

**федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение  
высшего образования  
«Тольяттинский государственный университет»**

На правах рукописи

Мерсон Евгений Дмитриевич

**ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМА РАЗРУШЕНИЯ И ПРИРОДЫ АКУСТИЧЕСКОЙ  
ЭМИССИИ ПРИ ВОДОРОДНОЙ ХРУПКОСТИ НИЗКОУГЛЕРОДИСТОЙ СТАЛИ**

01.04.07 – Физика конденсированного состояния

Диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук

Научный руководитель: к.ф.-м.н., Виноградов Алексей Юрьевич

Тольятти – 2016

## ОГЛАВЛЕНИЕ

ОГЛАВЛЕНИЕ .....	2
ВВЕДЕНИЕ .....	5
1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР .....	11
1.1. Наводороживание сталей .....	11
1.1.1. Растворимость водорода в железе и сталях. ....	11
1.1.2. Состояние водорода в металле .....	13
1.1.3. Транспорт водорода внутри железа и сталей.....	16
1.1.4. Лабораторные методы наводороживания сталей. ....	18
1.2. Водородная хрупкость сталей .....	22
1.2.1. Необратимая водородная хрупкость низкоуглеродистых сталей.....	23
1.2.2. Обратимая водородная хрупкость углеродистых сталей.....	27
1.2.3. Особенности поверхности разрушения при обратимой ВХ углеродистых сталей .....	28
1.2.4. Теории и механизмы обратимой ВХ.....	32
1.3. Применение метода акустической эмиссии к исследованию ВХ.....	40
2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ.....	45
2.1. Материалы.....	47
2.2. Изготовление и термообработка образцов.....	48
2.3. Насыщение образцов водородом .....	49
2.4. Газовый анализ .....	52
2.5. Механические испытания .....	54
2.6. Регистрация и анализ сигналов акустической эмиссии.....	56
2.7. Микроскопия.....	57
3. ВЛИЯНИЕ ПЛОТНОСТИ ТОКА ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОГО НАВОДОРОЖИВАНИЯ НА ПОВРЕЖДЕНИЯ, КОНЦЕНТРАЦИЮ И СОСТОЯНИЕ ВОДОРОДА В НИЗКОУГЛЕРОДИСТОЙ СТАЛИ .....	63
3.1. Микроструктура и механические свойства стали .....	63
3.2. Влияние плотности тока наводороживания на повреждения микроструктуры и поверхности стали.....	64
3.3. Влияние плотности тока наводороживания на концентрацию водорода в стали	68
3.4. Влияние плотности тока наводороживания на экстракционные кривые.....	69

3.5. Анализ состояния и энергии связи водорода в стали при разных плотностях тока наводороживания .....	72
3.6. Физическая модель электролитического наводороживания сталей.....	75
3.7. Выводы по главе 3 .....	83
<b>4. ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ ДИФфуЗИОННО-ПОДВИЖНОГО ВОДОРОДА НА МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА, ИЗЛОМ И ПОВЕДЕНИЕ АКУСТИЧЕСКОЙ ЭМИССИИ НИЗКОУГЛЕРОДИСТОЙ СТАЛИ ПРИ ЕЕ ОДНООСНОМ РАСТЯЖЕНИИ .....</b>	<b>85</b>
4.1. Влияние наводороживания на механические свойства стали.....	85
4.2. Влияние наводороживания на излом стали .....	89
4.3. Влияние наводороживания на поведение акустической эмиссии в процессе растяжения стали.....	94
4.4. Влияние дегазации на механические свойства, излом и АЭ наводороженной стали .....	97
4.5. Эволюция дефектов «рыбий глаз» в процессе испытания на растяжение .....	99
4.6. Природа акустической эмиссии, кинетика и механизм разрушения низкоуглеродистой стали, охрупченной водородом.....	101
4.7. Выводы по главе 4 .....	107
<b>5. ОСОБЕННОСТИ МОРФОЛОГИИ, РЕЛЬЕФА И МЕХАНИЗМА ФОРМИРОВАНИЯ ПОВЕРХНОСТИ РАЗРУШЕНИЯ В ПРЕДЕЛАХ ДЕФЕКТОВ «РЫБИЙ ГЛАЗ» .....</b>	<b>108</b>
5.1. Анализ микроструктуры до испытания.....	108
5.2. Образец, испытанный в жидком азоте .....	109
5.2.1. Анализ излома.....	109
5.2.2. Анализ микроструктуры под изломом и механизма разрушения.....	112
5.3. Образец, испытанный после наводороживания .....	114
5.3.1. Анализ излома.....	114
5.3.2. Анализ микроструктуры под изломом и механизма роста трещины .....	122
5.4. Механизм формирования рельефа поверхности дефектов «рыбий глаз».....	125
5.5. Выводы по главе 5 .....	130
<b>6. ОСОБЕННОСТИ МЕХАНИЗМА ВОДОРОДНОЙ ХРУПКОСТИ И ПОВЕДЕНИЯ АКУСТИЧЕСКОЙ ЭМИССИИ ПРИ ИСПЫТАНИИ ВЫСОКОУГЛЕРОДИСТОЙ СТАЛИ В ВЫСОКОПРОЧНОМ СОСТОЯНИИ.....</b>	<b>131</b>

6.1. Влияние концентрации водорода и скорости деформации на механические свойства стали .....	131
6.2. Влияние концентрации водорода и скорости деформирования на поверхность разрушения .....	132
6.3. Влияние концентрации водорода и скорости деформации на поведение акустической эмиссии.....	134
6.4. Природа акустической эмиссии и стадийность разрушения высокопрочной стали, охрупченной водородом.....	136
6.5. Выводы по главе 6 .....	141
ЗАКЛЮЧЕНИЕ .....	143
ВЫВОДЫ .....	144
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ.....	146

## ВВЕДЕНИЕ

**Актуальность темы:** в мировой практике хорошо известно явление водородной хрупкости (ВХ) металлов. Особое внимание уделяется вопросам воздействия водорода на свойства сплавов на основе железа и, в частности, сталей, которые на сегодняшний день являются наиболее распространенным конструкционным материалом, применяемым в промышленности. Например, низкоуглеродистые стали широко используются для изготовления резервуаров, хранилищ, трубопроводов, эксплуатирующихся в условиях контакта с водородосодержащими средами. При этом ежегодно фиксируется большое количество отказов такого оборудования по причине ВХ. В связи с этим, разработка способов повышения сопротивляемости сталей к ВХ является актуальной задачей. Однако решить данную задачу возможно лишь при наличии глубокого понимания природы процессов, протекающих в стали под действием водорода, которые в итоге приводят к хрупкому разрушению изделия.

С момента публикации первой статьи на тему ВХ железа и сталей прошло чуть менее 150 лет. За это время изучением данной проблемы активно занимались как отечественные, так и зарубежные ученые (Колачев Б.А., Карпенко Г.В., Гольцов В.А., Арчаков Ю.И., Гельд П.В., Рябов Р.А., Шрейдер А.В., Полянский А.М., Мороз Л.С., Галактионова Н.А., Troiano A.R., Oriani R.A., Hirth J., Bernstein I.M., Zapffe C.A., Birnbaum H.K., Sofronis P., Robertson I.M., Lynch S.P., Gerberich W.W. и многие другие). Несмотря на огромное количество экспериментальных данных, накопленных с тех пор, единого мнения о механизме данного явления, в особенности, для класса низкоуглеродистых вязких сталей, до сих пор нет. Распространенной особенностью ВХ таких сталей является образование в изломе, так называемых, дефектов типа «рыбий глаз». Однако природа возникновения таких дефектов мало изучена. В частности, нет данных о влиянии концентрации и состояния водорода на их количество и размер, не исследована их эволюция в процессе нагружения материала, недостаточно подробно изучена морфология их поверхности, не ясен механизм роста трещин, приводящий к формированию такой морфологии. В целом, вопрос о механизме роста трещин под действием водорода остается, возможно, наиболее дискуссионным и ключевым, вообще, для всей проблемы ВХ. Для его описания предложено множество теорий, которые в настоящий момент активно обсуждаются в литературе. К сожалению, ни одна из них, по-прежнему, не может объяснить всех экспериментально наблюдаемых закономерностей.

Многолетний опыт исследователей показывает, что классических методов анализа разрушения, например, таких как фрактография, недостаточно для того, чтобы разобраться во всех тонкостях явления ВХ. Поэтому в последнее время все чаще для выяснения особенностей механизма ВХ привлекаются различные специальные методики и подходы. Одним из наиболее

перспективных инструментов для изучения механизма ВХ является метод акустической эмиссии (АЭ). В настоящее время он с одинаковым успехом применяется как для исследований физических процессов, протекающих в материалах, так и для неразрушающего контроля и мониторинга состояния промышленных объектов и оборудования. Уникальность данного метода заключается в его чрезвычайно высокой чувствительности к процессам деформации и разрушения, протекающим в металле в реальном времени. В частности, неоднократно было показано, что с помощью метода АЭ можно проводить оценку степени ВХ высокопрочных сталей. В то же время, существует сравнительно немного работ, посвященных влиянию водорода на АЭ в низкоуглеродистых вязких сталях, вероятно, во многом из-за противоречивости получаемых результатов. Так, в одних случаях одновременно с охрупчиванием таких сталей наблюдали повышение активности АЭ, а в других, наоборот – снижение. Причины такого неоднозначного характера влияния ВХ на поведение АЭ, по-видимому, не исследованы. Важно отметить, что помимо чисто фундаментального значения рассматриваемого вопроса, к нему также существует большой интерес и с практической точки зрения. Дело в том, что отсутствие понимания природы АЭ при ВХ низкоуглеродистых сталей ограничивает применение этого метода в целях неразрушающего контроля многих объектов, подверженных ВХ. Интерпретацию данных, полученных методом АЭ, часто, затрудняет недостаточный объем сведений о характере повреждений микроструктуры и особенностях поверхности разрушения испытанных сталей. Например, сведения о поведении АЭ в процессе роста дефектов «рыбий глаз», фактически, отсутствуют. Комплексное исследование, включающее: механические испытания образцов низкоуглеродистой стали с различными концентрациями водорода и микроструктурой, газовый и количественный фрактографический анализ, а также регистрацию и анализ АЭ, позволило бы существенно расширить представления о механизме ВХ.

**Цель работы:** расширить представления о механизме разрушения и природе акустической эмиссии при водородной хрупкости низкоуглеродистой стали.

В диссертационной работе были поставлены и решены следующие **исследовательские задачи:**

1. Провести анализ литературных источников и разработать подход к решению поставленной цели.
2. Подготовить образцы, а также оборудование и оснастку, необходимые для проведения запланированных исследований.
3. Получить зависимость концентрации диффузионно-подвижного водорода в низкоуглеродистой стали от плотности тока электролитического наводороживания.

4. Установить взаимосвязь между концентрацией водорода в вязкой низкоуглеродистой стали, степенью ее водородного охрупчивания и поведением АЭ в процессе ее одноосного растяжения.

5. Установить стадийность разрушения и кинетику накопления повреждений в процессе одноосного растяжения отожженной низкоуглеродистой стали, охрупченной водородом.

6. Провести подробное фрактографическое исследование для выявления механизма формирования рельефа поверхности разрушения отожженной низкоуглеродистой стали, охрупченной водородом.

7. Для сравнения установить особенности механизма разрушения и поведения АЭ в охрупченной водородом высокопрочной высокоуглеродистой стали.

**Объект исследования:** низкоуглеродистая сталь марки S235JR в отожженном состоянии.

**Предмет исследования:** природа акустической эмиссии и механизм разрушения отожженной низкоуглеродистой стали, охрупченной водородом.

**Научная новизна:**

- Установлено, что рост трещин, приводящий к появлению в изломе наводороженной отожженной низкоуглеродистой стали дефектов «рыбий глаз», происходит по «вязкому» механизму путем образования и слияния микропор в результате сильно локализованной перед устьем трещины пластической деформации. По этой причине формирование дефектов «рыбий глаз» – процесс сравнительно медленный, не характеризующийся единовременным высвобождением большого количества упругой энергии, и не сопровождающийся акустической эмиссией с амплитудой, достаточной для ее регистрации при помощи стандартной аппаратуры. Таким образом, как снижение, так и увеличение интенсивности акустической эмиссии, возникающее в результате наводороживания, напрямую не связано с процессом роста трещин «рыбий глаз».

- Экспериментально доказано, что образование транскристаллитных фасеток на поверхности дефектов «рыбий глаз» не является следствием хрупкого разрушения в результате скола или квазискола (скола в структуре с высокой плотностью дислокаций).

- На основе исследования эволюции дефектов «рыбий глаз» в электролитически наводороженной низкоуглеродистой отожженной стали в процессе ее одноосного растяжения выяснено, что рост количества и площади данных дефектов начинается сразу после завершения площадки текучести, на стадии деформационного упрочнения и интенсифицируется на стадии локализованной деформации.

- Впервые показано, что зависимость концентрации диффузионно-подвижного водорода в низкоуглеродистой стали от плотности тока электролитического наводороживания имеет сигмоидальный вид с тремя хорошо выраженными участками: 1) относительно медленного повышения концентрации водорода, 2) ее ускоренного роста и 3) насыщения, при этом изменение концентрации диффузионно-подвижного водорода в стали, главным образом, контролируется процессом формирования водородно-индуцированных трещин и блистеров.

- Разработана методика определения углов разориентировки фасеток на поверхности разрушения при помощи конфокальной лазерной сканирующей микроскопии.

#### **Практическая значимость:**

- Полученные в работе новые данные о поведении АЭ в охрупченных водородом низкоуглеродистой и высокопрочной высокоуглеродистой сталях, должны быть учтены при разработке методик неразрушающего контроля и мониторинга оборудования, эксплуатирующегося в условиях риска развития ВХ.

- Установленные особенности механизма роста трещин в присутствии водорода в низкоуглеродистой стали могут быть использованы при разработке сплавов и микроструктур устойчивых к ВХ.

- Выявленная зависимость концентрации диффузионно-подвижного водорода в низкоуглеродистой стали от плотности тока электролитического наводороживания будет полезна в лабораторных исследованиях при выборе режимов электролиза для насыщения образцов водородом.

- Предложенные в работе методы количественного анализа трехмерного рельефа поверхностей разрушения, включающие определение шероховатости, площади поверхности, а также измерение углов разориентировки фасеток являются эффективным инструментом в практике фрактографических исследований.

#### **Методология и методы исследования:**

Работа включала теоретическое изучение литературных источников и практические экспериментальные исследования различными методами, в том числе: газовый анализ методами плавления и экстракционного нагрева в потоке газа носителя, механические испытания по схеме одноосного растяжения и трехточечного изгиба, регистрацию и анализ сигналов АЭ, исследование изломов, микроструктуры и поверхности образцов при помощи сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), конфокальной лазерной сканирующей микроскопии (КЛСМ), а также метода анализа картин дифракции обратно-отраженных электронов (EBSD).

#### **Положения, выносимые на защиту:**

1. Взаимосвязь особенностей механизма ВХ низкоуглеродистой отожженной стали с характером поведения АЭ в процессе ее одноосного растяжения.



2. Результаты качественного и количественного исследования топографии поверхности разрушения дефектов «рыбий глаз».

3. Описание эволюции дефектов «рыбий глаз» в процессе одноосного растяжения наводороженной низкоуглеродистой отожженной стали.

4. Зависимость концентрации диффузионно-подвижного водорода и степени повреждений в низкоуглеродистой стали от плотности тока электролитического наводороживания.

**Связь работы с научными программами и темами:**

Работа выполнена в Тольяттинском государственном университете на научно-исследовательской базе НИИ «Прогрессивных технологий» в рамках ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014 - 2020 годы», соглашение № 14.577.21.0145, уникальный идентификатор RFMEFI57714X0145, а также при поддержке грантов на проведение работ по постановлению Правительства РФ от 09.04.2010 № 220 «О государственной поддержке научных исследований, проводимых под руководством ведущих ученых в российских образовательных учреждениях высшего профессионального образования» № 11.G34.31.0031 (первая очередь), РФФИ мол\_а «Мой первый грант» № 14-02-31052 и мол\_нр № 14-32-50694.

**Достоверность:** полученных в работе результатов обеспечивается корректностью поставленных задач, использованием апробированных экспериментальных методов, а также обоснованностью используемых приближений и совпадением результатов теоретического анализа с имеющимися экспериментальными данными.

**Апробация работы:** основные результаты работы докладывались и обсуждались на международных и всероссийских конференциях: IV, V и VII Международных школах «Физическое материаловедение» (Тольятти, 2009, 2011, 2016), X, XI, XV и XVI Международных научно-технических уральских школах-семинарах металловедов-молодых ученых (Екатеринбург 2009, 2010, 2014, 2015), VIII, IX и X Всероссийских школах-конференциях молодых ученых «КоМУ» (Ижевск, 2010, 2011, 2013), VI, VII и VIII Евразийских научно-практических конференциях «Прочность неоднородных структур ПРОСТ» (Москва 2012, 2014, 2016), V Международной конференции с элементами научной школы для молодежи «Микромеханизмы пластичности, разрушения и сопутствующих явлений» (Тамбов, 2010), World Conference on Acoustic Emission – 2011 (Пекин, Китай 2011), 12<sup>th</sup> International conference of the Slovenian society for non-destructive testing “Application of contemporary non-destructive testing in engineering” (Порторож, Словения 2013), 14th International Symposium on Metal-Hydrogen Systems: Fundamentals and Application (Манчестер, Англия 2014), XIX Международной конференции «Физика прочности и пластичности материалов» (Самара 2015),

21th European Conference on Fracture (Катания, Италия 2016), 11-й Международной школе-конференции молодых ученых и специалистов имени А.А. Курдюмова «Взаимодействие изотопов водорода с конструкционными материалами: эксперимент и математическое моделирование» (Петрозаводск, 2016).

**Публикации:**

Результаты диссертации опубликованы в 30 работах из них 8 в рецензируемых изданиях, входящих в систему цитирования WoS и Scopus и рекомендованных ВАК РФ. Получено 2 патента РФ.

**Личный вклад автора:**

Личный вклад автора состоит в анализе литературных источников и состояния проблемы, постановке целей и задач исследования, подготовке основной части образцов, проведении 95% всех экспериментальных исследований и обработке полученных результатов. Автором лично были представлены результаты проведенных испытаний и исследований в форме устных докладов на региональных и международных конференциях. Обсуждение и интерпретация результатов проводилась автором совместно с научным руководителем и соавторами публикаций.

**Структура и объем диссертации:** диссертация изложена на 161 странице машинописного текста, включает 80 рисунков и 7 таблиц. Диссертационная работа состоит из введения, 6 глав, заключения и списка литературы, содержащего 224 наименования.

## 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

### 1.1. Наводороживание сталей

Водород и другие газы в заметных количествах растворяются в твердых и жидких металлах. Экспериментально установлено, что внедрение водорода в металл возможно только в условиях взаимодействия поверхности металла с атомарным или ионизированным водородом. Существует всего три качественно различных механизма наводороживания металлов [1]:

1) в результате электрохимических процессов, проходящих при невысоких температурах с участием ионов водорода, которые восстанавливаются и в форме атомов поглощаются металлом;

2) в результате термической диссоциации водорода при контакте металла с водородосодержащей газовой средой при повышенных температурах и давлениях;

3) в результате химических реакций металлов с соединениями водорода (например, сероводородом, водяным паром), при которых образуется водород, поглощаемый металлической фазой.

На практике наводороживание сталей может происходить при: металлургических процессах (выплавка, разливка), контакте с водородосодержащими средами при высоких температурах и давлениях (хранение, переработка и транспортировка нефти, газа и других химических продуктов), термической обработке, сварке, химических и электрохимических процессах (электроосаждение покрытий, травление, коррозионные процессы) и др. [2].

Схематично процесс проникновения водорода из газовой среды в металл представляют состоящим из нескольких этапов [3–6]:

1) конденсация газообразного водорода на поверхности металла – физическая адсорбция (данный этап присутствует в случае наводороживания из газовой фазы);

2) диссоциация адсорбированных на поверхности молекул на отдельные атомы – активированная адсорбция, хемосорбция (управляется химическими силами связи атомов водорода с атомами металла);

3) переход атомов через поверхность внутрь металла (растворение, абсорбция, окклюзия газа в металле);

4) диффузия атомов водорода от поверхности вглубь металла.

#### *1.1.1. Растворимость водорода в железе и сталях.*

После того как атомы водорода адсорбировались на поверхности металла, часть из них может восстановиться до молекулы и удалиться в атмосферу в виде газа. Однако другая часть водорода проникает через поверхность металла и растворяется в металле основы. Количество

водорода растворенного в металле  $C_H$ , может быть выражено в различных единицах. Для системы железо-водород соотношение различных единиц таково:  $1 \text{ см}^3/100 \text{ г} = 8,92 \cdot 10^{-5} \% \text{ (по массе)} = 4,95 \cdot 10^{-5} \% \text{ (ат.)} = 7,82 \cdot 10^{-2} \% \text{ (объемн.)} = 0,9 \text{ ppm}$  [7–9]. На практике из-за удобства масштаба концентрацию водорода в железе и сталях чаще всего измеряют в ppm, при этом принимают, что  $1 \text{ ppm} \approx 1 \text{ см}^3/100 \text{ г}$ . [10].

Железо и его сплавы относятся к эндотермическим окклюдерам, т.е. растворение водорода в них происходит с поглощением тепла и усиливается с повышением температуры [1,4–6]. При изотермическом наводороживании растворимость водорода в металлах подчиняется закону Сивертса (1.1):

$$S_H = k\sqrt{P} \quad (1.1)$$

где  $S_H$  – растворимость водорода,  $P$  – давление молекулярного водорода, а  $k$  – константа растворимости.

Данная зависимость хорошо выполняется при относительно низких давлениях и высоких температурах [8,9]. При высоких давлениях ( $P \geq 10^7$  Па) вместо  $P$  следует использовать летучесть или фугативность водорода  $f_H$  [8,9]. На практике для вычисления растворимости пользуются уравнением Борелиуса (1.2) [6]:

$$S_H = \psi\sqrt{P}\exp(-Q_p/2RT) \quad (1.2)$$

где  $\psi$  – константа (энтропийный фактор),  $Q_p$  – теплота растворения 1 моля газа,  $R$  – газовая постоянная,  $T$  – абсолютная температура.

