходящих в конструкционных материалах при диффузии водорода. Электронно-микроскопический анализ исходной структуры стали 20 и структуры после наводороживания проводился методом угольных реплик на микроскопах АКА-100 и УИМ-200 фирмы Тесла. Образцы наводороживали в сероводородсодержащей воде, подкисленной соляной кислотой до pH 0,6 без наложения внешней катодной поляризации при комнатной температуре. При этом период нестационарной диффузии равнялся 2,5–3 часа, а концентрация водорода в стали 20 возрастала до  $8 \text{ см}^3/100 \text{ г}$  металла. Образцы травил в четырехпроцентном спиртовом растворе азотной кислоты.

На рисунке 1 представлены результаты микроструктурного анализа исходного и наводороженных образцов, из которых следует, что диффузия водорода приводит к разбиению зерен перлита на блоки, т. е. к фрагмен-

тации и образованию субзеренной структуры перлита. На рисунке 1а представлена исходная структура перлита стали 20. Рисунки 1б, 1в, 1г демонстрируют фрагментированные зерна перлита при различных увеличениях. Обращает на себя внимание тот факт, что субзерна перлита сильно разориентированы.

Явление субзеренной фрагментации перлита под действием водорода следует рассматривать как с позиций организации низкоэнергетических субструктур при достижении критической плотности дислокаций, так и с точки зрения самоорганизации диссипативных структур в точках бифуркационной неустойчивости неравновесной системы «металл-водород». В первом случае движущей силой процесса является стремление системы «металл-водород» в виде упруго или пластически деформируемого твердого тела под действием анизотропных концентрационных напряжений к локальному минимуму свободной энергии. В работе [1] установлено, что массоперенос водорода через кристаллическую решетку феррита при комнатной температуре создает ориентированные, преимущественно по линиям дифракции (110), деформации кристалла, причем величина локальных микронапряжений превышает сопротивление сдвигу дислокаций. Водород инициирует диффузионно-вязкую или сдвиговую микропластичность в зависимости от исходной структуры сплава. Во втором случае процесс образования той или иной доминирующей диссипативной структуры контролируется стремлением системы «металл-водород» к минимуму производства энтропии.

Известно, что водород способствует локализации и неравномерному распределению микродеформации из-за неравномерности диффузии. Микродеформация развивается не

в условиях среднего приложенного напряжения, как это часто принимают, а в поле образующихся разного рода концентраторов напряжений, непрерывное возникновение и релаксация которых лежат в основе пластической деформации. Именно такие стохастические колебания концентрационных анизотропных напряжений наблюдали в [1] при нестационарной диффузии водорода. Увеличения и сбросы напряжений по мере диффузии водорода повторялись, нарастали, достигали максимума через 1-2 часа наводороживания и зависели от исходной структуры и термообработки. С выходом на стационарный режим диффузии, наблюдалось упрочнение.

Как известно, наиболее эффективными концентраторами напряжений являются границы и особенно стыки зерен, от которых и развиваются основные процессы, приводящие к деформации и разрушению. В процессе деформации дислокационная структура изменяется как в объеме зерен, так и на межзеренных границах. В последнем случае на изломах и стыках границ вследствие налипания и зарождения решеточных дислокаций возникают невязки разориентировок. Стыковые дисклинации, образующиеся на изломах и стыках большеугловых границ, являются источниками мощных внутренних напряжений. На рисунке 2а-в схематически представлен процесс формирования в объеме деформируемого кристалла трехмерной сетки линейных источников внутренних напряжений, активизирующих коллективные формы движения близкорасположенных дислокаций [2]. При достижении деформацией порогового значения происходит зарождение на стыковых дисклинациях оборванных дислокационных границ с последующей релаксацией близко-

действующих напряжений на стыковых дислинациях за счет перемещения части невязки разориентировок со стыка в объем зерна. С ростом деформации оборванные дислокационные границы, пересекаясь друг с другом, разбивают кристалл на сильноразориентированные (на десятки градусов) микрофрагменты. Описанный в [2] механизм формирования фрагментированной структуры в процессе деформации работает и при наводороживании, поскольку с ростом концентрации транзитного (высокоподвижного) водорода на стадии нестационарной диффузии возрастают и концентрационные напряжения. Как отмечается в [3] влияние водорода на механические свойства материалов может быть аналогичным пластической деформации. Водород зондирует дефектные места и воздействует на неоднородности структуры, инициируя микропластичность или разруше-

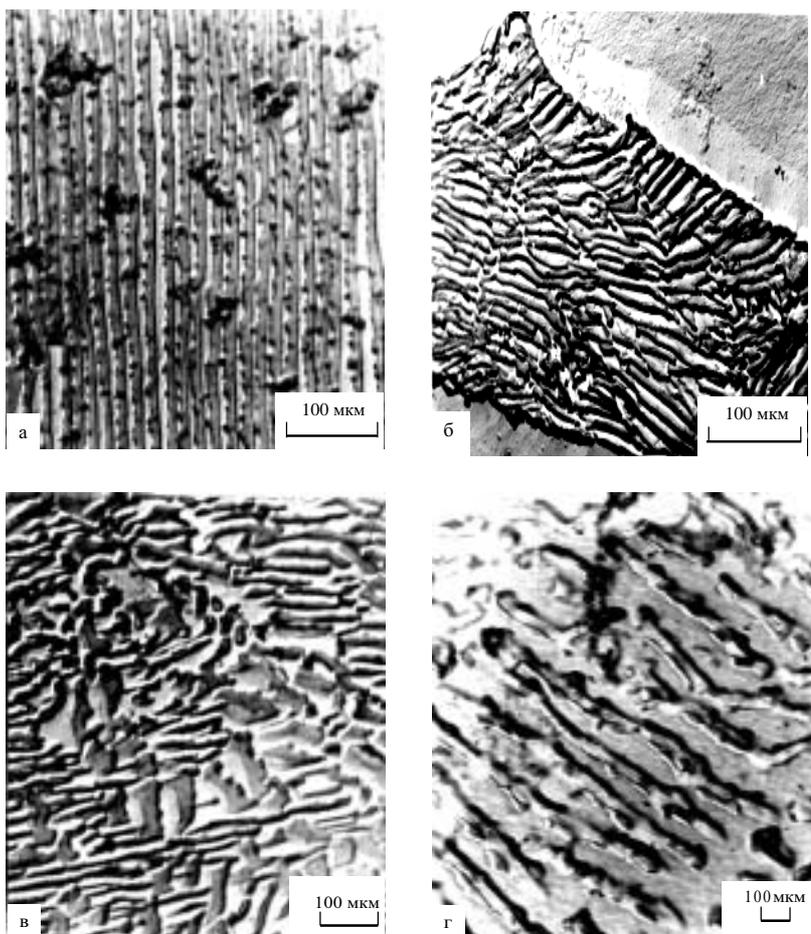


Рисунок 1. Микроструктура перлита стали 20: а) исходное состояние; б), в), г) после наводороживания

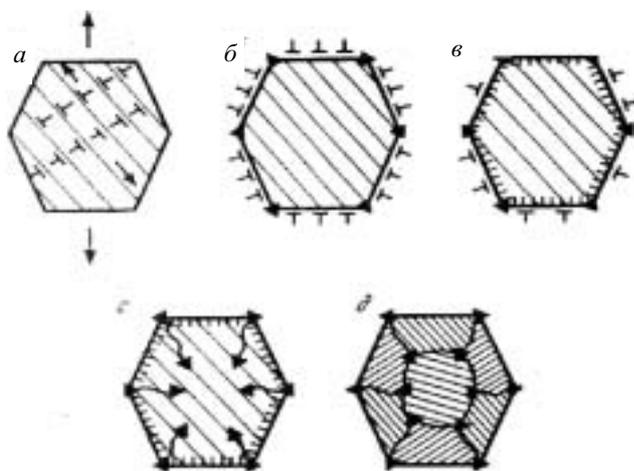


Рисунок 2. Основные этапы процесса развития пластической деформации: а - скольжение дислокаций под действием внешних напряжений; б - образование стыковых дисклинаций (темные треугольники) и несамосогласованных плоских распределений дислокаций; в - действие аккомодационного скольжения (густая штриховка); г - образование оборванных границ - начальный этап фрагментации; д - фрагментированное зерно [2].

ние. Образованные в процессе наводороживания межфрагментарные границы являются границами межзеренного типа, стыки которых представляют собой источники значительных напряжений. В стыках фрагментов зарождаются хрупкие, клиновидные микронесплошности, раскрывающиеся вдоль межфрагментарных границ. Как отмечается в [2] в случае значительной локализации пластической деформации ротации способны вызывать охрупчивание монокристаллов. 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.