При этом параметры  $\psi$  и  $Q_p$  находят опытным путем. Так, например, основываясь на большом количестве экспериментальных данных, полученных при температурах от 282–910 °С, Ориани для расчета растворимости водорода в  $\alpha$ -железе получил уравнение (1.3) [9]:

$$S_H = 0,00185\sqrt{P}\exp(-3440/T) \quad (1.3)$$

Из уравнения (1.3) следует, что концентрация водорода в  $\alpha$ -железе при 300 К и давлении в 1 ат. должна составлять  $2,7 \cdot 10^{-8} \% \text{ (ат.)}$  или 0,0005 ppm. В  $\gamma$ -железе растворимость водорода на несколько порядков выше, например, при комнатной температуре она составляет 1,3 ppm [11]. Таким образом, концентрации водорода в  $\alpha$ -железе и ферритных сталях при комнатной температуре и атмосферном давлении должна быть ничтожно мала. Однако в реальности нормальная концентрация водорода в промышленных сталях варьируется в пределах от 0,1 до 2 ppm, а при электролитическом наводороживании в железе и сталях получали концентрации водорода до  $115 \text{ см}^3/100 \text{ г}$ . [7], что на несколько порядков больше рассчитанных значений. При этом количество поглощаемого водорода сильно зависит от чистоты материала. При одних и тех же условиях наводороживания в армко-железе концентрация водорода составляла  $50 \text{ см}^3/100 \text{ г}$ ., а в железе изготовленном методом зонной плавки всего  $5 \text{ см}^3/100 \text{ г}$ . [12]. Убедительно доказано, что описанные выше расхождения связаны с присутствием в реальных

металлах различного количества т.н. ловушек водорода, природа и виды которых будут подробно рассмотрены ниже. Наличие ловушек не учитывалось при выводе уравнений (1.1)-(1.3), в которых  $S_H$  соответствует, фактически, лишь концентрации водорода, растворенного в кристаллической решетке  $C_L$ . При высоких же температурах, когда водород из ловушек практически полностью уходит в кристаллическую решетку, зависимости (1.1)-(1.3) соблюдаются.

### *1.1.2. Состояние водорода в металле*

Водород, абсорбированный сталью может находиться в ней в трех различных состояниях: 1) в виде положительно заряженных ионов – протонов  $H^+$ , 2) в виде атомов, адсорбированных на внутренних поверхностях раздела и 3) в виде молекул  $H_2$  – газа, заполняющего различные несплошности, существующие внутри металла. Наибольшей свободной (потенциальной) энергией, обладает ионизированный водород, растворенный в кристаллической решетке железа. Все остальные области внутри металла, в которых водород обладает пониженной свободной энергией по сравнению с нормальными его позициями в решетке, называются ловушками [6]. В решетке водород растворяется только в ионизированном виде, тогда как в ловушках, в зависимости от их типа, он может находиться во всех трех состояниях. Между водородом, растворенным в решетке и тем, который захвачен ловушками, существует динамическое равновесие.

#### *Водород, растворенный в кристаллической решетке*

Растворяясь в железе и сталях, атомы водорода ионизируются с образованием положительно заряженных ионов-протонов  $H^+$  [2,4,6,7]. Считается, что при нормальных температурах в ОЦК решетке железа и сталей водород, преимущественно, занимает тетраэдрические поры, а в ГЦК – октаэдрические [11]. Свободный протон в коллективе огромного числа электронов частично экранируется, в результате чего образуется своеобразная электронная оболочка. Эта оболочка представляет собой некоторое сгущение внешних электронов (электронного газа), называемое квазионом водорода, которое увлекается протоном при его движении в металле [6]. Как уже было отмечено, при комнатной температуре растворимость водорода в кристаллической решетке железа ничтожно мала и водород преимущественно концентрируется в «ловушках».

#### *Ловушки водорода*

Наличие в металлах ловушек водорода имеет два основных последствия: во-первых, уменьшается скорость диффузии водорода через сталь, во-вторых, повышается количество водорода, которое способен поглотить металл [13–15]. Роль ловушек в железе и сталях могут играть любые структурные неоднородности: вакансии, атомы примесей и легирующих

элементов, дислокации, границы зерен и фаз, поверхности раздела, микро- и макронесплошности и т.д. С ловушками каждого типа водород имеет разную энергию связи  $U_b$  и чем она выше, тем меньше вероятность выхода водорода из ловушки в кристаллическую решетку при прочих равных условиях (температура, напряженное состояние и т.д.). В связи с этим различают *обратимые* и *необратимые* ловушки [16]. Водород, находящийся в обратимых ловушках, может выходить из них сравнительно легко, поэтому его называют *диффузионно-подвижным*. Энергия связи водорода с необратимыми ловушками, столь высока, что вероятность его выхода из них близка к нулю, в связи с этим его считают *диффузионно-неподвижным* [11]. По данным Колачева [6], ловушку называют обратимой, если  $U_b < 0,5$  эВ и необратимой если  $U_b > 0,7$  эВ. Ловушки с энергией связи 0,5-0,7 эВ обладают промежуточными свойствами. Авторы работы [17], на основе результатов, полученных методом термодесорбционного анализа, и разработанной ими модели, границей между обратимыми и необратимыми ловушками предлагают считать энергию активации  $U_a = 26,4$  кДж/моль (0,27 эВ). В то же время Тьюнбул указывает на то, что четкую границу между ловушками двух типов установить нельзя [11]. Согласно, например, классификации Колачева и данным, приведенным в таблице 1.1, можно заключить, что практически все ловушки в железе, низкоуглеродистых и малолегированных сталях, за исключением некогерентных границ раздела фаз, например с включениями MnS и TiC, можно считать обратимыми. Относительно энергии связи водорода с дислокациями и границами зерен данные разнятся, однако большинство экспериментов указывают на то, что водород достаточно легко уходит из этих ловушек [6,18–22]. Поэтому дислокации обычно считают обратимыми ловушками [17]. Очевидно, что предложенные классификации в любом случае являются условными, поскольку вероятность выхода водорода из ловушек может сильно меняться под воздействием различных внешних полей, например, напряжений и температуры [11,16]. Поскольку диффузионная подвижность водорода имеет непосредственное отношение к характеру его влияния на механические свойства стали, возможно, более правильно будет считать, что обратимые ловушки – это ловушки, содержащие водород, который способен приводить к развитию обратимой водородной хрупкости. Определение обратимой ВХ будет дано в другом параграфе данной главы.

Вакансии, примесные атомы, дислокации и некоторые другие ловушки удерживают водород в ионизированном виде, рекомбинация протонов и образование молекул водорода в них полностью исключены [7]. Причем емкость каждой такой ловушки ограничена, т.е. они могут вмещать только определенное конечное число атомов водорода [14,16]. В связи с этим такие ловушки называют *насыщаемыми* [6,14–16]. Согласно моделям Макнэбба и Фостера, и Ориани в состоянии равновесия с водородом, растворенным в кристаллической решетке, концентрация водорода в насыщаемых ловушках  $C_T$  определяется соотношением (1.4) [6,14]:

$$C_T = \left[ \frac{N_T C_L \exp(U_b/RT)}{N_L} \right] / \left[ 1 + \frac{C_L \exp(U_b/RT)}{N_L} \right] \quad (1.4)$$

где  $N_T$  – количество ловушек водорода на единицу объема металла,  $N_L$  – количество междоузлий в кристаллической решетке на единицу объема металла. В состоянии насыщения  $C_T \approx N_T$ .

Таблица 1.1 – Ловушки водорода с различными энергиями связи  $U_b$  и активации  $U_a$

Тип ловушки	$U_b$ ,		$U_a$ ,		Материал	Ссылка
	кДж/моль	эВ	кДж/моль	эВ		
Обратимые ловушки						
Атомы замещения	7,7-26,1	0,08-0,27	-	-	Железо	[6]
Атомы внедрения	2,9-12,5	0,03-0,13	-	-	Железо	[6]
Дислокации	19,2-26,5	0,2-0,27	26,8	0,28	Чистое железо	[18,23]
	24,1-29,9	0,25-0,31	-	-	Сталь	[22]
	9,6-19,3	0,1-0,2	-	-	Железо	[12]
Краевые дислокации	16,4-45,4	0,17-0,47	-	-	ОЦК – металлы	[6]
	9,6-19,3	0,1-0,2	-	-	ГЦК – металлы	[6]
Винтовые дислокации	20,3-29,9	0,21-0,31	-	-	Железо	[6]
Границы зерен	8,8-9,6	0,09-0,1	16,3-18,2	0,17-0,19	Чистое железо	[18,21,23]
	26,1	0,27	-	-	Сталь	[22]
Границы Феррит/ $Fe_3C$	9,7	0,1	18,5	0,19	Среднеуглеродистая сталь	[18,23]
Микропоры	27,6-33,4	0,29-0,35	35,2-40,3	0,36-42	Чистое железо	[18,23]
	>21,2	>0,22	-	-	Сталь	[22]
	-	-	56,2	0,58	Сталь AISI 4340	[21]
Граница оксида железа	14,3	0,15	47	0,49	Железо	[23]
Интерметаллиды	38,6	0,4	-	-	Сталь	[6]
Выделения Ni на границах	9,6-14,5	0,1-0,15	-	-	Сталь H18K9M5T	[6]
В решетке у вершины трещины	25,1-41,5	0,26-0,43	-	-	Все металлы	[6]
Ловушки промежуточного типа						
Ядро дислокации	58,9	0,61	-	-	Железо	[6]
Высокоугловые границы зерен	53,1-58,9	0,55-0,61	-	-	Сталь	[22]
Необратимые ловушки						
Граница $Al_2O_3$	-	-	79	0,82	Сталь	[21]
TiC некогерентные	28,1	0,29	86,9	0,9	Среднеуглеродистая сталь	[23]
	77,2-94,6	0,8-0,98	-	-	Сталь	[22]
MnS	-	-	72,3	0,75	Малолегированная сталь	[23]

При попадании двух ионов водорода в достаточно большую несплошность, они сначала адсорбируются на ее поверхности и восстанавливаются до атомов, а затем образуют молекулу

$H_2$ , создавая внутри объема несплошности давление  $P_V$ . В состоянии равновесия согласно закону Сивертса (1.1) концентрация водорода в решетке  $C_L \sim \sqrt{P_V} \sim \sqrt{P}$ , где  $P$  – давление водорода на поверхности металла [14]. Отсюда следует, что водород будет стекаться в несплошность до тех пор, пока давление в поре не придет в равновесие с давлением во внешней среде. Если же внешнее давление будет непрерывно расти, то сток водорода в несплошность будет происходить, фактически, бесконечно. Поэтому поры, микротрещины и другие объемные несплошности, содержащие водород в молекулярном состоянии, называют *ненасыщаемыми ловушками* [6,11,14,15,24]. В отечественной литературе ловушки, заполняемые молекулярным водородом, называют также *коллекторами* [6]. Концентрация водорода в ненасыщаемых ловушках зависит от концентрации водорода в решетке как  $C_V = \alpha C_L^m$  [6,16]. В ловушках, содержащих водород в молекулярном виде  $m=2$  [6,16], что, в общем, следует из закона Сивертса и уравнения Менделеева-Клапейрона.

Переход молекулярного водорода из поры обратно в кристаллическую решетку металла возможен только после диссоциации молекулы на атомы, с их последующей ионизацией до протонов. Долгое время считалось, что для этого необходимы очень большое давление внутри поры или высокая температура, поэтому коллекторы молекулярного водорода рассматривали как ловушки необратимого типа [2,6,12]. Результаты ряда экспериментов указывали на то, что молекулярный водород, находящийся внутри коллектора при атмосферном давлении можно удалить только расплавив металл [2,12]. Более поздние исследования [17,18,21,25,26] показали, что, например, из трещин и блистеров, молекулярный водород удаляется при относительно небольшой температуре (212-239 °С), при этом его энергии связи и активации, составляют, соответственно 27,6-33,4 и 35,2-40,3 кДж/моль. Хотя, по мнению самих авторов работы [17] поры и трещины являются необратимыми ловушками. Однако последние прямые исследования распределения водорода в железе методом трехмерной нейтронной томографии показали, что отжиг наводороженной стали в течение 48 часов всего при 50 °С приводит к полному удалению водорода из замкнутого объема водородных трещин [27]. Несмотря на то, что авторы пока не смогли дать объяснение данному феномену, полученные ими результаты заставляют усомниться в отсутствии возможности перехода молекулярного водорода в диффузионно-подвижное состояние при комнатной температуре. На диффузионную подвижность водорода, находящегося в порах, указывает, например, Штремель [10].

### 1.1.3. Транспорт водорода внутри железа и сталей

Перемещение и перераспределение водорода внутри металлов может происходить двумя принципиально разными способами: 1) путем диффузии (по междоузлиям кристаллической решетки, границам зерен и фаз и т.д.), 2) за счет перемещения на движущихся дислокациях.



### *Диффузия*

Диффузия водорода в стали при комнатных температурах осуществляется преимущественно по междоузлиям кристаллической решетки [11]. Среди всех элементов таблицы Менделеева, растворяющихся в железе и сталях, атом водорода обладает наибольшей диффузионной подвижностью, вследствие своего чрезвычайно малого размера [1]. Так, в  $\alpha$ -железе при 20°C коэффициент диффузии водорода может быть в  $10^{12}$  раз больше коэффициентов диффузии углерода и азота [4]. Тем не менее, в зависимости от состояния железа или стали при относительно низких температурах экспериментально найденные значения коэффициента диффузии водорода колеблются в достаточно широком диапазоне от  $2 \cdot 10^{-9}$  до  $9 \cdot 10^{-5}$  см<sup>2</sup>/с [6,12]. Данный разброс значений связывают с наличием в металле ловушек [6,11]. Действительно, максимальные найденные значения коэффициента диффузии водорода ( $6-9,7 \cdot 10^{-5}$  см<sup>2</sup>/с) соответствуют высокочистому железу, содержащему минимальное количество ловушек [28]. Считается, что в этом случае установленный коэффициент диффузии соответствует водороду, перемещающемуся сквозь кристаллическую решетку [6]. С увеличением количества ловушек коэффициент диффузии уменьшается. В обычных ферритных сталях водород может перемещаться со скоростью до 100 мкм в секунду [29].

### *Дислокационный транспорт*

Как уже было отмечено выше, дислокации служат эффективными ловушками водорода. Однако в отличие, например, от границ зерен они являются подвижными ловушками, т.е. в процессе деформации металла происходит их перемещение. При этом водород может передвигаться вместе с ними. Возможность транспорта водорода на дислокациях подтверждается результатами множества экспериментальных и теоретических работ [29–33]. методом автордиографии было установлено, что выход трития на поверхность образцов железа [31], никеля [31,32], нержавеющей стали [31] и алюминиевых сплавов [31] многократно увеличивается в процессе их пластической деформации. Авторы [31,32] связали данный факт с транспортировкой водорода на дислокациях, выходящих на поверхность, поскольку увеличенный выход трития совпадал со скачками на кривой деформации в процессе прерывистой текучести. Было также экспериментально показано, что выход трития не зависит ни от диффузии вдоль дислокаций [31,33], ни от диффузии по границам зерен [33]. Было установлено, что скорость насыщения металла водородом при пластической деформации значительно выше, чем это было бы возможно диффузионным путем [30,31]. Транспорт водорода дислокационным способом является важным аспектом при изучении ВХ металлов и сплавов по нескольким причинам [30]: 1) данный вид транспорта может быть средством, при помощи которого водород может влиять на свойства материалов при их испытании в водороде высокого давления. Эксперименты такого типа показали, что ускоренное растворение водорода

в металле происходит только в пластически деформированной области образцов [31], при этом активной диффузии не наблюдается [31,34,35]; 2) это может объяснить интенсификацию зарождения, роста и коалесценции пор под действием водорода, приводящую к ускоренному вязкому разрушению [36–40].

#### *1.1.4. Лабораторные методы наводороживания сталей.*

Для исследования в лабораторных условиях влияния водорода на те или иные свойства материала, необходимо иметь возможность варьировать концентрацию водорода в этом материале в требуемом диапазоне значений. Как было отмечено в параграфе 1.1, наводороживание металлов может происходить по трем принципиально разным механизмам. В связи с этим в лабораторных исследованиях для каждого конкретного случая выбирают подходящий метод наводороживания, руководствуясь реальными условиями эксплуатации материала, влиянием метода наводороживания на структуру и свойства образцов, широтой диапазона возможных концентраций водорода, а также простотой установок и оборудования.

##### *Наводороживание из газовой фазы*

Насыщение водородом из газовой фазы, как правило, проводят в специальных печах – автоклавах в атмосфере газообразного водорода при давлениях от одной до нескольких тысяч атмосфер, температурах от комнатной до 600-700 °С и времени наводороживания от нескольких минут до сотен дней [2]. Основным преимуществом данного метода является возможность создания строго заданной и одновременно равномерной концентрации водорода по сечению образца. Поскольку зависимость растворимости водорода в различных материалах от температуры и давления наводороживания хорошо изучена (см. формулы (1.1)-(1.3)), можно подобрать режим, соответствующий необходимой  $C_H$ . Однако, из-за того, что применение данного метода подразумевает нагрев исследуемого материала до сравнительно высоких температур, в большинстве случаев его использование недопустимо, т.к. может привести к фазовым и структурным превращениям в образце, а также к различным химическим реакциям водорода с элементами сплава (например, с углеродом). Кроме того, для осуществления термического наводороживания необходимо специальное сложное оборудование. Вследствие указанных причин, термическое наводороживание проводят, в основном, в тех случаях, когда требуется смоделировать реальные условия эксплуатации исследуемого материала.

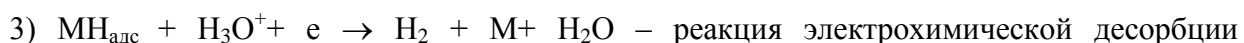
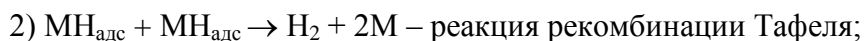
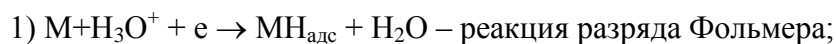
##### *Наводороживание при химических реакциях*

Наводороживание с помощью различных химических реакций достаточно часто применяется на практике в лабораторных исследованиях. Тем не менее, также как и наводороживание из газовой фазы, данный метод применяется, в основном, в тех случаях, когда требуется приблизиться к реальным условиям эксплуатации изделия. Наибольшее

распространение получили методы наводороживания при травлении в кислотах [2,41,42] и при выдержке с нагрузкой или без нагрузки в среде сероводорода [43–46]. Первый способ отличается своей простотой. Однако варьирование концентраций водорода в стали с помощью данного метода возможно только с помощью изменения времени выдержки образца в среде, либо химического состава среды. В любом случае получение высоких концентраций водорода данным методом затруднено. Второй метод позволяет создать условия максимально приближенные к реальным, существующим при эксплуатации сталей в нефтегазовой промышленности. Однако для данного метода требуется сложное дорогостоящее оборудование и специально оборудованные лаборатории (см. NACE TM 01-77).

#### *Электролитическое наводороживание*

Наибольшее распространение в лабораторных исследованиях получил метод электролитического наводороживания [2,42,47–50]. Он не требует нагрева образца и позволяет варьировать концентрацию водорода в широком интервале значений. Популярность данного метода связана, в том числе, с его относительной простотой. Типичная установка для наводороживания представляет собой емкость заполненную электролитом, в которую помещены образец (катод) и контрэлектрод (анод), подключенные к источнику постоянного тока [51–56]. Вследствие пропускания постоянного тока через электролит, положительно-заряженные ионы водорода перемещаются от анода к катоду и растворяются в последнем. При этом на поверхности металла протекают следующие реакции [42]:



Гейровского.

В процессе электролитического наводороживания высокопрочных сталей на их поверхность иногда наносят гальванические покрытия, которые на практике применяются для защиты от коррозионного растрескивания [57–61].

Регулируя параметры электролиза, можно добиться различной концентрации водорода в образце. Следует, однако, отметить, что четко сформулированной методики электролитического наводороживания, руководствуясь которой можно было бы задать необходимую концентрацию водорода в том или ином материале, на сегодняшний день, по-видимому, не предложено. Вероятно, это связано со сложностью процесса, обусловленной большим количеством факторов, учесть совокупное влияние которых на результирующую концентрацию водорода в металле, пока не представляется возможным. Известно, что степень наводороживания образца может зависеть от: температуры, концентрации и химического состава электролита, плотности тока  $i$  и длительности  $\tau$  электролиза, материала анода, его

геометрии и расположения относительно катода (образца), химического состава, микроструктуры, механических свойств и геометрии образца, а также шероховатости и степени чистоты его поверхности [2]. Очевидно, что оценить комплексное влияние всех этих переменных затруднительно, тем не менее, имеются достаточно обширные данные о влиянии каждого из этих факторов по отдельности.

Если задачей является насытить тот или иной материал до различных концентраций водорода, то первоначально, как правило, выбирают материал, геометрию и расположение анода, химический состав и температуру электролита, определяют геометрию и состояние образцов. В дальнейшем эти параметры оставляют постоянными. При этом для управления концентрацией водорода удобнее всего варьировать плотность тока и длительность электролиза.

В качестве материала анода, как правило, используют платину [62–67], поскольку она не растворяется в кислоте и не дает осадка на катоде. Иногда также применяют аноды из нержавеющей стали [68], свинца [51] и др. Отмечено, что горизонтальное расположение поверхности образца над анодом вызывает усиление наводороживания [2]. Однако в большинстве случаев образец располагают вертикально, внутри закрученной по спирали проволоки, являющейся анодом [48,53,69], либо используют аноды в виде пластин [51,63,64,66] или проволок [9,65], установленных вертикально с одной или двух сторон от образца. Отмечается также, что использование анода в виде платиновой сетки дает более сильное наводороживание, по сравнению с проволочным анодом [9].

Наводороживающая способность химически чистого электролита определяется концентрацией в нем ионов водорода. Максимальной концентрацией ионов обладают серная и соляная кислоты [2] при средних значениях концентрации электролита [2,70]. Тем не менее, наводороживание в химически чистых электролитах часто оказывается очень слабым [70]. Поэтому для повышения их наводороживающей способности обычно используют различные стимуляторы наводороживания, например, фосфор, серу, мышьяк и т.д. [1,2,70]. Добавление этих элементов или их соединений в раствор электролита в небольших концентрациях замедляет рекомбинацию ионов на поверхности образца, благодаря чему создаются условия для проникания водорода внутрь металла [2]. Наиболее часто используют электролиты состава 0,5M ( $\approx 2,5\%$ ) или 1M ( $\approx 5\%$ )  $H_2SO_4$  + 0,01-10 г/л стимулятора наводороживания ( $As_2O_3$ ,  $CS(NH_2)_2$  и др.) [27,51,55,56,63,71,72].

Обычно наводороживание проводят при комнатной температуре [51,63,64,66]. Однако отмечено, что в отсутствие стимуляторов наводороживания повышение температуры электролита вызывает увеличение наводороживания [70]. Если электролит содержит

стимуляторы наводороживания, то температура может по-разному влиять на интенсивность наводороживания [70].

Геометрия образца чаще всего обусловлена целью его дальнейшего использования и видом заготовки, из которой он будет вырезан. Тем не менее, следует учитывать, что любые углы катода наводороживаются сильнее граней [2], вследствие концентрации здесь электрического поля. Поэтому, вероятно, предпочтительнее использовать цилиндрические образцы. Многие исследователи отмечают важную роль состояния поверхности катода. С уменьшением шероховатости наводороживание усиливается [2,63]. Согласно [2] это объясняется не влиянием чистоты поверхности, а влиянием состояния приповерхностных слоев металла, деформируемых в процесс шлифовки и полировки.