Явление субзеренной фрагментации перлита под действием водорода находит объяснение и с позиций синергетического подхода. Системы металл-водород являются открытыми, что приводит к диссипации энергии и порождает нелинейное поведение таких систем. Особенно ярко нелинейные синергетические эффекты проявляются на стадии нестационарной диффузии (при нарастании потока) водорода при комнатных температурах, например, [1,4] и др. Рассмотренная в данной работе субзеренная фраг-

ментация перлита представляет собой структуру диссипативного типа. Металл или сплав, как и любая другая физическая система, относится к классу «пассивных» систем, которым для активизации механизма, «откачивающего» энтропию, необходим приток свободной энергии от внешнего источника. В данном случае таким источником свободной энергии является поток водорода при наводороживании. Экспериментально установлено, что нестационарный водород гиперподвижен. При комнатной температуре его коэффициент диффузии в  $\alpha$ -железе на 12-13 порядков выше, чем других примесей внедрения, и в  $10^{20} - 10^{30}$  раз превышает коэффициент самодиффузии атомов железа [5]. В процессе наводороживания в кристалл закачивается свободная энергия, которая расходуется на работу микродеформации, создание упругих искажений и дефектов кристаллической решетки, а также диссипацию в виде тепла.

Поток водорода в случае нестационарной 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 (транзитный) водород, имеющий высокий термодинамический потенциал, увеличивает энергию фононного газа за счет повышения концентрации ангармонических осцилляторов – атомов внедрения, меняет предельные частоты при растяжении – сжатии кристаллической решетки атомами внедрения [6]. Действие водорода можно представить как возникновение внутреннего разупрочняющего фононного давления. Разупрочнение металла подвижным водородом является экспериментальным фактом, например [7,8] и др. Очевидно, что за счет однородного потока дислокаций невозможно поддерживать постоянство скорости диссипации, так как с ростом концентрации водорода и локализацией микродеформации повышается уровень

внутренних напряжений. При наличии двух типов дефектов (дислокаций и вакансий) рост микронапряжений приводит к их автокаталитическому размножению с последующим переходом в когерентный режим. Установление когерентной связи между ними приводит к коллективным эффектам, не позволяющим рассматривать дислокации и вакансии обычным образом. Принципиально важным является самосогласованный характер поведения ансамбля движущихся дислокаций и вакансий – обусловленное вакансиями облегчение процесса локального переползания дислокаций приводит к усилению их генерации движущимися дислокациями. Как отмечается в [9] автокаталитический характер такого процесса может привести к развитию ротационно-сдвиговой неустойчивости пластического течения. Подобная ситуация наблюдается не только при развитой пластической деформации, но и при интенсивном облучении, имплантации, насыщении металлов атомами малого размера (например, наводороживании) и т. д. В нашем случае потеря устойчивости системы металл-водород, локализация деформации, развитие ротационной пластичности наблюдается на стадии нестационарной диффузии водорода.

Полученные результаты электронно-микроскопического анализа согласуются с результатами работы [10], проведенной ранее. Расчетным путем по результатам рентгеноструктурного анализа было установлено, что расширение интерференционных линий обусловлено измельчением областей когерентного рассеяния (ОКР). Таким образом, был сделан вывод, что в процессе наводороживания микронапряжения релаксируют с образованием блочной структуры. Рассчитана величина блоков. Размеры ОКР изменяются в пределах 0,4 – 0,8 – 3,0 мкм у стали 20 и улучшенной стали 30ХМА. Однако не все структуры ведут себя подобным образом. Было показано, 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

свидетельствовали о том, что диссипативные процессы в структуре бейнита происходят с образованием микротрещин.

Наблюдаемая при электронно-микроскопическом анализе и определенная расчетным путем по результатам рентгеноструктурного анализа фрагментация перлита стали 20 при нестационарной диффузии водорода, подтверждает предсказание теории структурных уровней деформации [11]. Согласно ей, пластическое течение с самого начала представляет собой суперпозицию трансляционных и поворотных мод деформации, протекающих на различных структурных уровнях. Таким образом, наблюдаемая фрагментация перлита стали 20 является аккомодационной деформацией поворотного типа по отношению к трансляционному скольжению. Построение полной картины пластической деформации, наблюдаемой при диффузии водорода, сдерживалось тем, что до последнего времени не в полной мере осознавалась иерархическая природа дефектной природы. С ростом локальных концентрационных напряжений при нарастании потока водорода сначала возникают изолированные дефекты типа вакансий и междоузельных атомов, которые при напряжениях, превышающих критические, объединяются в кластеры и формируют более сложные образования. При этом характерно иерархическое поведение дефектов: так, точечные распределяются в соответствии с поведением линейных и поверхностных, линейные (дислокации) объединяются в малоугловые границы, те формируют блочную (фрагментированную) структуру зерна. Как отмечалось выше, межфрагментарные границы являются границами межзеренного типа, стыки которых представляют собой источники значительных напряжений. В стыках фрагментов зарождаются хрупкие, клиновидные микронесплошности, раскрывающиеся вдоль межфрагментарных границ и наблюдается явление, известное как водородная хрупкость.