Длительность насыщения в лабораторных исследованиях варьируют в интервале от нескольких минут до нескольких суток [27,63,72,73]. При электролитическом наводороживании может наблюдаться сильный градиент концентрации водорода внутри образца. Вначале электролиза поверхность наводороживается гораздо сильнее основы, а концентрация водорода в образце быстро растет. Увеличение длительности наводороживания приводит к постепенному выравниванию концентрации по сечению катода. Если под действием наводороживания в металле не происходит образования новых или увеличения объема уже существующих ловушек, то спустя некоторое время в образце устанавливается равновесная концентрация водорода для данной плотности тока [2,25]. Отмечено, что  $C_H$  при этом может даже немного снижаться [72]. Время необходимое для выхода  $C_H$  на насыщение, главным образом, зависит от коэффициента диффузии и размера поперечного сечения образца.

Плотность тока при наводороживании определяет интенсивность миграции ионов водорода к катоду. Отмечается, что даже при невысоких  $i$  концентрация ионов водорода на поверхности образцов при электролитическом наводороживании эквивалентна давлению в тысячи атмосфер или очень высоким температурам при насыщении из газовой фазы [2,9]. Согласно теоретическим расчетам концентрация водорода и скорость диффузии в железе и сталях должны меняться пропорционально  $\sqrt{i}$  [9,42,70,74]. Для небольших  $i$  данная зависимость подтверждается экспериментально [25,70]. Соответственно, часто считают, что  $i$  при электролитическом наводороживании пропорциональна  $P$  при газовом наводороживании [9]. Тем не менее, по мнению Белоглазова [70] указанная зависимость не будет выполняться, например, если в электролите присутствуют стимуляторы наводороживания. «Даже в совершенно чистых растворах кислот и щелочей трудно ожидать выполнение этой зависимости при больших изменениях плотности тока» [70]. Вероятно, по этой причине обнаружены также линейные [56,59] и логарифмические зависимости  $C_H$  от  $i$  [63,75]. В соответствии с моделью, предложенной авторами [74], зависимость  $C_H=A\sqrt{i}$ , помимо прочего, должна усложняться

процессом блистеринга, который начинается при определенной критической плотности тока. Однако подробных исследований о влиянии трещин и блистеров, возникающих в процессе наводороживания, на концентрацию водорода не проводилось. По данным Карпенко [2], с увеличением  $i$  эффективность наводороживания растет и достигает максимального значения, в зависимости от условий эксперимента, при плотностях тока в пределах 10-100 мА/см<sup>2</sup>. Дальнейшее увеличение  $i$  не приводит к усилению эффекта наводороживания в связи с ограниченной возможностью поверхности металла поглощать водород, а также в связи с образованием вокруг катода сплошной зоны пузырьков водорода, препятствующих контакту электролита с металлом [2]. Возможно, руководствуясь этим, в большинстве работ исследования проводят только в интервале относительно низких  $i < 100$  мА/см<sup>2</sup> [25,63,73,75]. В то же время существуют данные, свидетельствующие о том, что наводороживание может усиливаться и при более высоких  $i > 100$  мА/см<sup>2</sup> [70].

## 1.2. Водородная хрупкость сталей

Интерес к проблеме водородного охрупчивания возник во второй половине 19-го века, когда было обнаружено, что после обработки кислотой стальных и железных изделий их пластичность сильно снижается. Позже стало ясно, что причиной охрупчивания изделий является растворенный в них водород, который выделяется при взаимодействии кислоты с металлом [76]. На сегодняшний день общепринято (например, в [77,78]), что первое упоминание о негативном воздействии водорода на свойства железа и стали было сделано Джонсоном в работе [79] в 1875 г. Вместе с тем, известны еще более ранние работы 1863-1874 гг. Сент-Клер Девиля и Труста [80], Кальете [81], Грэхема [82], Рейнольдса [83], в которых исследовались вопросы взаимодействия водорода с различными металлами включая железо. В настоящее время известно, что ВХ в том или ином виде может проявляться практически в любых металлах [6]. При этом характер проявления ВХ в разных металлах и сплавах имеет свои особенности, что связано с различиями во взаимодействии с ними водорода и природе образующихся при этом взаимодействии фаз. Осложняет процесс изучения ВХ также огромное количество факторов, как внешних (температура, давление, скорость деформации и т.д.), так и внутренних (структура, фазовый и химический состав сплава, наличие остаточных напряжений и т.д.), влияющих на характер проявления и интенсивность ВХ. Многообразие форм проявления ВХ в металлах и сплавах нашло отражение в различных классификациях этого явления. Различают ВХ: обратимую и необратимую [6], внутреннюю (от водорода, растворенного внутри металла) и внешнюю (от водорода в среде, находящейся в контакте с поверхностью металла) [77], обусловленную диффузионно-подвижным водородом и продуктами его реакции с компонентами сплава [7,31], технологическую и эксплуатационную

[84]. Пожалуй, наиболее полную классификацию предложил Колачев. Она включает 2 рода и семь видов ВХ [6,85]. Однако в рамках настоящего исследования целесообразно было рассмотреть лишь те виды и формы проявления ВХ, которые имеют непосредственное отношение к низкоуглеродистым сталям.

### 1.2.1. Необратимая водородная хрупкость низкоуглеродистых сталей

Эффекты, возникающие в стали в результате наводороживания (изменение механических свойств и микроструктуры, образование дефектов, трещин, пор и т.д.), называют *необратимой ВХ*, если они остаются и после удаления водорода из стали, например в процессе отжига или вылеживания на воздухе [2,6,12]. В низкоуглеродистых сталях необратимая ВХ может развиваться, например, во время охлаждения поковок или сварных швов, когда в результате уменьшения растворимости водорода, он выходит в различные несплошности, молизуется в них и, создавая высокие давления, приводит к образованию различного вида трещин. Данный комплекс явлений также называют *технологической необратимой ВХ* [84], поскольку она развивается в процессе изготовления или технологической обработки изделий. В свою очередь *эксплуатационная необратимая ВХ* сталей, как следует из названия, возникает непосредственно во время эксплуатации стальных объектов, содержащих водород [84], к ней относятся такие явления, как *водородная коррозия* и *блистеринг*. Водородной коррозией называют процесс образования метана высокого давления в несплошностях стали в результате реакции водорода с углеродом, сопровождающейся растрескиванием и обезуглероживанием прилегающих слоев металла. Закономерности и природа водородной коррозии достаточно хорошо изучены и описаны, например, в монографиях Арчакова [3,4]. В частности, убедительно доказано, что это явление развивается только при повышенных температурах, поэтому здесь подробно рассматриваться не будет.

Хорошо известно, что в результате наводороживания внутри железа и сталей может происходить возникновение расслоев и трещин. В западной литературе данное явление получило общее название – *водородно-индуцированное растрескивание (hydrogen-induced cracking, сокращенно – НИС)*. Часто его сопровождает *блистеринг* – процесс образования вздутий (*блистеров*) на поверхности металла. Блистеры образуются в том случае, если расслой или трещина оказываются вблизи поверхности образца или изделия. Иногда водородно-индуцированные трещины, расположенные далеко от поверхности металла, называют *внутренними блистерами* [86]. Общая особенность этих явлений заключается в том, что они развиваются исключительно под действием внутреннего давления молекулярного водорода, без приложения какой-либо внешней нагрузки. Наличие водородных трещин и блистеров, как

правило, ухудшает механические свойства металлов, что обусловлено, по крайней мере, тремя причинами [6]:

- а) уменьшается «живое» сечение металла;
- б) появляются внутренние концентраторы напряжений;
- в) высокое давление молекулярного водорода в порах облегчает зарождение и развитие трещин.

Схематично, механизм образования блистеров можно представить следующим образом [6]. На глубине  $a$  под поверхностью металла имеется ловушка вытянутой формы, способная поглощать водород в молекулярном виде (рис. 1.1а). В процессе наводороживания давление молекулярного водорода в ловушке растет и приводит к формированию плоского расслоя длиной  $L$  (рис. 1.1б). Дальнейшую эволюцию этого дефекта определяет соотношение величин коэффициентов интенсивности напряжений первого и второго рода вблизи устья расслоя, которые можно найти по формулам (1.5), приведенным в [6]:

$$K_I = P \sqrt{\frac{\pi L}{2} \left( \frac{1}{12\pi} \left( \frac{L}{a} \right)^{3/2} + 1 \right)}; K_{II} = P \sqrt{\frac{\pi L}{2} \left( \frac{1}{12\pi} \left( \frac{L}{a} \right)^{3/2} \right)} \quad (1.5)$$

Пока длина расслоя  $L$  небольшая, сдвиговая компонента интенсивности напряжений ( $K_{II}$ ) мала. Поэтому на данном этапе с повышением давления водорода расслой растет в длину. Однако из (1.5) следует, что с увеличением  $L/a$  сдвиговая компонента интенсивности напряжений начинает играть все большую роль, так что при  $L \approx 2a$   $K_{II}$  всего на один порядок меньше  $K_I$ . Согласно [6] этого достаточно для потери устойчивости поверхностного слоя металла и образования вздутия (рис. 1.1в). Рассмотрев задачу об изгибе жестко закрепленной с двух концов пластины длиной  $L$  и толщиной  $a$  можно найти давление внутри расслоя, необходимое для образования блистера в пластичном материале с пределом текучести  $\sigma_T$  [6]:

$$P_b = 3\sigma_T(a/L)^2 \quad (1.6)$$

Из приведенных выше рассуждений и уравнений (1.5) следует, что для данного материала  $L/a$  должна быть величиной, примерно, постоянной. Тогда в соответствии с уравнением (1.6), давление необходимое для вскрытия блистера на поверхности зависит, фактически, только от прочности стали. Действительно, в работах [25,87,88] было обнаружено, что существует некоторая критическая плотность тока при электролитическом наводороживании, ниже которой блистеры и трещины в железе и сталях не образуются. Согласно результатам данных работ величина этой плотности тока тем выше, чем выше предел текучести материала. Для чистого и технически чистого железа (69 МПа), сталей AISI 1090 (400 МПа) и 4340 (1280-1660 МПа) она составила соответственно 0,8-4,3, 13,5 и 100 мА/см<sup>2</sup>. Авторы работы [87] также рассчитали, что плотность тока 13,5 мА/см<sup>2</sup>, при которой происходит образование блистеров, эквивалентна внешнему давлению водорода 272 МПа. В [89] указано,



что для образования блистеров в сталях требуется внутреннее давление водорода от 20 до 100 МПа.

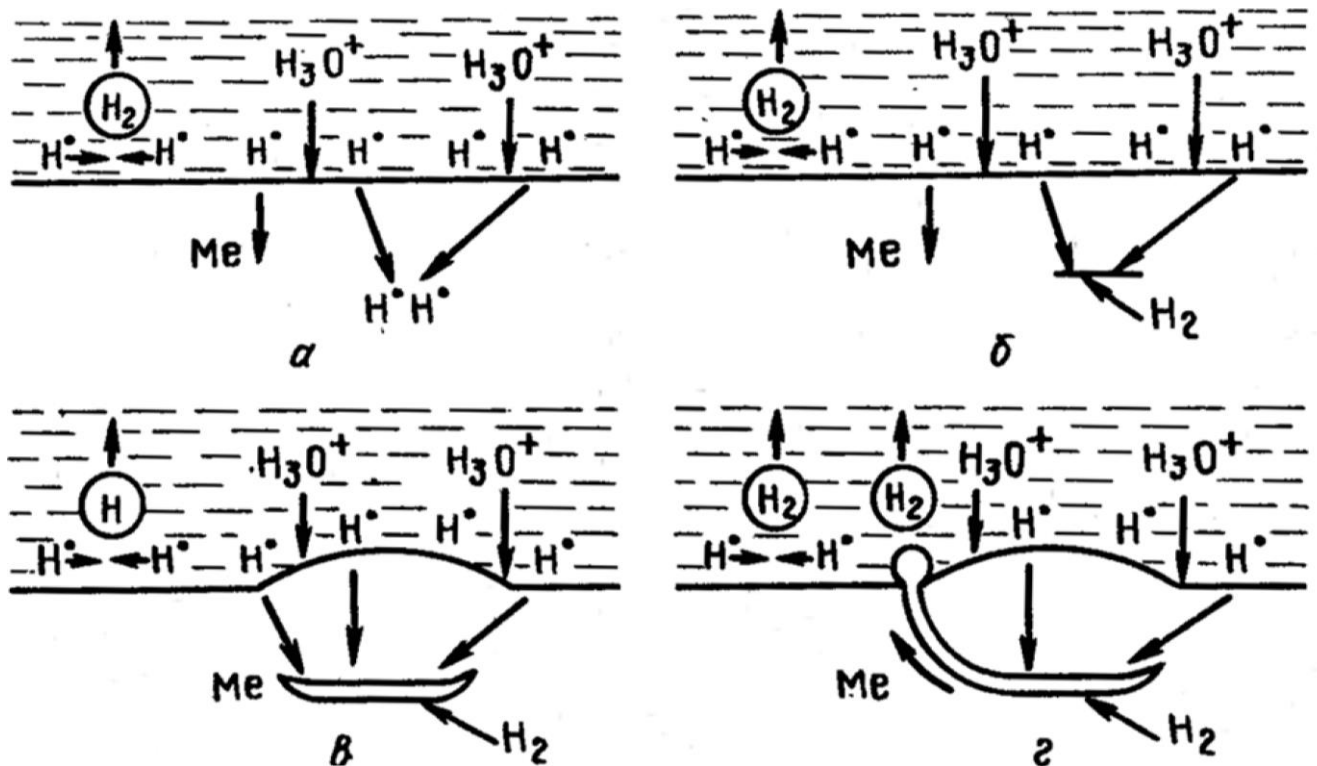


Рисунок 1.1 – Схема формирования блистера [6]

Если после образования блистера в полость под ним продолжает поступать водород, то через некоторое время трещина выходит на поверхность металла, ее объем сообщается с внешней средой и водород из нее удаляется в атмосферу (рис. 1.1г). В работах [86,90] показано, что соединение с поверхностью происходит не за счет роста первичной трещины, а вследствие появления дополнительных ступенчатых трещин в области между устьем первичной трещины и поверхностью. Эти ступенчатые трещины зарождаются на различных структурных неоднородностях, таких как границы зерен, карбиды, неметаллические включения и т.д., но растут преимущественно вдоль линии действия максимальных сдвиговых напряжений [90].

Зарождение первичной трещины блистера в промышленных и технически чистых металлах и сплавах происходит, в основном, на различных неметаллических включениях [86,90]. Установлено, что в углеродистых сталях это, главным образом, сульфиды  $MnS$  [91]. В технически чистом железе блистеры могут также зарождаться на неметаллических включениях обогащенных  $Ti$  (например,  $TiC$  или  $TiN$ ),  $Al$  (например,  $AlN$  или  $Al_2O_3$ ) и  $Si$  (например,  $SiO_2$ ) [91]. Однако в работах Рена и др. [91–94] показано, что образование блистеров может происходить и в высокочистых металлах, которые не содержат неметаллических включений, например в пленке аморфного сплава  $Ni-P$  или в высокочистом железе. В связи с этим они предложили модель зарождения и роста блистеров в идеальном бездефектном материале за счет образования избыточных вакансий и формирования вакансионно-водородных кластеров.

Согласно данной модели, водород, растворяясь в металле, приводит к образованию большого количества избыточных вакансий. Здесь авторы ссылаются на достаточно широкий ряд работ, в которых, действительно, показано, что водород, растворенный в  $\gamma$ -Fe [95,96], Ni [97,98], Nb [99], Pd [100], может приводить к увеличению концентрации вакансий на несколько порядков. Избыточные вакансии и атомы водорода образуют вакансионно-водородные кластеры (рис. 1.2а). Атомы водорода объединяются в молекулы, которые стабилизируют кластер (небольшую пору) и приводят к зарождению блистера, как показано на рис. 1.2б. С одной стороны, под действием поглощаемых атомов водорода растет давление в поре, с другой стороны, это стимулирует диффузию новых вакансий к кластеру, что приводит к увеличению его объема. В процессе роста кластер может принимать ассиметричную конфигурацию, которая вызывает концентрацию напряжений и связанное с этим повышение концентрации водорода в этой области (рис. 1.2в). Когда водородный блистер достигает критического размера и концентрация напряжений становится соизмеримой с силой межатомного взаимодействия, которая также может быть понижена под действием водорода, трещины зарождаются на стенках поры за счет внутреннего давления водорода (рис. 1.2г).

В работах [25,101] было показано, что образование блистеров в чистом железе сопровождается появлением дополнительного пика на термодесорбционных кривых в области 212 °С. Высота данного пика росла с увеличением количества блистеров на поверхности, которое в свою очередь изменялось пропорционально квадратному корню из плотности тока наводороживания. Авторы пришли к выводу, что этот пик связан с выходом водорода из объема пор и микротрещин. Тем не менее, авторы не обнаружили пик, соответствующий выходу водорода с дислокаций, несмотря на то, что признаки существенной пластической деформации вокруг трещин и блистеров присутствовали. В то же время Грише с коллегами [27] с использованием прямого метода трехмерной нейтронной томографии, получили карту распределения водорода в объеме элетролитически наводороженного чистого железа и установили, что водород содержится как внутри объема трещин, так и в зоне размером  $\approx 50$  мкм вокруг трещины. Это, вероятно, свидетельствует о нахождении водорода на дислокациях в пластической зоне вблизи дефекта. Образование пластических зон вокруг водородных трещин в кремнистом железе было экспериментально показано и теоретически обосновано еще в 1963 г. Тетельманом и Робертсоном [102]. Например, Ботвина, Тетюева и Иоффе обнаружили, что пластические зоны, служащие ловушками водорода образуются вблизи сульфидов [103,104]. Таким образом, формирование блистеров должно приводить к увеличению ловушек водорода в металле и, как следствие, должно увеличивать растворимость в нем водорода. В работе [74] на основании подобных рассуждений была предложена модель, согласно которой после некоторой критической плотности тока, соответствующей началу блистеринга, рост концентрации

водорода в образце должен усиливаться. Однако, по-видимому, данная модель так и не была до конца проверена экспериментально.

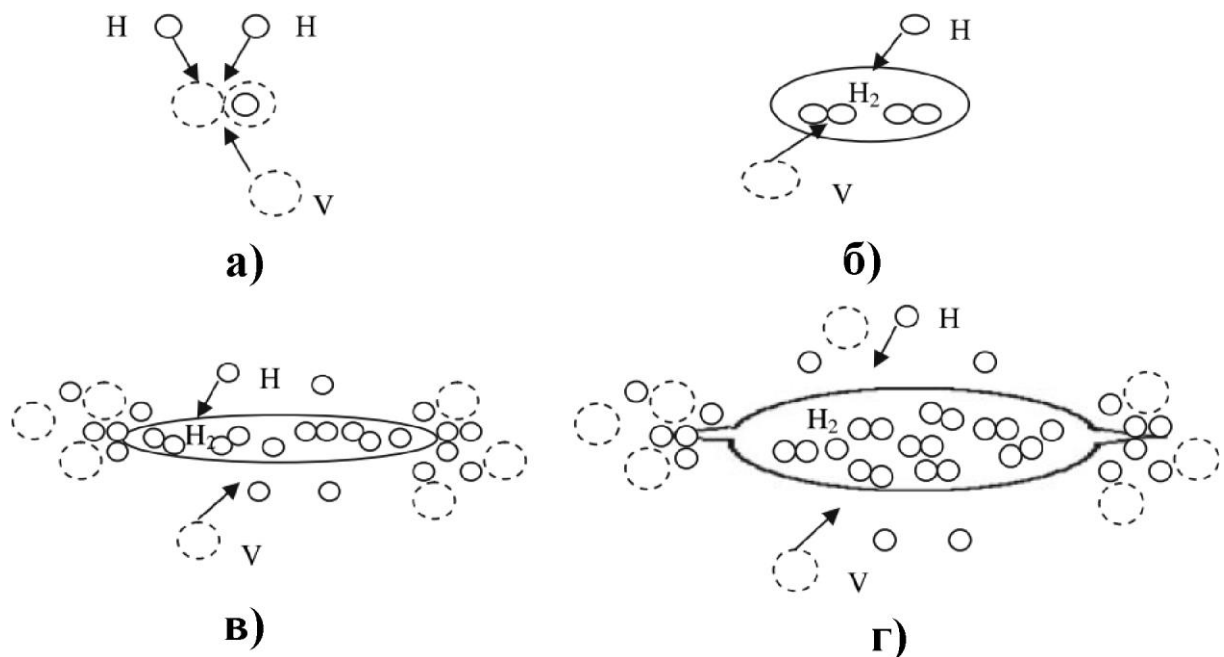


Рисунок 1.2 – Механизм зарождения блистера: а) – избыточные вакансии и атомы водорода объединяются в вакансионно-водородный кластер; б) – водородные атомы в вакансионно-водородном кластере образуют молекулы; в) – кластер растет за счет объединения вакансий, г) – при достижении зародышем блистера критического размера, происходит зарождение трещин на стенках поры под действием растущего давления водорода [91]

Характер блистеров и трещин зависит от свойств материала: «если материал вязкий, то давление газа рвет «крышку» блистера «крест-накрест; в хрупком крышка отрывается по периметру и осыпается» [10]. Обнаружено, также, что, например, в кремнистом железе водородно-индуцированные трещины прямые и острые, имеют морфологию скола и ориентированы вдоль плоскостей  $\{100\}$  [102,105]. Тогда как в чистом железе они выглядят более вязко, имеют морфологию отличную от скола и ориентированы преимущественно вдоль плоскостей скольжения  $\{110\}$  и  $\{112\}$  [105].

### 1.2.2. Обратимая водородная хрупкость углеродистых сталей

Если после удаления водорода из стали, эффекты, связанные с наводороживанием, устраняются, то ВХ называют *обратимой*. Данный вид ВХ (6-й по классификации Колачева) обусловлен диффузионно-подвижным водородом и относится к наиболее сложным явлениям, связанным с влиянием водорода на механические и служебные свойства металла. Изучению этой хрупкости посвящено наибольшее число работ, поскольку именно ее часто считают «истинной» ВХ [6]. Основные закономерности проявления данного вида ВХ подробно рассмотрены в ряде обзоров и монографий [2,6,12,29,31,89,106–109]. Она обладает рядом

особенностей, которые делают ее чрезвычайно опасной с точки зрения надежности эксплуатации многих объектов, работающих в условиях контакта с водородосодержащими средами:

- наиболее ярко обратимая ВХ проявляется при температурах близких к комнатным и усиливается с уменьшением скорости деформации;
- обратимая ВХ не проявляется, если после достаточного отдыха, следующего за длительным нагружением, провести испытания на растяжение с большой скоростью деформации или удар;
- обратимая ВХ не проявляется, после вылеживания наводороженного металла при комнатной температуре или после отжига либо отпуска на воздухе или в вакууме;
- к достаточно сильному снижению пластичности материала приводят даже относительно небольшое количество водорода (от 1-2 см<sup>3</sup>/100 г);
- обратимая ВХ может развиваться в соответствующих условиях во всех металлах с заметной растворимостью водорода.

### *1.2.3. Особенности поверхности разрушения при обратимой ВХ углеродистых сталей*

Одной из характерных особенностей ВХ является смена механизма разрушения металла с макроскопически вязкого на макроскопически хрупкий. Тем не менее, в зависимости от химического и фазового состава сплава, его структуры, температуры испытания и других условий, разрушение под действием водорода может сопровождаться как интеркристаллитным, так и транскристаллитным растрескиванием [110], причем в последнем случае в изломе могут наблюдаться фасетки, как скола, так и *квасискола* (КС) [105]. В отдельных случаях, также может сохраняться ямочный рельеф, но диаметр и глубина ямок при этом уменьшаются [110]. Межзеренное разрушение при ВХ, в основном, свойственно для высокопрочных, высокоуглеродистых, а также аустенитных сталей [110], иногда встречается в железе [91,111,112] и не характерно для промышленных низкоуглеродистых сталей. Принято считать, что образование излома этого типа происходит в результате простого отрыва атомов вдоль сопряженных граней кристаллов (зерен) в металле. Тем не менее, существуют данные о том, что при ВХ на межзеренных фасетках наблюдается множество пор и ямок, свидетельствующих о некоторой роли пластической деформации в механизме формирования такого рельефа [110,113].

В случае низкоуглеродистых ферритных сталей и некоторых других вязких материалов чаще всего, не вся поверхность излома образца претерпевает изменения, а лишь отдельные ее участки. Так, например, хорошо известно, что вследствие наводороживания в процессе сварки

или при эксплуатации в сероводородных средах на поверхности разрушения низкоуглеродистых сталей часто появляются дефекты, получившие название «рыбий глаз» из-за их специфического внешнего вида [68,114–117]. В изломе данные дефекты представляют собой, окруженные темным вязким ямочным рельефом, светлые области округлой или эллипсовидной формы, в центре которых, обычно находится неметаллическое включение или трещина, являющиеся очагом разрушения [68,115,116]. Хотя о существовании подобного рода дефектов известно достаточно давно [114], их природа мало изучена. Без сомнений можно утверждать, что необходимым условием возникновения дефектов «рыбий глаз» является водород [68,114–120]. Однако подробных исследований влияния концентрации водорода на их количество и размер, по-видимому, не проводилось. Некоторые исследователи отмечают, что образование данных дефектов происходит при напряжениях выше предела текучести стали [115,117,118]. Тем не менее, каких-либо работ, в которых приводились бы экспериментальные доказательства данному факту, обнаружить, также не удалось. Даже если принять, что образование дефектов «рыбий глаз» происходит во время пластической деформации, то остается неясен механизм роста этих трещин и то, каким образом происходит их эволюция на разных стадиях пластической деформации образца. Хотя, иногда рельеф дефектов «рыбий глаз» описывают термином «скол» [115,116] или даже обнаруживают межзеренное разрушение [117], большинство исследователей все же отмечают, что поверхность «рыбьих глаз» в низкоуглеродистых сталях состоит из фасеток КС [68,103,118,119]. В литературе, в том числе, посвященной ВХ, такой рельеф также иногда называют сколоподобным [110,121] или квази-хрупким [122,123].

Стоит, однако, отметить, что термин «квасискол» не имеет четкого определения и часто трактуется по-разному. Поэтому для дальнейшего рассмотрения этого понятия применительно к проблеме ВХ, важно разобраться какой смысл в него вкладывается в том или ином случае. Впервые он был применен для того, чтобы описать изломы мартенситных отпущенных сталей, содержащие специфические фасетки, которые имели ряд характерных отличий от фасеток истинного скола [124]. Во-первых, на поверхности таких фасеток присутствовали многочисленные гребни вязкого отрыва, иногда напоминающие линии речного узора как на фасетках скола, но в отличие от последних, совпадающие «пик к пику», а не «ступень к ступени» на противоположных половинах излома. Во-вторых, очаг разрушения находился внутри фасеток КС, а не на их границе как у фасеток скола. В-третьих, первоначально считалось, что ориентация фасеток КС не соответствует плоскостям скола. При этом последняя особенность вошла в первоначальное определение КС. Так, согласно оригинальному определению, предложенному в 1965 г. Филипсом, квазискол – это вид разрушения, схожий со сколом в том, что он характеризуется наличием плоских или почти плоских фасеток, но

отличающийся от него, в том, что параллельность этих фасеток плоскостям скола не установлена [125]. Похожее определение приведено в справочнике [126]: «квасискол – механизм внутризеренного квазихрупкого разрушения, характеризующийся разделением металла по плоскостям, не совпадающим с кристаллографическими плоскостями зерен». Однако в настоящее время эти определения, по-видимому, уже нельзя считать корректными. Поскольку еще в 1973 г. Бичему удалось установить, что фасетки КС в отпущенном мартенсите имеют ориентацию  $\{100\}$ , т.е. по сути являются фасетками скола [127]. К такому же выводу пришли авторы работы [128], исследуя фасетки КС в ферритной стали. Аналогичного мнения придерживается и Штремель. Он считает, что КС – это тот же скол, но только в структурах с высокой плотностью дислокаций, таких как: мелкозернистый или деформированный феррит, бейнит, мартенсит и др. [10]. Предполагают, что рельеф КС формируется из множества независимых трещин скола, перемычки живого металла между которыми затем разрушаются путем вязкого отрыва, с образованием характерных гребней [129,130]. Непонятно, однако, имеет ли отношение такой механизм разрушения к образованию поверхностей КС при ВХ, поскольку последние имеют ряд специфических особенностей.

Кикута с соавторами [131] методом ямок травления обнаружили, что фасетки КС в охрупченной водородом низкоуглеродистой стали с мартенситной, бейнитной и феррито-бейнитной структурами имели ориентацию  $\{110\}$ , а не  $\{100\}$  как при сколе. Аналогичную ориентацию имела сколоподобная поверхность разрушения в наводороженных монокристаллах железа с надрезом и без надреза, разрушенных при одноосном растяжении [132,133]. Интересно, что водородно-индуцированные трещины в чистом железе, т.е. возникшие без приложения внешней нагрузки тоже имели ориентацию  $\{110\}$  или  $\{112\}$  [105]. Трещины КС, лежащие в плоскости  $\{110\}$  вдоль мартенситных пластин были также обнаружены в низкоуглеродистой мартенситной стали [66]. В то же время, Линч в обзорах [110,121] отмечает, что сколоподобное разрушение в железе и его сплавах с кремнием при ВХ происходит вдоль плоскостей  $\{100\}$  в направлениях  $\langle 112 \rangle$  или  $\langle 110 \rangle$ . Причем, по его мнению, многочисленные гребни отрыва и полосы, наблюдаемые на такой сколоподобной поверхности, являются следствием интенсивной эмиссии дислокаций из устья трещины вдоль плоскостей скольжения  $\{110\}$  и  $\{112\}$ , пересекающих поверхность разрушения. Однако в работах [134–136], на которые ссылается автор, делая данный вывод, эксперименты проводились только на монокристаллах сплава Fe-3%Si. В данном сплаве, как было показано другими авторами [105], разрушение под действием водорода происходит по механизму истинного скола, с образованием фасеток в плоскости  $\{100\}$ , точно таких же, как и при испытании при  $-196^\circ\text{C}$ . В то же время в чистом железе разрушение сколом под влиянием водорода, по-видимому, происходит только при температурах ниже 170 К [133] и ориентации кристалла к оси

нагрузки близкой к  $[100]$  [132,133]. Таким образом, большинство результатов указывают на то, что разрушение с образованием рельефа КС в наводороженном железе и сталях, изначально не склонных к разрушению сколом, главным образом осуществляется вдоль плоскостей  $\{110\}$  и, вероятно,  $\{112\}$ , которые являются основными плоскостями скольжения в этих материалах. На основании таких же рассуждений авторы работы [131] предположили, что разрушение КС при ВХ – следствие декогезии по плоскостям скольжения под действием водорода. Авторы [105,137,138] обнаружили возле включений в наводороженном чистом железе и стали вытянутые полосы локализованной деформации, которые впоследствии становятся зародышами трещин.

Характерной особенностью КС при ВХ в железе и его сплавах являются следы интенсивной пластической деформации в виде различных полос и гребней отрыва на фасетках скола и КС [105,110,121,133,135]. Мартин с соавторами исследовали механизм образования гребней с треугольным сечением на поверхности КС в охрупченной водородом ферритной стали [139]. Обнаружив деформационные полосы в микроструктуре стали, параллельные поверхностям гребней, они предложили схему формирования такого рельефа, представленную на рис. 1.3. Согласно представлениям авторов, первоначально на пересечении полос скольжения образуется пора, затем она растет и достигает критического размера. В этот момент происходит финальное разрушение вязким отрывом с образованием гребней.

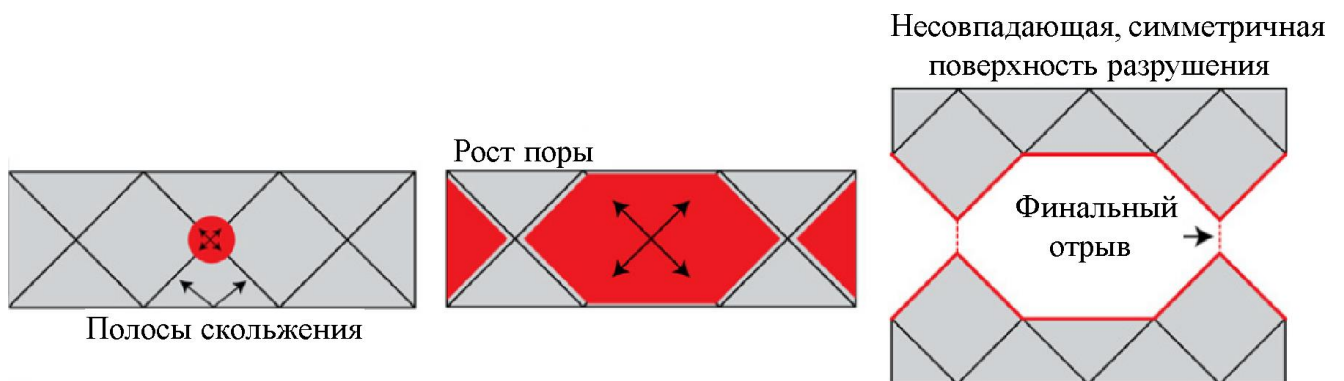


Рисунок 1.3 – Схематичное изображение механизма образования сколоподобных поверхностей разрушения при ВХ [139]

На поверхностях разрушения скола и КС, образованных вследствие ВХ, часто наблюдают регулярно расположенные узкие линии, напоминающие усталостные бороздки, и отстоящие друг от друга на расстояние от 0,3 до 1 мкм [110,134–136]. Считается, что их образование связано со скачкообразным ростом трещины, что в образцах Fe-3%Si также подтверждается методом акустической эмиссии [134,135].

Хотя известно, что поверхность дефектов «рыбий глаз» чаще всего описывают термином КС, из-за недостаточных и противоречивых данных о ее морфологии, в настоящий момент невозможно сказать каков механизм ее образования. В то же время, ответ на вопрос о том,

является ли образование такого рельефа результатом классического скола в деформированной структуре по механизму, описанному Штремелем [10], приводит ли к этому декогезия вдоль плоскостей скольжения [131] или же он формируется вследствие локализованной пластической деформации путем образования и слияния пор как считают авторы [139] имеет принципиально важное значение для понимания механизма ВХ в целом, о различных интерпретациях которого речь пойдет далее.

#### *1.2.4. Теории и механизмы обратимой ВХ.*

На сегодняшний день не существует единой теории, которая могла бы объяснить все наблюдаемые закономерности обратимой ВХ. Данный вопрос являлся предметом интенсивных дискуссий на протяжении всей истории изучения рассматриваемой проблемы. Подробные критические обзоры на эту тему были ранее подготовлены как в отечественной [2,6,7,12], так и в зарубежной литературе [31,106–108]. Первоначально считалось, что водород, растворенный в стали, охрупчивает ее во всем объеме. Однако позже, когда было обнаружено, что ВХ проявляется сильнее при низких скоростях деформации и температурах близких к комнатной, стало ясно, что развитию обратимой ВХ предшествует перераспределение и сегрегация водорода в локальных объемах металла, которые впоследствии служат очагами разрушения. Трояно первый предположил, что водород собирается в местах максимальных трехосных растягивающих напряжений вблизи устья трещины [50]. Позже это было подтверждено прямым экспериментом [140]. Перемещение водорода в область локализации может происходить за счет восходящей диффузии, либо на движущихся дислокациях. В частности, дислокационный транспорт лежит в основе т.н. дислокационной теории ВХ, предложенной Колачевым [6]. Тем не менее, знания о том, что для развития обратимой ВХ требуется сегрегация водорода вблизи трещины недостаточно, для полного понимания природы явления. Вопросы: «каков механизм роста трещины при обратимой ВХ?» и «как происходит формирование той или иной поверхности разрушения при обратимой ВХ?» как и несколько десятков лет назад, по-прежнему, активно обсуждается в литературе. На это, в частности, указывает ряд, недавно вышедших обзоров [29,110,113], в которых подробно рассмотрены работы последних лет, посвященных данному аспекту. Следует отметить, что эти обзоры подготовлены авторами, каждый из которых придерживается своей собственной точки зрения относительно доминирующего механизма ВХ, в той или иной мере, подвергая критике теории своих оппонентов. Такое положение дел, свидетельствует о том, что дискуссия о природе ВХ еще далека от завершения.

Актуальные на сегодняшний день механизмы ВХ можно условно разделить на две группы. В первую группу входят механизмы «чисто» хрупкого разрушения, в которых



подразумевается, что водород тем или иным образом облегчает разрушение отрывом. К ним относятся механизмы: 1) декогезии, 2) снижения поверхностной энергии, 3) образования гидридов и гидридоподобных кластеров, 4) вязко-хрупкого перехода. Ко второй группе можно отнести механизмы, в которых основная роль водорода заключается в облегчении вязкого разрушения. Это механизмы: 1) водородно-стимулированной локализованной пластичности, 2) адсорбционно-индуцированной дислокационной эмиссии и 3) вакансионный. Исключением является механизм высокого давления водорода, который в зависимости от свойств материала можно отнести и к той и к другой группе.

#### *Механизм высокого давления водорода*

В 1941 г. Цапфе и Симс предположили, что ВХ развивается вследствие создания высокого внутреннего давления молизованного водорода в микронесплошностях металла [114]. Основываясь на описаниях, предложенных в различных литературных источниках [6,10,106,108], можно заключить, что данный механизм сводится к следующему. В процессе наводороживания водород проникает в различные несплошности (поры, полости трещины), молизуется в них и создает повышенное давление. С одной стороны, если это давление достаточно велико, то трещина или пора может раскрыться и без приложения внешней нагрузки, тогда развивается необратимая ВХ, которая обсуждалась в параграфе 1.2.1. С другой стороны, даже если внутреннее давление само по себе не может инициировать разрушение, то для этого потребуется меньшая внешняя нагрузка. Как только объем несплошности, заполненной газом, увеличивается, давление водорода внутри нее падает и ее рост останавливается. Для возобновления раскрытия несплошности необходимо, чтобы водород вновь наполнил ее объем и создал внутреннее давление. Таким образом, рост несплошности по описанному механизму будет повторяться, пока не произойдет полное разрушение или не иссякнет водород в растворе. Согласно такой модели механизм разрушения, фактически, зависит от того, где, преимущественно, собирается молекулярный водород: если на границах зерен, то разрушение интеркристаллитное [10]; если материал изначально склонен к транскристаллитному сколу, то водород, молизуясь в зародышевой трещине, будет вызывать скол [102,105]; если же разрушение в нормальных условиях идет по механизму слияния микропор, то заполняя их под давлением, водород облегчает срез перемычек, делая ямки на поверхности разрушения более пологими [10]. Однако, не вполне понятно как объяснить образование поверхностей сколоподобного разрушения в материалах, в которых такой излом никогда не образуется в отсутствии водорода.

#### *Декогезионный механизм*

Один из наиболее старых и в то же время обсуждаемых механизмов ВХ. В 1926 году Пфейль, основываясь на результатах фрактографического анализа, предположил, что водород,

растворенный в железе и сталях, ослабляет когезию вдоль кубических кристаллографических плоскостей скола, а также вдоль границ зерен [49]. Аналогичной точки зрения придерживался Трояно, по мнению которого ослабление сил межатомного взаимодействия происходит в результате перехода 1s электрона атома водорода на незаполненный 3d уровень атомов железа [141]. Активное развитие данная теория, названная декогезионной (в английской интерпретации «*hydrogen-enhanced decohesion*» (HEDE) – водородно-стимулированная декогезия), получила в работах Ориани, который предложил для нее математическое описание [142]. Согласно современным представлениям декогезионный механизм заключается в следующем: водород, сконцентрированный в некотором микрообъеме металла, ослабляет межатомные связи в кристаллической решетке, вследствие чего напряжения необходимые для разрыва атомных связей становятся ниже, чем те, что необходимы для начала пластической деформации [113]. Таким образом, разрушение (рост трещины) происходит по хрупкому механизму отрыва, без существенного участия пластической деформации. Зародыши трещин при этом могут образовываться в местах максимальной концентрации водорода, к ним, в частности, относятся (рис. 1.4): 1) область непосредственно в устье уже существующей трещины за счет адсорбированного на ее берегах водорода, 2) область максимальных растягивающих напряжений на расстоянии нескольких десятков нанометров впереди устья трещины, обусловленная эффектом экранирования дислокаций, 3) область максимальных гидростатических напряжений на расстоянии нескольких микрометров от устья трещины (в высокопрочных сталях), 4) межфазные и межзеренные границы впереди трещины [110].

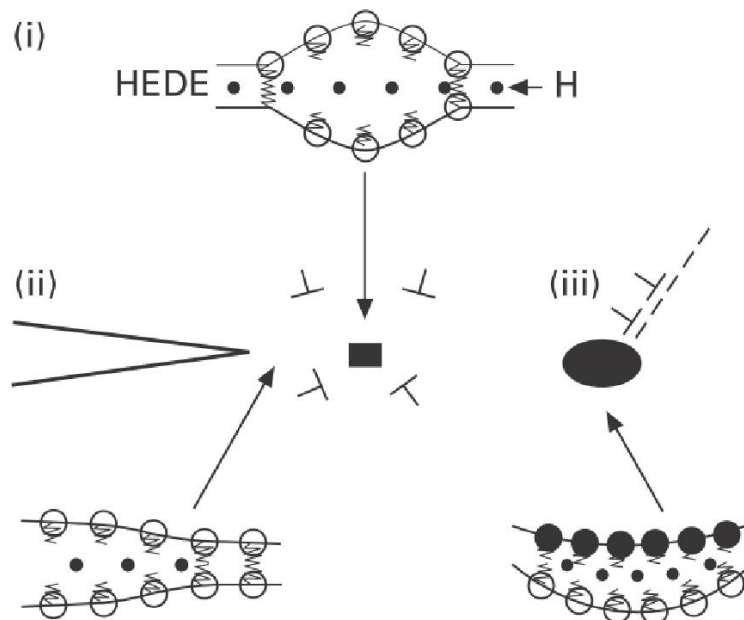


Рисунок 1.4 – Схематическая иллюстрация роста трещины по декогезионному механизму, включающему разрыв ослабленных межатомных связей за счет водорода, растворенного в кристаллической решетке – (i), адсорбированного на поверхности в вершине трещины – (ii) и на межфазной границе – (iii) [110]

Высокая концентрация водорода на границах зерен подтверждена во множестве работ, в том числе прямыми методами, как уже отмечалось выше. Методом компьютерного моделирования установлено, что при давлении газообразного водорода во внешней среде в 1000 атм. сила сцепления зерен снижается на 30% [113]. Наиболее прямым экспериментальным подтверждением ослабления межатомных связей, является облегчение удаления атомов с поверхности под действием ионного пучка в полевом микроскопе, когда в качестве рабочего газа используется водород [110]. Кроме того, в качестве довода в пользу декогезионного механизма, часто приводят «атомистически» плоские участки поверхности разрушения транс- и интеркристаллитного скола, наводороженных сталей. Тем не менее, Линч отмечает [110], что разрешения сканирующей электронной микроскопии, с помощью которой обычно их наблюдают, может быть недостаточно, чтобы различить мельчайшие нанометровые ямки, составляющие их рельеф.

*Механизм снижения поверхностной энергии.*

В 1952 г. Петч и Стейблз [143,144], а также Потак [145] в 1956 г., независимо друг от друга предложили механизмы, названные позднее адсорбционными, или механизмами снижения поверхностной энергии. Основываясь на работах Орована [146] и Ребиндера [147], они предположили, что водород, адсорбируясь на поверхности металла, и в том числе на поверхности трещины, снижает ее поверхностную энергию, что согласно теории хрупкого разрушения Гриффитса должно привести к облегчению развития трещины по хрупкому механизму отрыва (рис. 1.5). Однако на сегодняшний день считается, что снижение поверхностной энергии вследствие адсорбции водорода было сильно переоценено в этих работах и является несущественным по сравнению с величиной работы пластической деформации [29,113].

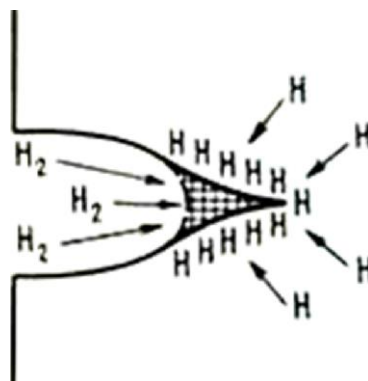


Рисунок 1.5 - Схематичная диаграмма, иллюстрирующая механизм роста трещины по механизму снижения поверхностной энергии [77]

*Механизм образования гидридов или гидридоподобных кластеров.*

Механизм роста трещины, основанный на образовании и разрушении гидридов был впервые предложен в 1969 году Вэстлэйком [110]. Данный механизм включает

последовательное повторение следующих стадий (рис. 1.6): 1) диффузию водорода в область максимальных растягивающих напряжений; 2) зарождение и рост гидридной фазы; 3) скол по телу гидрида, достигшего критического размера; 4) остановка трещины на границе гидрид/матрица.