В системах металл-водород наглядно демонстрируется ведущий принцип синергетики – «неравновесность – источник упорядоченности». Согласно ему, первоначально устойчивая диссипативная структура, достига-

ет 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 неравновесности структура открытой системы, как правило, измельчается [2]. Действительно, полученные в ходе электронно-микроскопических и ранее, рентгенографических исследований, данные свидетельствуют о том, что перлит стали 20 фрагментируется, т. е. структура перлита измельчается. Система металл-водород в состоянии неравновесности (на стадии нестационарной диф-

фузии) самоорганизуется с образованием диссипативной оптимальной структуры (в данном случае – фрагментированной), необходимой для дальнейшего функционирования системы как целой. Однако исходная структура стали влияет на кинетику превращений при нестационарной диффузии водорода. Как отмечалось выше, в случае высокопрочной стали диссипативные процессы в структуре бейнита происходят с образованием микротрещин. Таким образом, все зависит от адаптационной способности структуры разгрузить концентраторы напряжений подключением следующих структурных уровней деформации.

#### Список использованной литературы:

1. Савченков Э.А., Шашкова Л.В., Шашкова В.К. Влияние диффузионного движения водорода на характеристики тонкой структуры и микродеформацию феррита [Текст] // Изв. РАН РФ. Металлы. – М., 1997. – №4. – с. 75 – 79.
2. Иванова В.С. Синергетика и фракталы в материаловедении [Текст] / В.С. Иванова, А.С. Баланкин, И.Ж. Бунин, А.А. Оксогоев. – М.: Наука, 1994. – 383 с.: ил.
3. Гельд П.В. Водород и несовершенства структуры металлов [Текст] / П.В. Гельд, Р.А. Рябов, Е.С. Кодес. – М.: Металлургия. – 1979. – 221 с.: ил.
4. Савченков Э.А., Шашкова Л.В. Сверхупругость железа и стали в условиях нестационарной диффузии водорода [Текст] // Изв. РАН РФ. Металлы. – М., 1995. – №2. – с. 118 – 122.
5. Диффузионно-кооперативные явления в системах металл-изотопы водорода [Текст] / Сборник информационных материалов Первого Международного семинара «Металл-водород – 92». – Донецк, 1992. – ч. 1. – 124 с. – ч 2. – 50 с.
6. Birnbaum H.K. Hydrogen in BCC metals // Internal friction and ultra – sonic attenuation in solids / Proc. 6th Intern. Conf. Tokyo, 1977. – P.73.
7. Савченков Э.А., Шашкова Л.В., Шашкова В.К. Повреждаемость и оптимизация субструктурного состояния стали при нестационарной диффузии водорода [Текст] // Депон. в ВИНТИ 28.08.2000. – №2319 – ВОО. – М., 2000. – 16с.
8. Савченков Э. А., Шашкова Л. В., Манаков Н.А. Синергетическая концепция водородной повреждаемости металлов и сплавов (этапы развития и перспективы) [Текст] // Вестник ОГУ, Оренбург, 2006. – №1. – т. 2. – с. 133 – 137.
9. Олемской А.И. Синергетика конденсированной среды [Текст] / А.И. Олемской, А.А. Кацнельсон – М: Едиториал УРСС, 2003. – 336 с.: ил.
10. Савченков Э.А., Шашкова Л.В., Шашкова В.К. Диссипативные превращения тонкой и микроструктуры стали в условиях диффузионного переноса водорода [Текст] // ВЕСТНИК ОГУ, Оренбург, 2005. – №10. – с. 178 – 182.
11. Панин В.Е. Структурные уровни пластической деформации и разрушения [Текст] / В.Е. Панин, Ю.В. Гриняев, В.И. Данилов и др. – Новосибирск: Наука. Сиб. отд. – ние, 1990. – 255 с.: ил.

**Статья рекомендована к публикации 25.05.07**