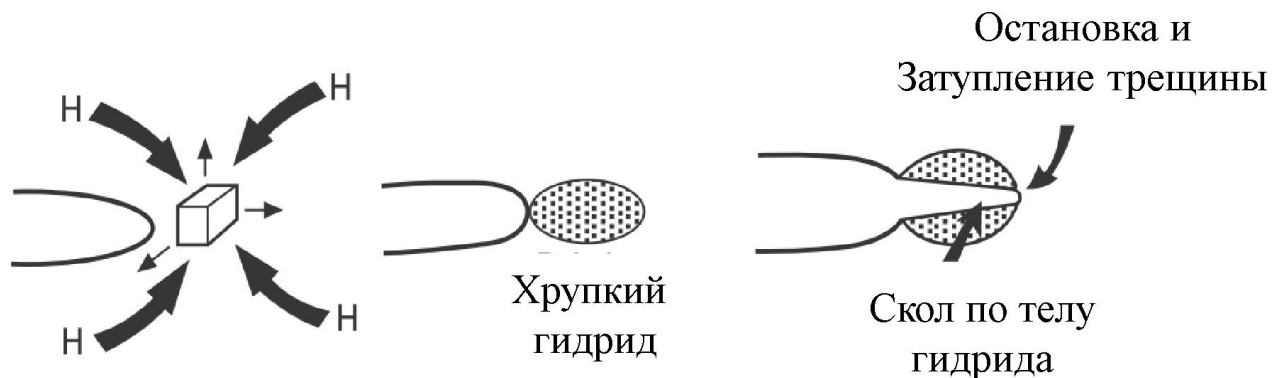


Рисунок 1.6 – Схематичная диаграмма, иллюстрирующая механизм роста трещины по механизму образования гидридов [110]

Развитие такого сценария убедительно подтверждено в гидридообразующих металлах, таких как Титан, Цирконий и др. В железе гидриды не образуются, поэтому применительно к его сплавам данный механизм обычно не рассматривается. Тем не менее, существует ряд работ, в которых сделано предположение, что за счет очень сильного пересыщения водородом области впереди устья трещины даже в негидридообразующих металлах могут образовываться гидридоподобные кластеры [6,148,149]. Следует однако отметить, что убедительных экспериментальных подтверждений существования такого рода кластеров не обнаружено.

#### *Механизм вязко-хрупкого перехода.*

Сравнительно недавно авторы работы [150] предложили механизм ВХ «вязко-хрупкого перехода». Основываясь на данных, полученных методом молекулярной динамики они обнаружили, что водород, накапливаясь вокруг устья трещины, блокирует эмиссию дислокаций и, как следствие, препятствует пластическому затуплению трещины. Поэтому, по мнению авторов, единственный механизм сброса напряжений в такой трещине – это разрушение сколом. В работе показано, что существует некоторая критическая концентрация водорода такого вязко-хрупкого перехода. Также установлена хорошая корреляция с экспериментальными данными. По мнению авторов данной концепции, она обладает предсказательной силой. Тем не менее, данная теория успела получить некоторую критику в литературе [113].

#### *Механизм водородно-стимулированной локализованной пластичности (HELP)*

Изначально предполагалось, что водород также как и другие примеси внедрения (углерод, азот), образуя на дислокациях примеси Котрелла, блокирует их или снижает их подвижность. Однако в 1972 г. Бичем, обнаружив следы пластической деформации на

поверхности разрушения охрупченных водородом сталей, сделал смелое для того времени предположение о том, что водород, не снижает, а, наоборот, увеличивает подвижность дислокаций [151]. Позже (в 1994 г.) данное предположение легло в основу, возможно, наиболее популярной на сегодняшний день теории ВХ – теории «HELP» (*hydrogen enhanced localized plasticity*) – «водородно-стимулированная локализованная пластичность». Ее авторы – Бирнбаум, Робертсон и Софронис [78,152,153] считают, что к кажущемуся макроскопически хрупкому разрушению, приводит сильно локализованное пластическое течение в микрообъеме материала, обогащенного водородом, т.е. в небольшой области впереди устья трещины (рис. 1.7). Фактически, предполагается, что трещина растет по вязкому механизму, но пластическая зона и поры впереди ее устья имеют существенно меньшие размеры, чем в отсутствие водорода, например, на воздухе или в инертной среде. Таким образом, поверхность разрушения кажется плоской, однако при больших увеличениях можно обнаружить ямки нанометровых размеров.

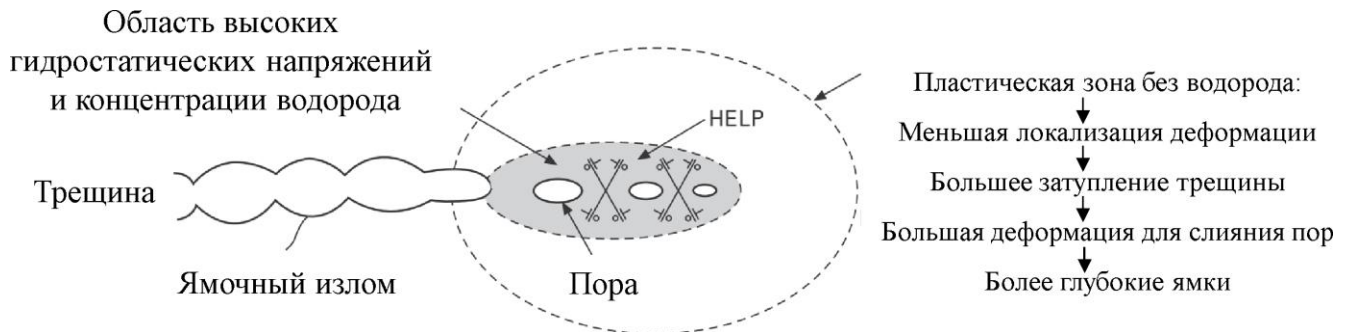


Рисунок 1.7 – Схематичная иллюстрация механизма водородно-стимулированной локализованной пластичности (HELP), включающего процесс образования и слияния микропор путем пластического течения, локализованного в области с высокой концентрацией водорода

[110]

Основную роль водорода в этом механизме видят в том, что он облегчает подвижность дислокаций. К настоящему моменту накоплено достаточно много экспериментальных данных, а также выполнено множество теоретических работ, подтверждающих наличие такого эффекта. Бирнбаум с соавторами в ходе прямых «in-situ» исследований методом просвечивающей электронной микроскопии обнаружили ускорение всех типов дислокаций (винтовые, краевые, смешанные) в ГЦК, ОЦК и ГПУ металлах под действием водорода [153]. Фольгу, находящуюся в специальной ячейке, позволяющей производить напуск необходимой среды, нагружали непосредственно в камере ПЭМ. После напуска газообразного водорода, который быстро диссоциировал под действием электронного пучка и растворялся в образце, дислокации, которые до этого были закреплены, начинали двигаться, а скорость тех, что были подвижны, увеличивалась в 10-100 раз. Кроме того, увеличивалась скорость появления новых дислокаций. Барнуш обнаружил, что водород снижает модуль сдвига в металлах [154]. Данный вывод был

сделан на основе результатов метода наноиндентирования, в процессе которого было установлено, что наводороживание уменьшает нагрузку, необходимую для внедрения индентора в металл. На массивных образцах эффект пластифицирования проявляется только в очень чистых материалах. Авторы работ [155–157] обнаружили, что напряжение течения высокочистого железа в процессе его растяжения резко снижалось с началом катодного наводороживания и восстанавливалось до исходного значения после прекращения наводороживания. Пластифицирование наблюдалось только в высокочистом железе и исчезало, когда содержание других примесей внедрения (С и N) было больше, чем концентрация водорода. Впрочем, Штремель считает [158], что эффект «смягчения», как в случае испытания фольг в ПЭМ, так и в случае массивных образцов является следствием градиента напряжений в образце, вызванного неравномерным распределением водорода по сечению. Расчеты показали, что водород захваченный дислокацией уменьшает барьер Пайерлса, а также ее силу упругого взаимодействия с другими дислокациями и препятствиями [110,113]. Таким образом, минимальное расстояние между дислокациями уменьшается. Вместе с тем, недавно были опубликованы расчеты, которые свидетельствуют об обратном [159].

Работы, проведенные в течение последних нескольких лет, свидетельствуют о том, что поверхности разрушения наводороженных материалов, а также микроструктура непосредственно под ними демонстрирует следы интенсивной пластической деформации, которая более локализована, чем в отсутствие водорода [29,110,113,160]. Тем не менее, существует лишь немного работ, в которых были сделаны попытки связать строение поверхности разрушения с нижележащей микроструктурой [113,139].

*Механизм адсорбционно-индуцированной дислокационной эмиссии (AIDE).*

Считается, что автором механизма адсорбционно-индуцированной дислокационной эмиссии (adsorption-induced dislocation emission - AIDE) является Линч [110], хотя ранее в 1973 г. Карпенко с коллегами выдвинули аналогичную по своей сути идею [161]. Она заключается в следующем: водород, адсорбируясь на поверхности металла, в том числе в устье трещины, облегчает образование дислокаций за счет понижения поверхностной энергии и таким образом активирует эмиссию дислокаций из вершины трещины (рис. 1.8). Хотя рост трещины по механизму AIDE преимущественно осуществляется за счет эмиссии дислокаций из ее вершины, он также, как и при обычном вязком разрушении включает образование и слияние микро- и нанопор, возникающих в пластической зоне впереди трещины. Однако, как отмечает Линч [110], в случае отсутствия поверхностно активного вещества (например, водорода) в вершине трещины, поры в пластической зоне успевают вырасти до больших размеров, т.к. эмиссия дислокаций в устье заблокирована и соединение пор с объемом трещины происходит при более высоких напряжениях. Тогда, как при участии водорода, трещина соединяется с ямками

быстрее при меньших напряжениях. Поэтому ямки на поверхности трещины при ВХ имеют существенно меньший диаметр и глубину, из-за чего поверхность разрушения кажется практически плоской. Аналогичный механизм роста трещины, по мнению Линча, ответственен за жидкометаллическую хрупкость.



Рисунок 1.8 – Схематическая иллюстрация механизма адсорбционно-индуцированной дислокационной эмиссии (AIDE) [110]

Принципиальное отличие механизма AIDE от механизма HELP заключается в том, что для его реализации не требуется растворенный водород, достаточно лишь адсорбированного. В подтверждение своей теории Линч приводит ряд экспериментальных фактов: 1) обнаружено, что при напуске в камеру с газообразным водородом даже небольшого количества кислорода, который является более поверхностно активным в сравнении с водородом, рост трещины в стали и никеле сразу же прекращается; 2) скорость роста трещины при ВХ в никеле достигала такой величины, при которой диффузия водорода происходить бы не успевала; 3) поверхность разрушения монокристалла никеля была абсолютно идентичной при испытании, как в ртути, т.е. при жидкометаллической хрупкости, так и в газообразном водороде, при этом в случае ртути хрупкость может быть связана только с адсорбционными эффектами. В отношении последнего довода Робертсон, тем не менее, отмечает [113], что поверхности разрушения, имеющие похожий внешний вид необязательно образуются по одинаковому механизму.

#### *Вакансионный механизм (HESIV)*

В 2004 г. Нагумо предложил вакансионный механизм ВХ или в оригинальной английской интерпретации – *hydrogen-enhanced strain-induced vacancies* (водородно-стимулированные деформационные вакансии). Данный механизм основан на результатах цикла работ, посвященных исследованию влияния водорода на концентрацию и подвижность вакансий, а также их роли в процессах деформации и разрушения материалов при ВХ [29]. В

ходе исследований показано, что водород приводит к существенному увеличению концентрации вакансий (как уже было отмечено в параграфе 1.2.1), их стабилизации и снижению подвижности, а также способствует их объединению в кластеры, которые в дальнейшем служат зародышами пор. Механизм подразумевает, что в процессе пластической деформации наводороженного материала, вследствие взаимодействия дислокаций (например, при их аннигиляции) образуется множество неравновесных вакансий, которые, однако, могут стабилизироваться при взаимодействии с ними водорода. Скопления таких вакансий затем превращаются в нанопоры и в конечном итоге формируют вязкую трещину (рис. 1.9).



Рисунок 1.9 – Схематичная иллюстрация механизма вакансионного механизма ВХ (HESIV) [29]

Согласно результатам, полученным методами термодесорбционного анализа и позитронной аннигиляционной спектроскопии, степень ВХ хорошо коррелирует с концентрацией вакансий [29]. Данный факт рассматривается авторами как основное подтверждение механизма *HESIV*.

### 1.3. Применение метода акустической эмиссии к исследованию ВХ

*Акустическая эмиссия* – это испускание объектом контроля (испытания) акустических волн. В свою очередь *акустическая эмиссия материала* – это АЭ, вызванная локальной динамической перестройкой внутренней структуры материала, а *метод акустической эмиссии* – это метод, основанный на анализе параметров упругих волн АЭ [162]. Схему генерации и регистрации сигнала АЭ в процессе деформирования образца с дефектом можно представить следующим образом [163]. На поверхности исследуемого объекта (образца, конструкции и т.д.) через контактную смазку крепится один или несколько АЭ-датчиков, сигнал с которых поступает на специальную АЭ-аппаратуру. В процессе возрастающего во времени силового воздействия в области микродефекта происходит локальная перестройка структуры, и микродефект превращается в источник АЭ, излучающий волну напряжения. Упругая волна при достижении поверхности исследуемого объекта трансформируется в поверхностную волну, которая может быть зарегистрирована датчиком АЭ. Этот датчик за счет пьезоэффекта преобразует упругие колебания поверхности образца в электрический сигнал, представляющий собой серию затухающих колебаний [163]. Существует два основных метода регистрации АЭ: 1) пороговый, когда учитывают только ту часть сигнала АЭ, амплитуда которой превышает



некоторый заданный уровень – порог и 2) беспороговый, при котором сигнал АЭ регистрируется непрерывно, независимо от его амплитуды. После того, как сигналы АЭ зарегистрированы, определяют различные их параметры. Это можно делать аналоговым методом в реальном времени с помощью специальной аппаратуры или же предварительно произведя оцифровку сигнала с помощью АЦП. В последнем случае возможен анализ сигналов как *in-*, так и *ex-situ*. При пороговом методе регистрации для описания сигналов АЭ обычно применяют следующие параметры [162]:

- *Число импульсов АЭ* – число зарегистрированных импульсов АЭ за исследуемый интервал времени –  $N_{\Sigma}$
- *Активность АЭ* – число зарегистрированных импульсов АЭ за единицу времени –  $\dot{N}_{\Sigma}$ .
- *Суммарный счет АЭ* – число зарегистрированных превышений сигналом АЭ установленного уровня ограничения (порога) за интервал времени наблюдения –  $N$ .
- *Скорость счета АЭ* – отношение суммарного счета АЭ к интервалу времени наблюдения –  $\dot{N}$ .

Существует также ряд «негостированных» параметров, тем не менее, успешно применяемых на практике:

- *Амплитуда сигнала АЭ* – максимальное значение сигнала АЭ в течение выбранного интервала времени –  $U_{peak}$ .
- *Спектральная плотность мощности АЭ* – распределение по частотам энергии сигналов АЭ.
- *Длительность сигнала АЭ* – время нахождения огибающей АЭ над порогом ограничения.

Методики выделения отдельных событий из потокового сигнала АЭ, записанного беспороговым методом, достаточно сложны и появились лишь недавно [164–167], поэтому, в большинстве случаев, для описания сигнала такого типа применяют один из приведенных ниже интегральных параметров, схожих по своему смыслу:

- *Уровень сигналов АЭ* – среднее квадратичное значение сигнала в рассматриваемый интервал времени –  $U_{rms}$ .
- *Мощность сигналов АЭ* – энергия выделяемая на нагрузке приемного преобразователя под действием механических сигналов АЭ в единицу времени.
- *Огибающая АЭ* – продетектированный электрический сигнал АЭ.

Из всего многообразия проявления эффекта акустического излучения принято выделять два типа АЭ [162]: непрерывную и дискретную АЭ. Непрерывная АЭ происходит в том случае, когда количество элементарных источников АЭ велико, а их мощность мала. В результате слабые сигналы перекрывают друг друга, и АЭ воспринимается как непрерывный шум.

Наиболее ярким примером АЭ такого типа, является АЭ, вызываемая пластической деформацией. В процессе одноосного растяжения она, обычно, проявляется в виде непрерывного пика огибающей или  $U_{rms}$  в области предела текучести на диаграмме растяжения [163]. При этом показано, что высота пика АЭ, при прочих равных условиях, напрямую связана с подвижностью дислокаций [163]. Дискретная АЭ состоит из неперекрывающихся высокоэнергетичных импульсов и является следствием диссипации энергии в сильно неравновесных структурах. Такая АЭ, как правило, наблюдается при отдельных актах разрушения (растрескивание, отслаивание частиц и покрытий и т.д.). Например, сильным источником дискретной АЭ является процесс роста интер- и транскристаллитных трещин скола [168]. При этом активность АЭ и амплитуда сигналов при росте вязкой трещины всегда ниже, чем у хрупкой [169]. Конечно, разделение АЭ на указанные типы достаточно условно, и дискретную АЭ могут составлять сигналы малой амплитуды, а непрерывная АЭ может быть, наоборот, высокоэнергетичной [163].

Таким образом, метод АЭ дает уникальную возможность наблюдения в реальном времени за процессами деформации и разрушения, протекающими в объеме материалов. В связи с этим существует заманчивая перспектива применения этого метода для изучения механизмов ВХ.

Одними из первых чувствительность метода АЭ к водородному растрескиванию показали Данеган и Тетельман, обнаружив корреляцию количества событий АЭ с длиной и площадью хрупкой трещины в наводороженной высокопрочной стали 4340 [170]. Позднее было показано, что интенсивную АЭ в этой стали вызывает межзеренное разрушение инициируемое водородом [171]. Как показали многочисленные исследования, данный тип разрушения, по крайней мере, в высокопрочных сталях, насыщенных водородом, почти всегда, вызывает высокоамплитудные импульсы АЭ [172–176]. Установлено, что энергия импульсов АЭ увеличивается с ростом размера зерна [171,173] и снижается, если наводороживание производится непосредственно во время испытания [174]. При таком механизме разрушения хорошо идентифицируется длительность 3-х стадий процесса роста трещины, включая инкубационный период, в наводороженных образцах с надрезом [175]. Тем не менее, существует мнение, что АЭ в процессе межзеренного разрушения не связана непосредственно с хрупким отрывом вдоль границы зерна, а вызывается сопровождающим его транскристаллитным вязким «дорывом» [177,178].

Межзеренное разрушение в основном характерно для высокопрочных сталей, тогда как в низкоуглеродистых, малопрочных и вязких сталях водород, как правило, вызывает транскристаллитное разрушение сколом, квази-сколом или путем слияния пор. Характер поведения АЭ в процессе роста транскристаллитных трещин в наводороженных сталях менее

очевиден. В ряде работ обнаружено, что транскристаллитное разрушение при ВХ сопровождается интенсивной АЭ. Авторы [179] показали, что рост трещины с образованием рельефа КС в сварных швах низкоуглеродистой стали с мартенситной микроструктурой вызывает активную АЭ. В работе [43] изучали АЭ в процессе одноосного растяжения электролитически наводороженной среднеуглеродистой стали N80 средней прочности. Авторы обнаружили, что наводороживание привело к появлению в изломах образцов транскристаллитных дефектов типа «рыбий глаз» и связали АЭ, наблюдаемую в процессе растяжения, с ростом данных транскристаллитных трещин. Тем не менее, характер накопления сигналов (резкое накопление в самом начале эксперимента и постепенный выход на плато) скорее свидетельствует о том, что АЭ была связана с пластической деформацией, а не с развитием трещин. Герберих обнаружил, что скачки хрупкой транскристаллитной трещины в монокристалле сплава Fe-3%Si вызывают надежно детектируемые сигналы АЭ [134,135]. В [180] установлено, что наводороживание из газовой фазы аустенитной нержавеющей стали марки 304L при растяжении ее цилиндрических образцов приводило к образованию трещин «скола» и появлению сигналов АЭ. В ненаводороженном состоянии АЭ практически отсутствовала. Однако накопление сигналов АЭ не коррелировало с накоплением трещин. Авторы пришли к выводу, что основным источником АЭ в данном случае была дислокационная активность, предшествующая и инициирующая зарождение трещин.

Существует также достаточно много работ, в которых был обнаружен эффект снижения амплитуды и активности АЭ в результате наводороживания. В работе [181] образцы сталей 20 и 09ГСФ, наводороженные по стандарту NACE TM 01-77 (в сероводороде), испытывали на одноосное растяжение. Было обнаружено два максимума акустической активности ( $U_{rms}$ ) – первый соответствует на диаграмме растяжения области квазиупругой деформации, второй – зоне условного предела текучести или площадке текучести. В данных работах отмечается, что пик  $U_{rms}$  тем ниже, чем выше степень водородного охрупчивания сталей. Авторы [181] объясняют снижение уровня  $U_{rms}$  в наводороженных образцах, наклепом в тонком поверхностном слое объемов металла, прилегающих к коллекторам молизированного водорода. К сожалению, связать поведение АЭ с механизмом разрушения в данном случае не представляется возможным, поскольку фрактографический анализ в этой работе не проводился. Снижение уровня  $U_{rms}$  АЭ наблюдали в работе [56] при испытании наводороженных ДКБ образцов стали 09Г2. Отмечено, однако, что, несмотря на пониженную трещиностойкость, поверхность разрушения наводороженных образцов имела вязкий ямочный характер. Эффект снижения энергии и активности АЭ в вязких малопрочных сталях А537 и 20Г при введении в них водорода, также наблюдали в работах [140,182] при испытаниях на рост усталостной трещины. Авторы объяснили данный эффект уменьшением пластической зоны перед устьем

растущей трещины под действием диффузионно-подвижного водорода. Сильное снижение уровня АЭ на стадии пластической деформации было обнаружено в процессе одноосного растяжения низкоуглеродистой ферритной стали 2.25Cr–1Mo после ее наводороживания [183]. При этом излом, охрупченных водородом образцов, имел рельеф КС. Авторы объясняют снижение уровня АЭ тем, что водород уменьшает энергию упаковки и затрудняет поперечное скольжение дислокаций.

Таким образом, влияние водорода на поведение АЭ в процессе транскристаллитного разрушения, охрупченных водородом, вязких сталей неоднозначно. В особенности, вопросы вызывает связь АЭ с процессом разрушения, сопровождающимся образованием рельефа КС. С одной стороны, как было показано выше, имеются противоречивые данные о характере АЭ в процессе разрушения такого типа. С другой стороны, механизм образования такого рельефа до конца не изучен. Фактически, существуют две противоположных точки зрения, согласно одной из которых такой рельеф образуется по механизму отрыва, т.е. хрупко, согласно другой он формируется путем зарождения и слияния пор, т.е. вязко. Каждый из этих механизмов разрушения вызывает совершенно разную по характеру АЭ. В первом случае АЭ должна быть высокоэнергетичной и дискретной, тогда как во втором АЭ должна иметь скорее непрерывный характер, а ее интенсивность должна быть существенно ниже, чем в первом случае.

## 2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

Из литературного обзора следует, что степень ВХ растет с уменьшением скорости деформации и концентрации в ней водорода, причем в отношении обратимой ВХ, наиболее важную роль играет количество именно диффузионно-подвижного водорода, а также то, в каких ловушках он находится. Следовательно, варьируя указанные параметры и характеристики, можно воздействовать на степень ВХ и, таким образом, установить влияние последней на параметры АЭ. Характер и поведение последней, как было показано в главе 1, могут достаточно явно отражать механизм разрушения. По крайней мере, анализ АЭ может позволить отличить вязкий тип разрушения от хрупкого. Дополнив полученные результаты данными подробного фрактографического анализа проведенного с использованием новейших методик можно идентифицировать основные источники АЭ. Комплексный анализ полученных данных позволит расширить представления о механизме ВХ сталей, и, следовательно, достичь поставленную цель диссертационного исследования.

Исходя из приведенных выше соображений, была разработана методика настоящей работы. Исследовали ВХ низкоуглеродистой стали в отожженном состоянии. Основываясь на литературных данных, для насыщения образцов водородом было решено использовать электролитический метод, а варьирование концентрации водорода в стали производить путем изменения плотности катодного тока. К сожалению, на сегодняшний день не известна аналитическая зависимость с помощью, которой можно было бы достоверно вычислить концентрацию водорода в том или ином материале, зная параметры электролиза (длительность, плотность тока, состав и концентрация электролита, температура и т.д.). Даже общий вид зависимости концентрации водорода от плотности тока наводороживания остается под вопросом. Расчет доли диффузионно-подвижного водорода при таком способе наводороживания видится еще более сложной задачей. В связи с этим, соответствие между параметрами электролиза и концентрацией диффузионно-подвижного водорода в стали требовалось установить экспериментально с помощью газового анализа методом экстракционного нагрева. Диффузионно-подвижный водород может достаточно быстро десорбироваться из стали даже при комнатной температуре; пластическая деформация ускоряет этот процесс. Поэтому проводить анализ  $C_{H}^{Диф}$  после испытаний на растяжение было бы не корректно. В то же время, проведение газового анализа сразу после наводороживания образцов, сделало бы бессмысленным их дальнейшие механические испытания, т.к. водород уже был бы удален из стали. В связи с этим, до начала серии механических испытаний, требовалось провести отдельную предварительную серию экспериментов для выяснения вида зависимости концентрации диффузионно-подвижного водорода в стали от плотности тока наводороживания.

Кроме того, данные эксперименты были необходимы для того, чтобы установить в каких ловушках находится водород в стали, а также для оценки характера и степени повреждений поверхности и микроструктуры стали, возникающих непосредственно во время и вследствие наводороживания. Результаты данного исследования рассмотрены в главе 3. С целью снижения трудоемкости данная серия испытаний проводилась на миниатюрных образцах с упрощенной геометрией, приведенной на рис. 2.1а (сверху) и 2.2а.

Установив зависимость концентрации диффузионно-подвижного водорода в низкоуглеродистой стали от плотности тока наводороживания, проводили механические испытания полноразмерных образцов (рис. 2.1а (снизу), 2.2б), наводороженных по аналогичным режимам. Одноосное растяжение образцов производили в широком интервале скоростей деформации с одновременной регистрацией АЭ. Влияние степени водородного охрупчивания на общий вид изломов исследовали при помощи сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). Исследование поверхности разрушения образцов, испытанных по стандартной методике, позволяет получить представление лишь о финальной стадии их разрушения. Однако для выяснения механизма ВХ необходима информация о процессе разрушения на всех его этапах. Поэтому в работе изучали эволюцию разрушения охрупченной водородом стали с использованием специальной методики, включающей остановку испытания наводороженных образцов на разных стадиях деформации, их дегазацию и повторное нагружение до разрушения с последующим анализом изломов. Результаты механических испытаний, особенности влияния степени и механизма ВХ на поведение АЭ, данные общего фрактографического анализа, а также описание эволюции трещин «рыбий глаз» приведены в главе 4.

Пожалуй, наиболее важным, с точки зрения понимания механизма ВХ, является знание о том, как связаны между собой траектория трещины и морфологические особенности поверхности разрушения с микроструктурой наводороженного материала. В настоящей работе эти данные были получены методом анализа картин дифракции обратно-отраженных электронов, СЭМ, а также новейшей методики количественного фрактографического 3D-анализа при помощи конфокальной лазерной сканирующей микроскопии (КЛСМ). С использованием указанных методов был проведен анализ размера и разориентировки зерен, в том числе под поверхностью разрушения, а также специфических фасеток, наблюдаемых в изломе наводороженной стали. Изучена геометрия и морфологические особенности рельефа данных фасеток. Оценена шероховатость поверхности разрушения и другие ее количественные параметры. Исследована микроструктура стали непосредственно под поверхностью разрушения. Для сравнения аналогичные исследования были проведены на той же стали,

разрушенной по классическому механизму скола в жидком азоте. Эти и другие результаты представлены в главе 5.

Для сравнения механизмов ВХ низкоуглеродистой отожженной стали и высокоуглеродистой стали в высокопрочном состоянии были проведены дополнительные исследования наводороженной стали марки 70, подвергнутой закалке и отпуску. Результаты данных исследований описаны в главе 6.

Подробное описание материалов и способов подготовки образцов, устройство экспериментальных установок, основные принципы методов и подходов, применявшихся для выполнения изложенных выше исследований, приведены далее в настоящей главе. Поскольку многие методические особенности экспериментов были обусловлены результатами, полученными непосредственно в ходе настоящей работы, то некоторые подробности методики будут уточняться по ходу изложения в соответствующих главах.

## 2.1. Материалы

В качестве основного материала исследования была выбрана низкоуглеродистая конструкционная сталь марки S235JR – близкий зарубежный аналог сталей Ст3 или 20, применяемых для изготовления широкого круга деталей и конструкций. Данная сталь является типичным, относительно недорогим представителем класса низкоуглеродистых конструкционных сталей, что обусловило ее использование в данной работе. Кроме того, для сравнения, часть экспериментов проводилась на образцах высокоуглеродистой пружинной стали 70. В состоянии поставки сталь S235JR представляла собой горячекатаный, нормализованный лист толщиной 2,5 мм. Химический состав стали S235JR, определенный при помощи оптико-эмиссионного спектроанализатора Q4 Tasman, Bruker (Германия), приведен в таблице 2.1. Сталь 70 была получена в виде холоднокатаной ленты толщиной 1,8 мм, с химическим составом, приведенным в таблице 2.2.

Таблица 2.1 – Химический состав стали марки S235JR

Массовая доля элементов, %										
C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Cu	V	Al	Fe
0,140	0,022	0,463	0,015	0,011	0,089	0,037	0,068	<0,005	0,059	Основа

Таблица 2.2 – Химический состав стали марки 70

Массовая доля элементов, %								
C	Si	Mn	Cr	S	P	Cu	Ni	Fe
0,71	0,29	0,59	0,02	0,003	0,012	0,03	0,03	Основа

## 2.2. Изготовление и термообработка образцов

### Сталь S235JR

Из листа стали S235JR на электроискровом станке AG400L LN2W, Sodick (Япония) вдоль направления прокатки были вырезаны образцы двух типов, внешний вид которых представлен на рис. 2.1а. Образцы первого типа (рис. 2.2а) далее использовались для исследования влияния плотности тока электролитического наводороживания на концентрацию и состояние водорода в стали, а также на характер и степень повреждений ее микроструктуры и поверхности. Образцы второго типа (рис. 2.2б), предназначались для испытаний на одноосное растяжение. Они имели рабочую часть длиной 15 мм и увеличенную лопатку для установки датчика АЭ.

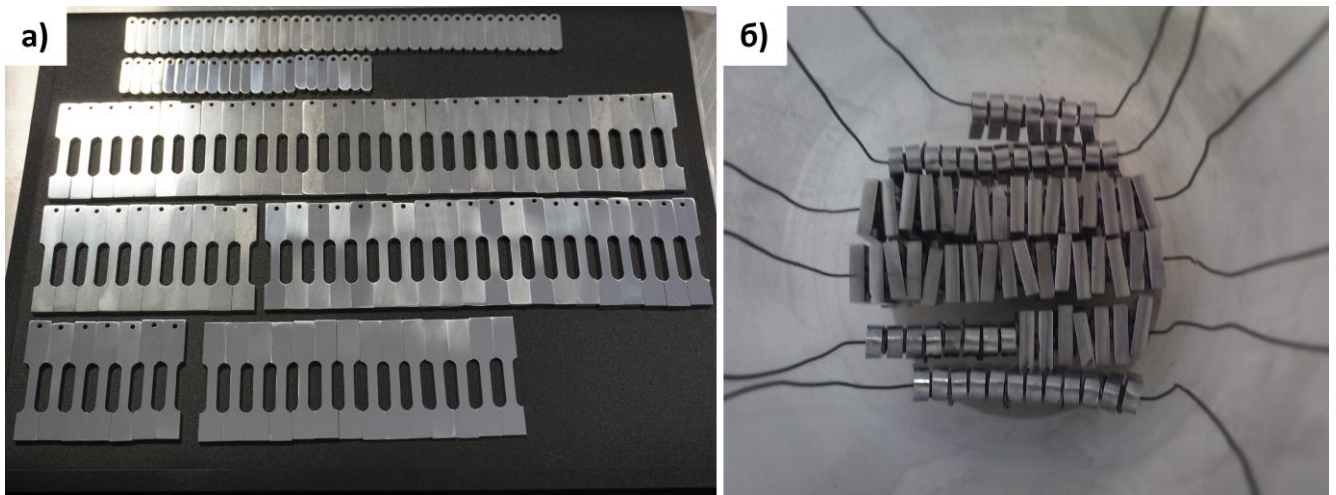


Рисунок 2.1 – Внешний вид образцов – а) и способ их укладки в кварцевом стакане для вакуумного отжига – б)

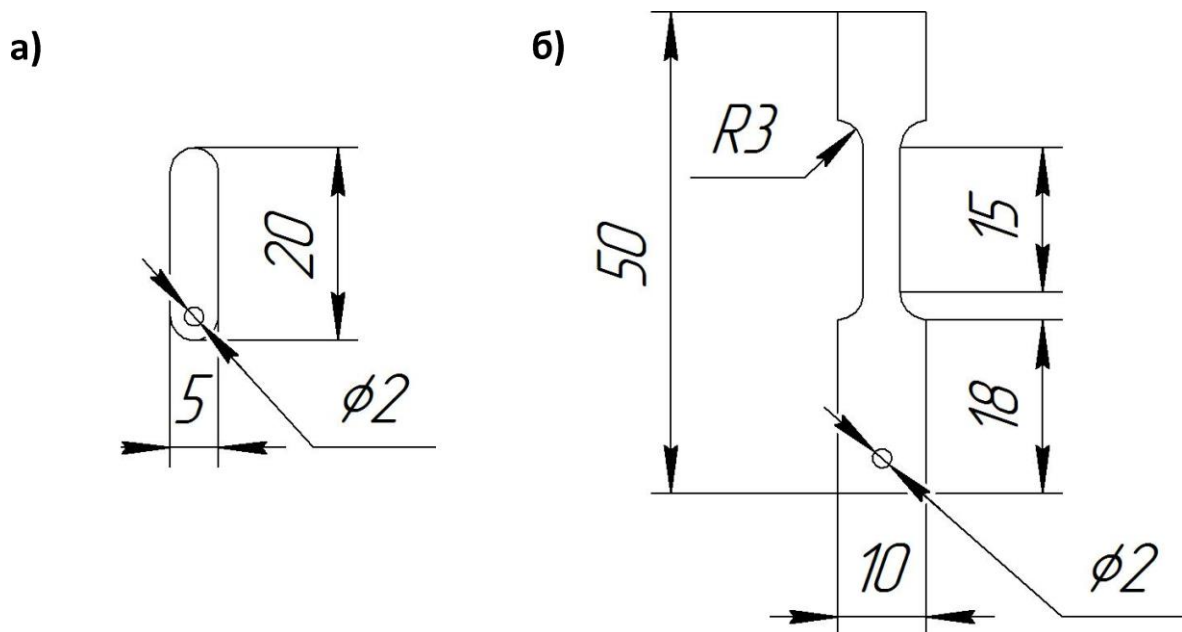


Рисунок 2.2 – Чертежи образцов стали S235JR, применявшихся в работе для: а) – газового анализа, б) – испытаний на растяжение



После вырезки все грани (кроме торцевых граней рабочей части) образцов были отшлифованы на шлифовально-полировальном станке 3Е881, НЕРИС (Литва) при помощи наждачной бумаги №600. Затем одна большая грань всех образцов была отшлифована последовательно при помощи наждачной бумаги №800, 1200, 2000, 2500. В дальнейшем эту грань использовали для микроскопического исследования повреждений поверхности стали. Торцевые грани рабочей части образцов на растяжение шлифовались при помощи абразивной резины на бормашине, жестко зафиксированной на столе фрезерного станка. После шлифовки сечение образцов первого типа составляло  $4,9 \times 2,4 \text{ мм}^2$ , сечение рабочей части образцов второго типа составляло  $3,9 \times 2,4 \text{ мм}^2$ . Вблизи одного края всех образцов были просверлены отверстия диаметром 2 мм, предназначенные для подвешивания образцов во время наводороживания.

Часть образцов 1-го типа и все образцы 2-го типа были подвергнуты вакуумному отжигу в модернизированной печи СШВ-1.2,5/25-И1 при температуре  $950 \text{ }^\circ\text{C}$  в течение 30 минут с последующим охлаждением с печью. Все образцы отжигались одновременно. Для этого их подвешивали на нихромовой проволоке в кварцевом стакане, как показано на рис. 2.1б, а стакан закрывали сверху кварцевым диском. После вакуумного отжига образцы доставали из кварцевого стакана и укладывали в специальные контейнеры, которые затем хранились в эксикаторе.

#### *Сталь 70.*

Из ленты стали 70 в условиях прессово-арматурного производства ОАО «АВТОВАЗ» вырезались прямоугольные пластины для испытаний на трехточечный изгиб, в соответствии с требованиями ГОСТ 14019-2003 «Материалы металлические. Метод испытаний на изгиб». С учетом установочного места под датчик акустической эмиссии, размер пластин составил  $20 \times 120 \text{ мм}$ .

Далее в условиях производственных площадей ОАО «АВТОВАЗ» производили термообработку данных пластин, включавшую следующие операции:

- 1) закалка в масло от  $850 \div 860 \text{ }^\circ\text{C}$ ;
- 2) низкий отпуск при  $200 \div 250 \text{ }^\circ\text{C}$  в течение 1 часа;
- 3) основной отпуск при  $420 \div 460 \text{ }^\circ\text{C}$ , в течение 2 часов с последующим охлаждением на воздухе.

### **2.3. Насыщение образцов водородом**

В результате проведенного литературного обзора для данного исследования был выбран метод электролитического наводороживания как наиболее простой метод, позволяющий получить концентрации водорода в стали в широком диапазоне значений. Наводороживание образцов стали 70 проводили в процессе электролитического цинкования.

### Электролитическое наводороживание

Наводороживание образцов производили в специально изготовленной для этого установке, схематично изображенной на рис. 2.3. В стеклянный мерный стакан 1 наливали электролит состава 5%  $H_2SO_4$  + 1,5 г/л тиомочевины (стимулятор наводороживания). Данный состав электролита был выбран по причине его сильной наводороживающей способности вследствие высокой концентрации ионов водорода. По этой причине он также является одним из наиболее часто применяемых растворов для лабораторных исследований, связанных с наводороживанием сталей [49,51,55,56,71].

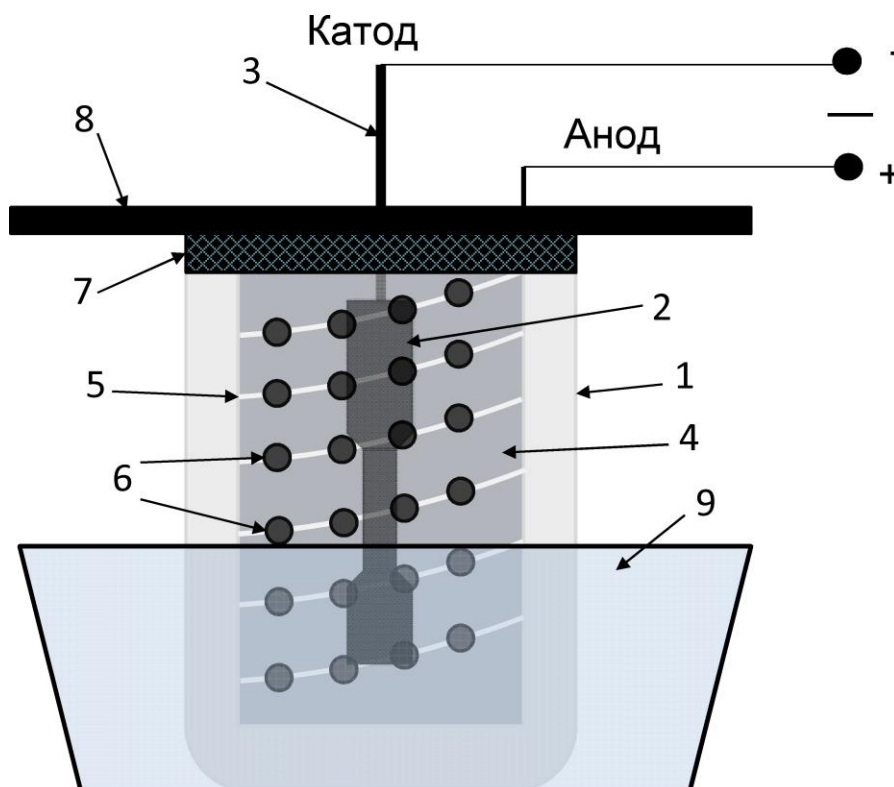


Рисунок 2.3 – Схематическое изображение установки для электролитического наводороживания образцов: 1 – стеклянный мерный стакан, 2 – образец, 3 – держатель образца из медной проволоки (катод), 4 – внутренний пластиковый стакан, 5 – платиновая проволока (анод), 6 – отверстия для выхода водорода, 7 – уплотнение из вакуумной резины, 8 – пластиковая крышка, 9 – охлаждающая ванна

Образец 2 подвешивали на медной проволоке 3 таким образом, что он располагался вдоль центральной оси внутреннего пластикового стакана 4, на внешней стенке которого была зафиксирована платиновая проволока 5 в виде спирали. Данное устройство помещали в мерный стакан 1 с налитым в него электролитом и фиксировали за счет уплотнения 7 и крышки 8. При этом стакан 1 имел носик, поэтому выделяющийся газ мог беспрепятственно уходить в атмосферу. К медной проволоке 3 и платиновой проволоке 5 прикладывали разность потенциалов с помощью высокостабильного источника постоянного тока, так что образец 2 оказывался катодом, а платиновая проволока 5 – анодом. Установив значение силы тока,

соответствующее требуемой плотности тока, выдерживали образец в таком состоянии в течение необходимого времени.

Из обзора существующих работ следует, что типичные значения плотности тока, применяемые для наводороживания стальных образцов варьируются в диапазоне от десятых долей до сотен  $\text{mA}/\text{cm}^2$ , при этом время наводороживания в различных работах может меняться от нескольких минут до нескольких суток [2,49,51,55,56,71]. В данной работе для сокращения объема работ время наводороживания всегда оставалось постоянным и составляло 60 мин, при этом варьировали только плотность тока  $i$  в диапазоне от 20 до 600  $\text{mA}/\text{cm}^2$ . Известно, что температура электролита оказывает сильное влияние на степень наводороживания и при этом может меняться в процессе наводороживания из-за нагрева токопроводящих элементов [13,19]. Поэтому для поддержания постоянной температуры электролита во время наводороживания стакан постоянно находился в охлаждающей ванне 9 (рис. 2.3) с большим объемом воды, имеющей температуру (22 °C). Каждый раз перед новой операцией наводороживания производили замену электролита и медной проволоки 3.

По окончании наводороживания образец доставали из электролита и тщательно промывали в холодной проточной воде, а затем протирали безворсовой салфеткой для того чтобы избежать образования продуктов коррозии на поверхности образцов. Образцы для газового анализа сразу после сушки погружались в четыреххлористый углерод для обезжиривания поверхности и в таком состоянии отправлялись на анализ. Время от окончания наводороживания до начала газового анализа или испытания на растяжение составляло 4-5 минут.

#### *Гальваническое цинкование образцов стали 70.*

С целью наводороживания пластин стали 70, предназначенных для испытаний на трехточечный изгиб производили их гальваническое щелочное цинкование в условиях гальванического цеха ООО «АРБАТ». Цинкование включало следующие операции:

- кислотная ванна для травления (декапирование) – 3÷5 мин;
- промывка;
- катодно-анодное обезжиривание (переменное переключение с катода – 3 мин., на анод – 2 мин.) – 5 мин;
- промывка;
- щелочное цинкование – 8  $\text{A}/\text{dm}^2$ , 20 мин;
- промывка;
- 3-х валентная пассивация – 0,5 мин;
- сушка в потоке горячего воздуха – 2 мин.

## 2.4. Газовый анализ

### *Общие принципы метода и оборудование*

Анализ полного содержания водорода в стали  $C_H$ , а также концентрации диффузионно-подвижного водорода  $C_{Диф}^H$  производили, соответственно, методами плавления и экстракции в потоке газа носителя при помощи газоанализатора Galileo G8, Bruker (Германия) (рис. 2.4). Во время анализа методом плавления твердый образец плавится в графитовом тигле в потоке чистого (99,998 %) азота. При этом из образца металла выделяется весь водород, включая, как диффузионно-подвижный, так и диффузионно-неподвижный, находящийся в необратимых ловушках. В свою очередь метод экстракции позволяет экстрагировать из металла, только диффузионно-подвижный водород за счет нагрева образца до заданной температуры в специальной кварцевой трубке. Выделяющаяся в процессе плавления или нагрева из образца смесь газов вместе с газом-носителем (азотом) подается через систему фильтров, очищающих смесь от различных примесей (крупные и мелкие частицы металла, влага, углерод, кислород и др.) таким образом, что в систему детектирования, представляющую собой термокондуктометрический детектор, попадает только смесь водорода и азота. Система детектирования производит анализ теплопроводности азотоводородной смеси и чистого газа носителя – азота. После чего производится сравнение полученных значений и по известным калибровочным коэффициентам вычисляется концентрация выделившегося водорода, приведенная к весу исследуемого образца. Калибровку осуществляли по стандартным образцам с известной концентрацией водорода.



Рисунок 2.4 – Газоанализатор G8 GALILEO ON/H, Bruker (Германия)

*Предварительные исследования и выбор оптимального режима экстракции.*

В ходе предварительных исследований было установлено, что диффузионно-подвижный водород начинает выделяться из образцов сразу после окончания наводороживания даже при комнатной температуре. Во-первых, об этом свидетельствовали, наблюдаемые невооруженным глазом, пузырьки газа, всплывающие с поверхности образца, когда он был погружен в четыреххлористый углерод. Во-вторых, это было подтверждено с помощью газоанализатора: при помещении наводороженного образца в аналитический объем при комнатной температуре через несколько секунд величина сигнала с детектора начинала расти, вследствие выделения из стали водорода. Поэтому в дальнейших исследованиях, для корректного определения уровня фона (величины сигнала детектора в отсутствии выделяющегося водорода) образцы помещали в аналитический объем только после старта анализа (нагрева). Таким образом, первые несколько секунд анализа сигнал с детектора соответствовал уровню постоянного фона, который затем можно было легко вычестить из экстракционной кривой.

Известно, что водород в сталях, а также в других металлах и сплавах может находиться в различных ловушках (поры, границы зерен, дислокации и т.д.), имея с ними разную энергию связи (см. главу 1). Для водорода, находящегося в ловушках каждого типа, соответствует своя энергия активации и, следовательно, температура необходимая для его удаления из стали [29]. Поэтому для того чтобы корректно подобрать температуру экстракции, первоначально анализировали выход водорода из стали в широком диапазоне температур. Для этого образцы наводороживали при плотностях тока 20 и 300 мА/см<sup>2</sup> в течение 1 ч, а затем проводили их газовый анализ методом экстракционного нагрева до 900 °С со скоростью 17 °С/мин. Согласно последующему газовому анализу методом плавления, остаточная концентрация водорода в образцах после такой экстракции составляет не более 0,02 ppm. Было установлено, что во всех случаях на экстракционных кривых наблюдается только один хорошо выраженный асимметричный пик при температурах ниже 350 °С (рис. 2.5). При температурах выше 350 °С выделение водорода обнаружено не было. Высота, площадь и положение пика по шкале температуры зависят от плотности тока наводороживания. Подробно характеристики экстракционных пиков и влияние на них плотности тока и свойств образцов будут рассмотрены в главе 3.

На практике, диффузионно-подвижным обычно считают водород, выделяющийся из стали при температурах ниже 400 °С [184]. Поэтому в настоящей работе температуру экстракции можно было бы ограничить 350 °С – температурой выхода экстракционной кривой на уровень фона. Однако было обнаружено, что при температурах выше 200 °С на поверхности образцов появляются цвета побежалости, что было недопустимо в связи с особенностями методики дальнейшего цифрового анализа поверхности образцов (будет рассмотрена ниже).

Поэтому было принято решение температуру экстракции ограничить значением 200 °С, но при этом проводить дополнительную выдержку при данной температуре до выхода экстракционной кривой на уровень фона. Опытным путем было показано, что необходимое для этого время выдержки не превышало 15 минут. Таким образом, далее все эксперименты проводили по режиму: 1) нагрев до 200 °С с постоянной скоростью 17 °С/мин, 2) выдержка при 200 °С в течение 15 минут. Остаточная концентрация водорода в стали после экстракции по такому режиму не превышала 1 ppm.

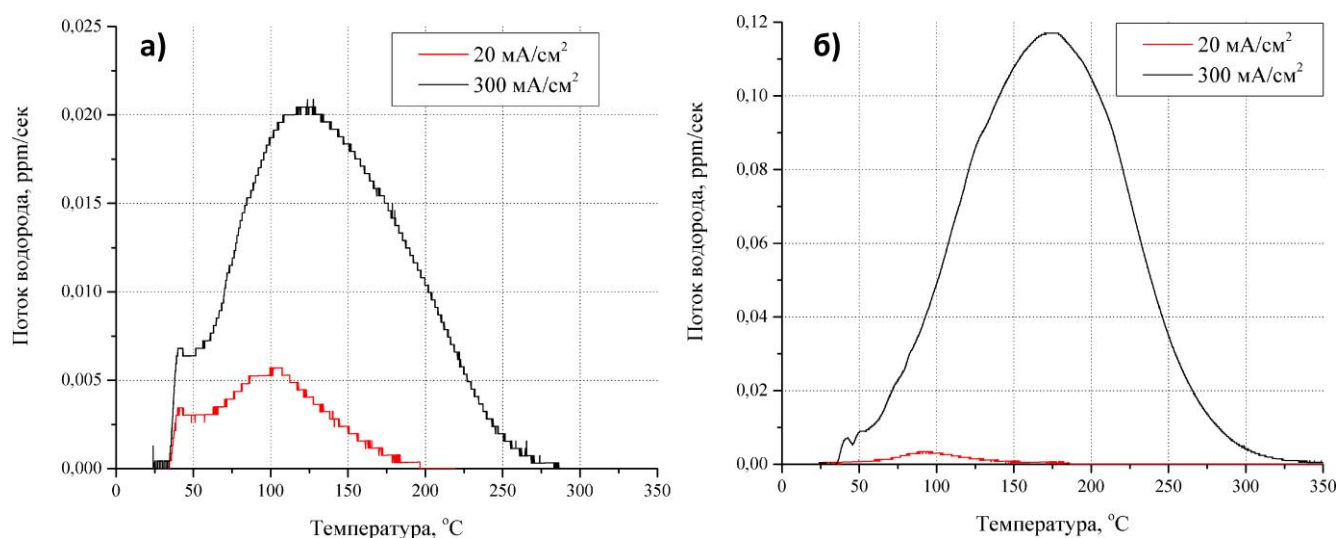


Рисунок 2.5 – Экстракционные кривые для наводороженных при 20 и 300 мА/см<sup>2</sup> образцов стали S235JR в упрочненном – а) и отожженном – б) состояниях

На одну точку испытывали один образец. Если значение выпадало из общей зависимости, то при тех же условиях испытывали дополнительно один или два образца. При этом значение концентрации водорода для данной плотности тока определяли как среднее между испытанными образцами. Для таких случаев на графиках указывали абсолютный размах значений. Для двух плотностей тока – 20 и 300 мА/см<sup>2</sup> было испытано по 10 образцов для определения погрешности метода. Стандартное отклонение составило 0,3 и 3,2 ppm для образцов наводороженных при 20 и 300 мА/см<sup>2</sup>, соответственно.

## 2.5. Механические испытания

Механические испытания образцов всех типов проводили по схеме одноосного растяжения. Дополнительно, специальные образцы из стали 70 до и после цинкования, испытывали по схеме трехточечного изгиба. Твердость образцов определяли по методу Роквелла в соответствии с ГОСТ 9013-59 с помощью твердомера ТН-300, Time Group (Китай).

### *Одноосное растяжение*

Одноосное растяжение образцов стали S235JR в отожженном состоянии до и после наводороживания проводили на универсальной разрывной машине H50KT, Tinius Olsen

(Англия) (рис. 2.6а) при различных скоростях деформации в диапазоне от  $6 \cdot 10^{-4}$  до  $2 \cdot 10^{-1} \text{ с}^{-1}$  (0,5 – 150 мм/мин) с одновременной регистрацией АЭ.

Управление разрывной машиной, а также регистрация и визуализация данных (нагрузки с датчика силы и перемещение с датчика положения траверсы) производились при помощи компьютерной программы с сохранением всех необходимых параметров на жесткий диск компьютера. Построение диаграмм растяжения в координатах «напряжение – деформация» производили путем пересчета зарегистрированных значений положения траверсы в деформацию, зная скорость движения траверсы. Расчет напряжения производился автоматически с использованием сигнала с датчика силы (максимальная нагрузка датчика 50 кН) и введенной в программу площади поперечного сечения образца. Относительное удлинение образцов рассчитывали из полученных диаграмм растяжения.

Для испытаний в жидком азоте использовали специальную пенопластовую ванну, герметично закрепленную на оснастке разрывной машины, так что образец оказывался полностью погружен в жидкий азот (рис. 2.6б). Испытания такого типа начинали только после прекращения кипения жидкого азота.

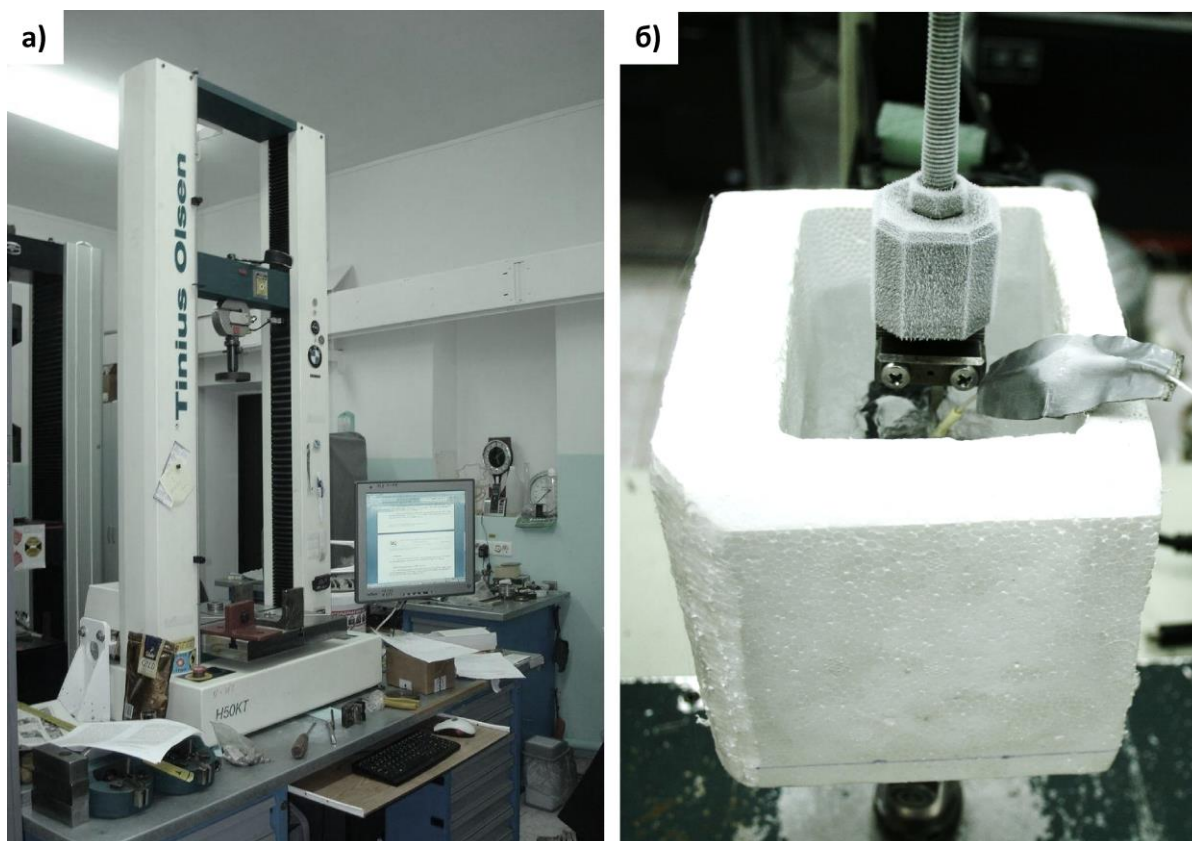


Рисунок 2.6 – Внешний вид универсальной разрывной машины H50KT, Tinius Olsen (Англия) – а) и оснастки для испытаний в жидком азоте – б)

#### *Трехточечный изгиб.*

Испытания образцов по схеме трехточечного изгиба, моделирующей условия статического нагружения пружинных изделий из стали 70, проводили на разрывной машине

1231У-10 с одновременной регистрацией АЭ. В процессе эксперимента регистрировали усилие  $P$ , приложенное к образцу. Таким образом, по окончании эксперимента получали кривую изгиба в координатах сила - время  $t$ . Затем время пересчитывали в прогиб, используя известную скорость движения траверсы. За основную характеристику пластичности образцов принимали максимальный прогиб до разрушения  $\Delta_{max}$ . Нагружение проводилось при трех различных начальных скоростях деформирования: “низкой”  $\dot{\epsilon}=3 \cdot 10^{-6} \text{ с}^{-1}$  (0,07 мм/мин), “средней”  $\dot{\epsilon}=3 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$  (7 мм/мин) и “высокой”  $\dot{\epsilon}=3 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$  (80 мм/мин).

## 2.6. Регистрация и анализ сигналов акустической эмиссии

### *Аппаратура и параметры регистрации*

Все механические испытания сопровождалась регистрацией акустической эмиссии (АЭ). Регистрацию производили при помощи АЭ-систем, разработанных и собранных в ТГУ (г. Тольятти). Пример такого АЭ-комплекса представлен на рис. 2.7.

При испытаниях на растяжение использовали мультрезонансный пьезоэлектрический преобразователь (датчик АЭ) АЕ-900S-WB фирмы NF Electronics (Япония). Датчик АЭ крепили на образец через консистентную смазку при помощи струбины. Потоктовую запись сигнала АЭ от начала и до конца эксперимента вели беспороговым методом в программе АЕWin фирмы Physical Acoustic Corporation (РАС). Сигнал с датчика поступал на усилитель 2/4/6 (РАС) с установленным коэффициентом усиления +60 дБ. После чего, при помощи 18-битной платы АЦП РСІ-2 (РАС) осуществлялась оцифровка АЭ сигнала с частотой дискретизации 5 МГц, его дополнительное усиление на 6 дБ и частотная фильтрация с полосой пропускания 1-2000 кГц.

При испытаниях образцов стали 70 на трехточечный изгиб регистрацию осуществляли с помощью широкополосного пьезоэлектрического преобразователя MSAE-400, Microsensors (г. Саров, Россия) со встроенным предусилителем (+27 дБ). В качестве проводящей среды между датчиком и образцом использовали трансформаторное масло. Сигналы АЭ, регистрируемые датчиком, поступали на усилитель MSAE-FA010 (+40 дБ) со встроенным блоком выделения мощности  $U_{RMS}$  с интервалом осреднения 100 мс. После чего производилась оцифровка сигналов с помощью «медленного» и «быстрого» АЦП («Руднев-Шиляев») с частотами дискретизации 100 Гц и 6,25 МГц, соответственно. С помощью «медленного» АЦП производили непрерывную беспороговую запись среднеквадратичного значения сигнала АЭ  $U_{RMS}$ , а также регистрацию нагрузки  $P$  с тензометрического датчика. Плату «быстрого» АЦП использовали для регистрации относительно высокоэнергетичных сигналов АЭ, превышавших порог, который устанавливали равным 20 дБ. Фрагменты сигналов АЭ (фреймы) длиной 0,655 мс, из которых 164 мкс сигнал до срабатывания порога (предыстория), сохранялись на жестком диске для последующего анализа.



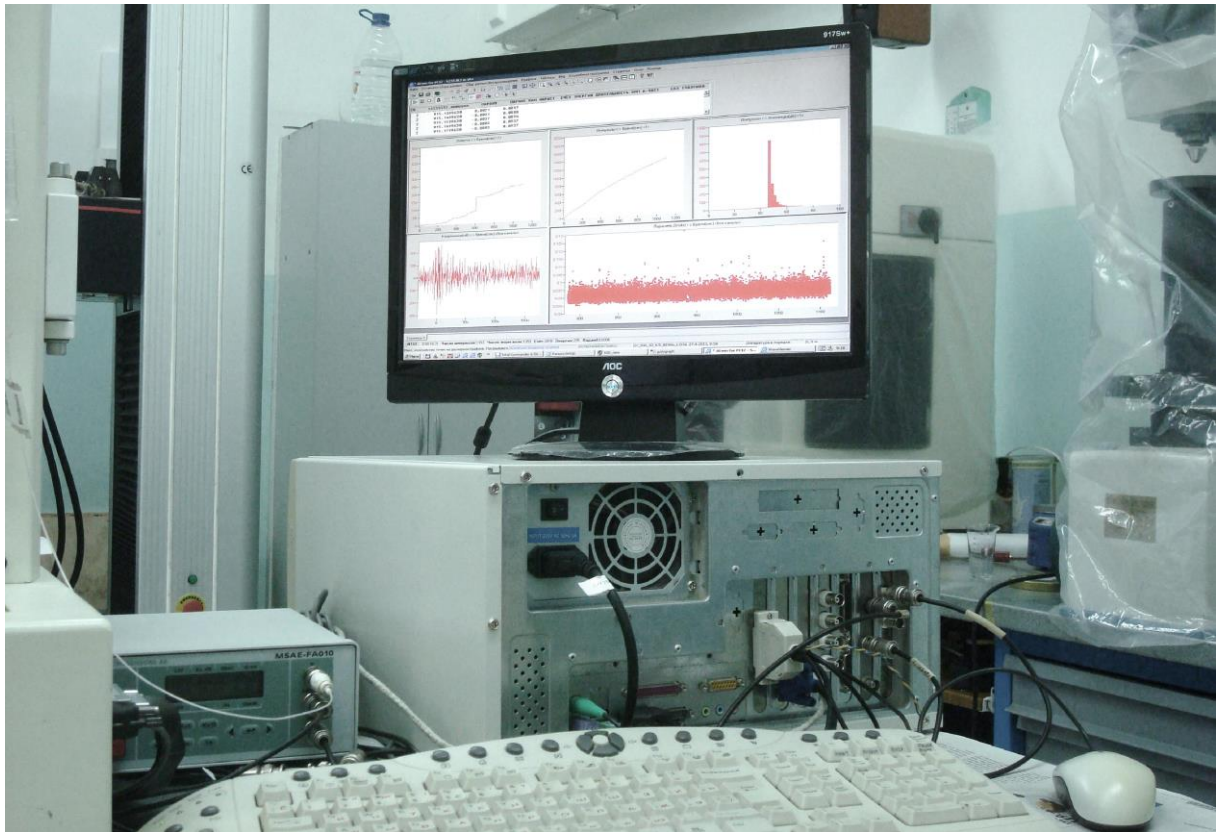


Рисунок 2.7 – Аппаратурный комплекс для регистрации АЭ (ТГУ, Тольятти)

#### *Анализ сигналов АЭ*

Полученные в ходе беспороговой регистрации АЭ файлы («стримы»), содержащие потоковый сигнал АЭ, далее обрабатывались с помощью специального программного обеспечения, разработанного в лаборатории «Физика прочности и интеллектуальные диагностические системы» (ТГУ, г. Тольятти). Подробно алгоритм и принцип работы данного ПО описан, например, в работе [167]. В ходе программной обработки стрим разбивался на отдельные короткие участки равной длины ( $\approx 2$  мс) – фреймы. Для каждого фрейма осуществлялось быстрое преобразование Фурье и вычислялась кривая спектральной плотности мощности, из которой затем получали значения энергии  $E$  фрейма (площадь под кривой спектральной плотности мощности). Таким образом, можно было построить график изменения энергии АЭ в ходе эксперимента, синхронизированный с диаграммой растяжения.

## **2.7. Микроскопия**

### *2.7.1. Конфокальная лазерная сканирующая микроскопия*

Исследование состояния поверхности, микроструктуры, а также количественный и качественный анализ изломов образцов проводили при помощи конфокального лазерного сканирующего микроскопа (КЛСМ) Lext OLS4000, Olympus (рис. 2.8). Возможность применения данного микроскопа для фрактографического анализа была показана в работе [185]. Данный микроскоп может работать в режиме, как обычного светового

металлографического микроскопа, так и в режиме КЛСМ, позволяя получать точные топографические карты исследуемых поверхностей с высоким латеральным и аксиальным разрешением. Первый режим использовался для металлографического анализа микроструктур на стандартных травленных шлифах. Второй режим был необходим для анализа изломов образцов.

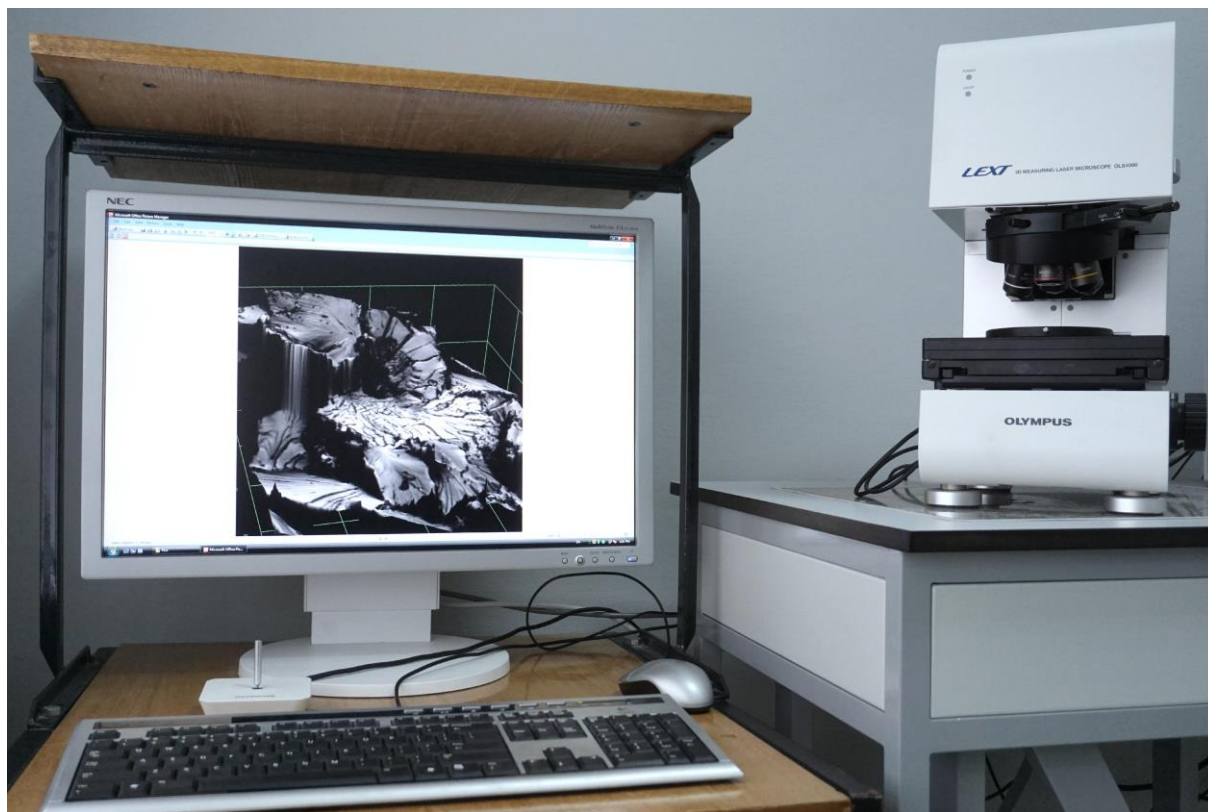


Рисунок 2.8 – Конфокальный лазерный сканирующий микроскоп LEXT OLS4000 фирмы Olympus (Япония)

#### *Получение изображений*

Принцип работы КЛСМ Lext OLS4000 основан на использовании конфокальной оптической схемы. Суть ее заключается в специальной диафрагме, расположенной между объектом, на который падает свет и детектором отраженного излучения. Данная диафрагма, представляющая собой непрозрачный диск с отверстием маленького диаметра в центре, устанавливается таким образом, чтобы через нее могли проходить только те лучи света, которые отражаются от точек поверхности, находящихся в фокальной плоскости объектива микроскопа. В то же время попадание на детектор, так называемых, внефокусных лучей света, которые отражаются от областей поверхности, расположенных выше и ниже фокальной плоскости, оказывается ограничено. В качестве источника света в данном микроскопе используется полупроводниковый фиолетовый лазер с длиной волны 405 нм, что позволяет достичь разрешающей способности в плоскости XY равной ~120 нм. Интенсивность излучения лазера определяет яркость изображения и может задаваться пользователем. Луч лазера, пройдя

через систему оптических элементов, попадает на двухкоординатный XY электромагнитный сканер, после чего проходит через один из объективов и фокусируется на определенной точке поверхности образца. Отразившись от поверхности, луч проходит через объектив и с помощью дихроичного зеркала перенаправляется в конфокальную диафрагму, отсекающую внефокусные лучи света, после чего попадает в детектор (фотоумножитель), где регистрируется мгновенное значение интенсивности луча. С помощью XY сканера лазерный луч с высокой частотой «построчно» сканирует в горизонтальной плоскости поверхность объекта, находящуюся в поле зрения объектива. При этом детектор производит регистрацию значений интенсивности через равные промежутки времени и записывает их в память компьютера. Таким образом, изображение оказывается сформировано из некоторого количества точек (пикселей) с известными значениями интенсивности. Количество точек определяет разрешение получаемого изображения. Для стандартных задач оно равно 1024x1024 точек. Увеличение микроскопа регулируется путем выбора одного из шести стандартных объективов.

Получение трехмерного изображения достигается за счет перемещения объектива в вертикальной плоскости. Высокоточный пьезопривод в сочетании с прецизионной системой контроля перемещения, обеспечивают точное положение объектива вдоль оси Z позволяя получать изображения с разрешением по вертикали до 10 нм. В процессе сканирования объектив перемещается перпендикулярно поверхности объекта с определенным шагом заданным пользователем, при этом на каждый такой шаг по методике описанной выше создается 2D снимок (оптический срез), состоящий из 1024x1024 точек. Разрешение вдоль оси Z в данном случае определяется величиной шага. Таким образом, по окончании съемки имеется массив данных, состоящий из 1024x1024 столбцов точек, где количество точек в столбце определяется количеством пройденных шагов (количеством оптических срезов). Далее в каждом таком столбце находится точка с максимальным значением интенсивности, и соответствующая ей координата положения объектива по оси Z. Создается изображение, состоящее из 1024x1024 точек, каждая из которых имеет свое значение интенсивности и значение высоты по оси Z. В конечном итоге формируются: 1) 2D снимок с высокой глубиной резкости, без размытых областей независимо от перепадов высот различных точек поверхности объекта и 2) 3D модель поверхности объекта с сохранением массива данных, содержащих точные координаты XYZ для каждой точки поверхности.

Микроскоп оснащен моторизованным столиком, что позволяет производить съемку панорамных снимков в автоматическом режиме.

#### *Фрактографический анализ*

Для анализа изломов с помощью КЛСМ было получено несколько изображений фрагментов поверхности разрушения размером 256x256 и 128x128 мкм при помощи объектива

MPlanApoN50xLEXT (увеличение 1000x) с шагом сканирования 1 мкм. Во время съемки образец был ориентирован таким образом, чтобы его вертикальная ось (ось растяжения) была параллельна оси Z микроскопа (вертикальной оси движения объектива). Таким образом, плоскость снимка оказывалась перпендикулярна направлению нормальных напряжений, действовавших в образце во время испытания.

Программное обеспечение микроскопа Lext (ПО Lext) позволяет производить широкий спектр геометрических измерений на получаемых изображениях, включая: вычисление высот, длин, диаметров, площади рельефа поверхности, а также параметров линейной и плоскостной шероховатости в соответствии с существующими стандартами. Для устранения шумов и артефактов съемки использовали встроенный в ПО Lext фильтр “pre-measurement”. С помощью того же ПО, производили измерение площади рельефа и шероховатости поверхности изломов образцов. Параметры поверхностной 3D шероховатости  $S_a$  (средняя арифметическая высота поверхности) и  $S_q$  (среднеквадратичная высота поверхности), вычислялась в соответствии со стандартом ISO 25178.

В работе требовалось исследовать углы наклона фасеток, присутствующих в изломах. ПО Lext не позволяет производить анализ углов наклона плоскостей. В связи с этим в НИТУ «МИСиС» (Москва) были разработаны специальные программные процедуры (ПП), позволяющие осуществлять анализ такого типа. В качестве исходных данных для работы данных ПП используются, полученные с помощью КЛСМ, 2-D изображения формата «jpeg» и соответствующие им массивы высот, содержащие x-y-z координаты для каждого пикселя данного 2-D снимка. Используя графический интерфейс ПП, оператор вручную выделяет границы фасеток на 2-D изображении (рис. 2.9а, б). После этого, ПП находит пиксели выделенной области в соответствующем массиве высот. Данная область поверхности аппроксимируется плоскостью, которая впоследствии считается плоскостью фасетки. При этом дисперсия, рассчитанная при аппроксимации поверхности плоскостью, отражает степень кривизны фасетки. Для полученной плоскости методом наименьших квадратов вычисляются коэффициенты уравнения плоскости. Используя найденные коэффициенты для всех фасеток, рассчитывались углы наклона фасеток к горизонтали, а также углы разориентировки между фасетками (рис. 2.9в).

Следует отметить, что на сегодняшний день термин «фасетка» не имеет общепринятого четкого определения, которое бы позволило автоматизировать процесс поиска границ фасеток. Таким образом, в настоящей работе границы фасеток выделялись в ручном режиме на основе визуального анализа изображения оператором. В общем случае границей между фасетками считали четко видимую линию, разделяющую два относительно плоских участка поверхности разрушения с разным, но равномерным контрастом на микроскопическом КЛСМ или СЭМ

снимке. Форма данных участков должна быть сопоставима с формой зерен. Изменение направления линий речного узора также рассматривалось как один из признаков границы фасетки (см. стрелки на рис. 2.9а). Примеры фасеток, выделенных, руководствуясь данным принципом, приведены на рис. 2.9б. Фасетки, разделенные кривой линией, считали соответствующими разным зернам (см., например, фасетки под номерами 2 и 3 на рис. рис. 2.9б). В то же время прямые или поли-линии, рассматривались в качестве границ между фасетками, относящимися к одному зерну (см. фасетки под номером 1 на рис. рис. 2.9б). Фасетки в пределах одного зерна помечались одинаковыми номерами. В дальнейшем при вычислении среднего угла разориентировки между соседними фасетками  $\alpha_f$  углы между фасетками с одинаковым номером не учитывались. Тогда как для сравнения размеров фасеток и зерен, площади таких фасеток (с одинаковым номером) складывали. При этом площади фасеток, обрезанных краями изображения (см. фасетки под номерами 4-6 на рис. рис. 2.9б), не учитывались. Подробное описание данной методики опубликовано в работах [186,187].

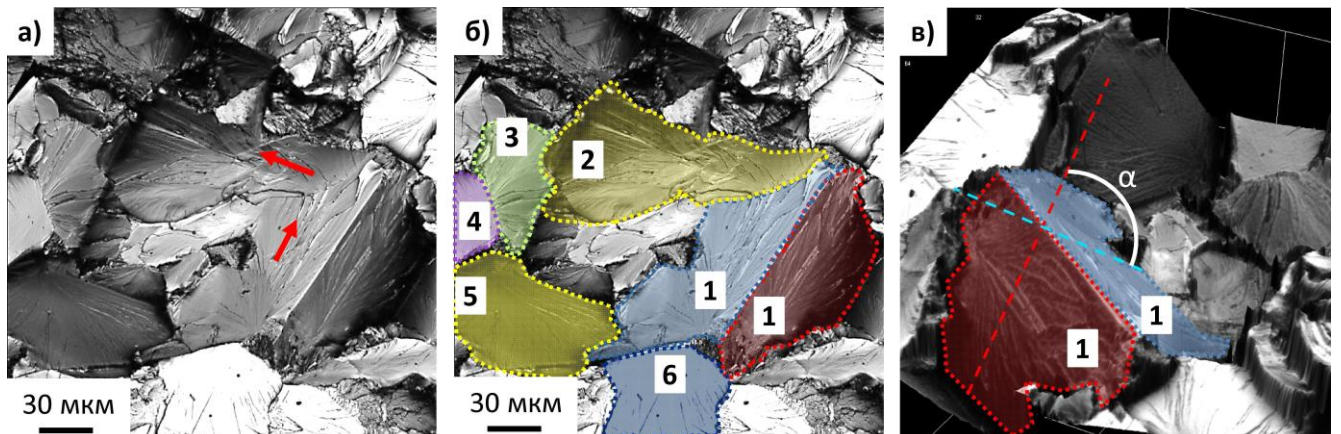


Рисунок 2.9 – Принцип выделения границ фасеток – а, б) и определения углов разориентировки между ними – в)

#### *Анализ площади блистеров*

После проведения газового анализа, производили панорамную съемку одной большой грани образцов первого типа (рис. 2.2а). Пример, полученного снимка, приведен на рис. 2.10а. Далее оценивали площадь поверхности образца, занятую блистерами. Для этого, используя программный комплекс Thixomet, переводили цветное изображение в оттенки серого и увеличивали резкость (рис. 2.10б), затем удаляли фон и для дополнительного увеличения контраста применяли «медианный фильтр» (рис. 2.10в). После указанной обработки на изображении можно было с достаточно высокой достоверностью определить границы блистеров в автоматическом режиме по заданному уровню серого (рис. 2.10г). По отношению измеренной площади блистеров к площади грани образца находили относительную площадь блистеров  $S_b$ .

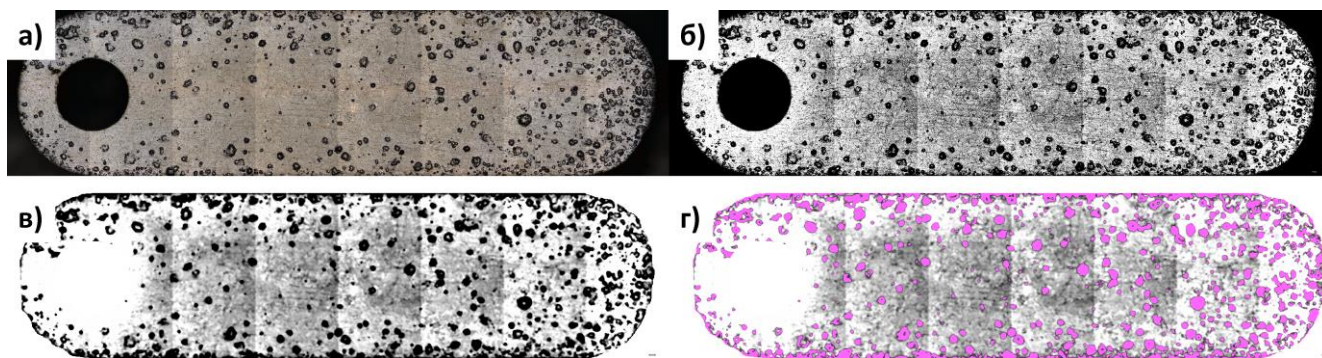


Рисунок 2.10 – Обработка изображения, полученного с помощью КЛСМ для определения площади блистеров

### 2.7.1. Сканирующая электронная микроскопия и анализ картин дифракции обратно-отраженных электронов

Помимо КЛСМ для анализа изломов образцов применяли также сканирующий электронный микроскоп (СЭМ) SIGMA фирмы Karl Zeiss (Германия). Съемку изломов производили с использованием детекторов вторичных электронов – «in-lens» и SE, а также обратно-отраженных электронов – «AsB».

Для получения картин дифракции обратно-отраженных электронов (EBSD) применялась камера Никаги ХР фирмы EDAX, встроенная в СЭМ SIGMA. Анализ данных, полученных методом EBSD, производили с помощью оригинального программного обеспечения фирмы EDAX.



Рисунок 2.11 – Сканирующий электронный микроскоп SIGMA фирмы Karl Zeiss.

### 3. ВЛИЯНИЕ ПЛОТНОСТИ ТОКА ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОГО НАВОДОРОЖИВАНИЯ НА ПОВРЕЖДЕНИЯ, КОНЦЕНТРАЦИЮ И СОСТОЯНИЕ ВОДОРОДА В НИЗКОУГЛЕРОДИСТОЙ СТАЛИ

#### 3.1. Микроструктура и механические свойства стали

Прежде чем перейти, непосредственно, к описанию результатов экспериментов по насыщению водородом, рассмотрим особенности микроструктуры и механических свойств исследовавшихся материалов.

В состоянии поставки (после прокатки и нормализации) сталь S235JR демонстрирует однородную микроструктуру с зернистым перлитом, располагающимся, в основном, в виде узких прослоек вдоль границ зерен феррита. Средний размер последних составляет 5,3 мкм (рис. 3.1а-в). После вакуумного отжига в течение 30 мин средний размер зерна феррита данной стали возрастает до 39 мкм, а перлит приобретает пластинчатую структуру и преобразуется в крупные островки (рис. 3.1г-е). При этом твердость стали снижается на 41%, предел текучести на 55%, а предел прочности на 30%, удлинение при этом возрастает на 9% (таблица 3.1).

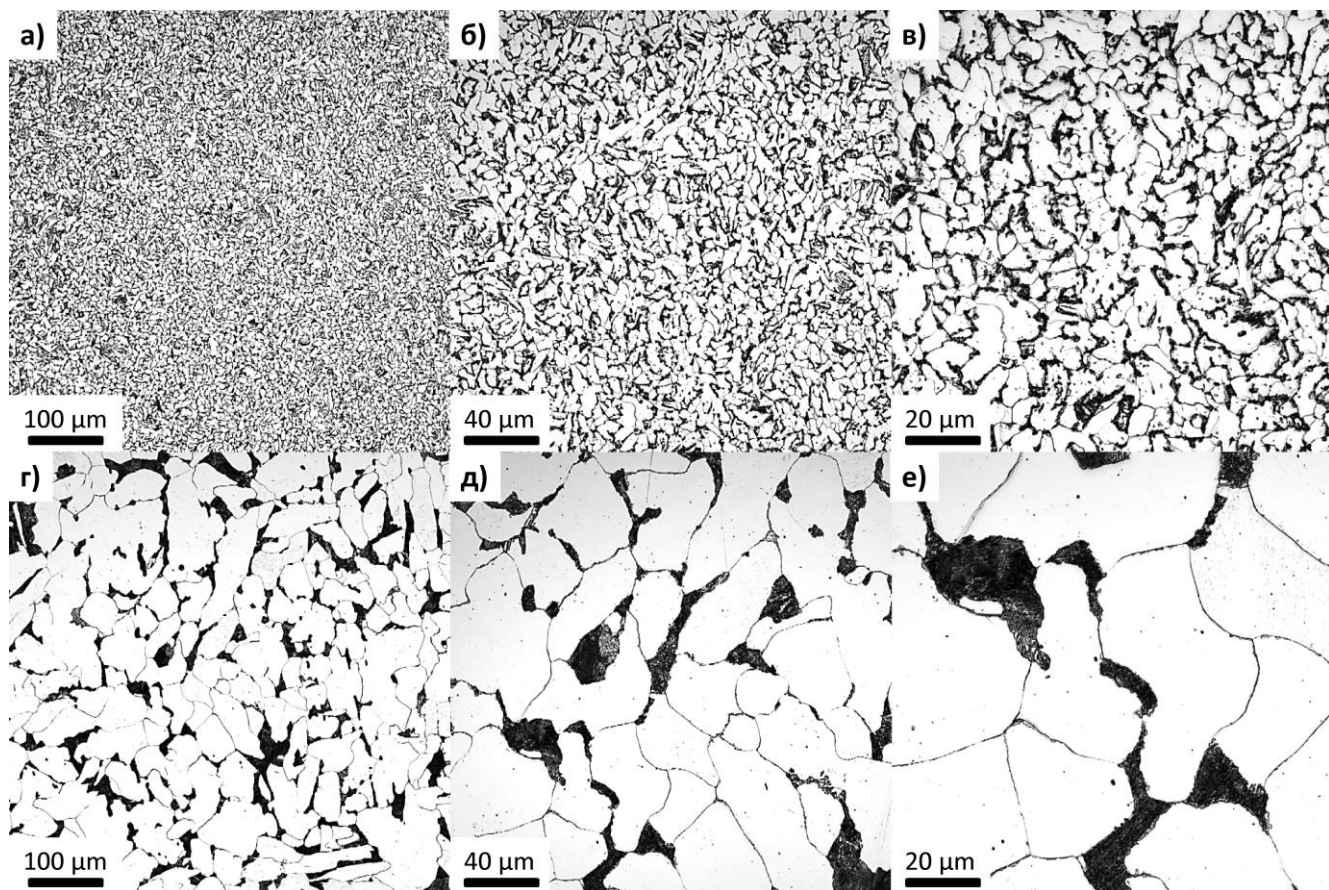


Рисунок 3.1 – Микроструктура стали S235JR в состоянии поставки после прокатки и нормализации – а-в) и после вакуумного отжига при 950 °С в течение 30 мин. – г-е)

Таблица 3.1 – Механические свойства стали S235JR

Материал	HRB	$\sigma_T$ , МПа	$\sigma_B$ , МПа	$\delta$ , %
В состоянии поставки	80	370	495	36
После вакуумного отжига	47	179	360	45

### 3.2. Влияние плотности тока наводороживания на повреждения микроструктуры и поверхности стали

Исследования, результаты которых также изложены в работах [188–191], показали, что электролитическое наводороживание приводит к необратимым повреждениям поверхности и микроструктуры стали. Даже при достаточно низких плотностях тока на поверхности отожженных и прокатанных образцов образуются т.н. блистеры (рис. 3.2а-в, 3.3а-в). Данные дефекты представляют собой вздутия металла, что хорошо продемонстрировано на топографических картах, полученных с помощью КЛСМ и представленных на рис. 3.2в и 3.3в. На данных изображениях видно, что высота вздутий в упрочненных образцах меньше, чем в отожженных.

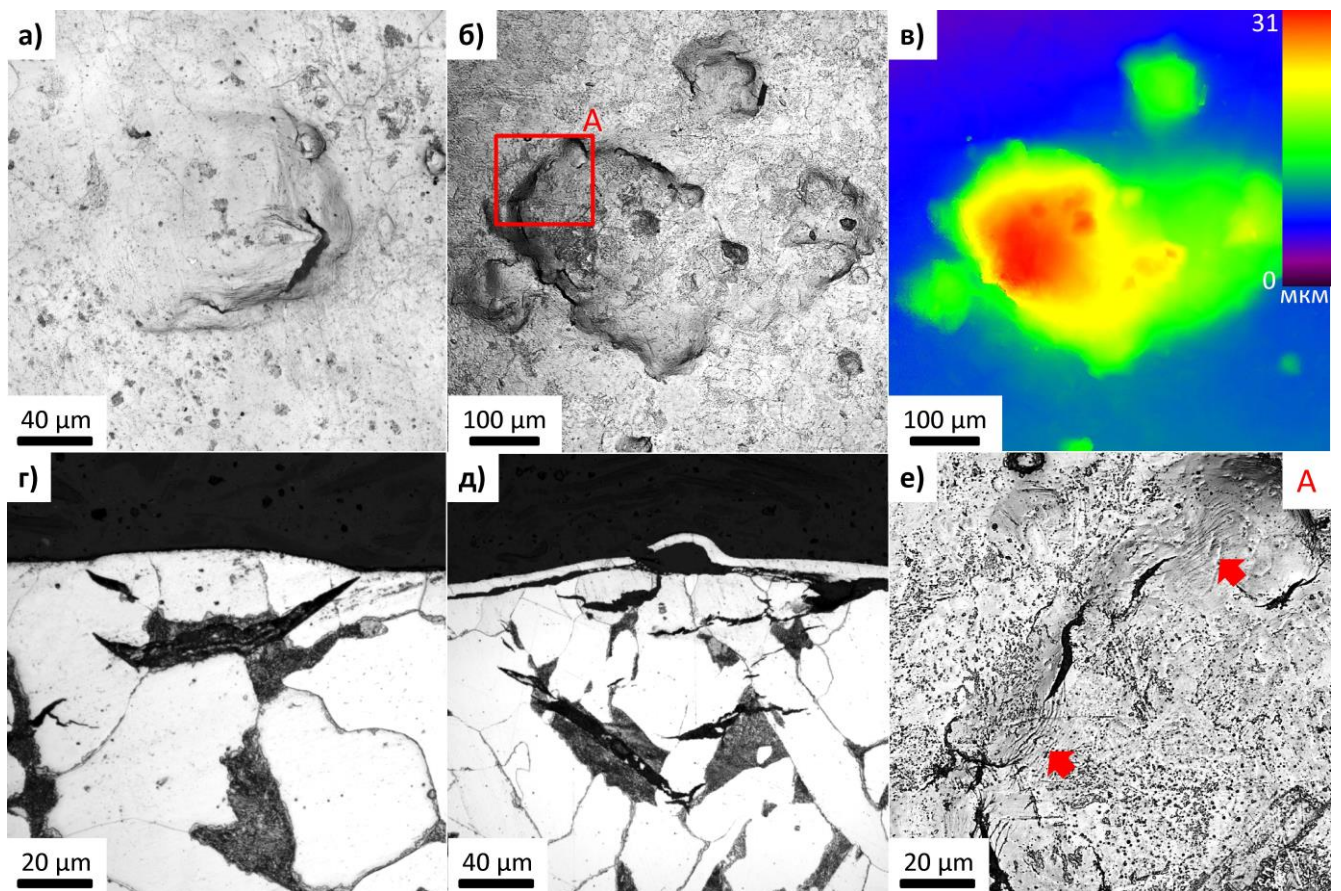


Рисунок 3.2 – Дефекты в отожженной стали S235JR после наводороживания: а-в – блистеры (в – топографическая карта для рис. б); г, д – трещины под блистерами; е – трещины и складки на поверхности блистера (е – увеличенная область А на рис. б). КЛСМ



При невысоких плотностях тока  $i$  блистеров на поверхности относительно немного, а их диаметр составляет от 5 до 30 мкм, поэтому они различимы только при больших увеличениях. Тогда как при высоких  $i$  размер блистеров может достигать нескольких сотен мкм (рис. 3.2б, 3.3б).

Согласно металлографическому анализу поперечных шлифов блистеры являются результатом образования одной или нескольких транскристаллитных трещин под поверхностью образца (рис. 3.2г,д; 3.3г,д), преимущественно ориентированных по отношению к ней параллельно или под углом  $45^\circ$ . Данные трещины могут изгибаться и часто выходят на поверхность блистера вблизи его краев, вскрывая блистер по периметру. На поверхности отожженных образцов такие трещины имеют вязкий характер и могут достаточно широко раскрываться (рис. 3.2е). Кроме того, в случае отожженных образцов на поверхности блистеров присутствуют характерные складки, свидетельствующие о существенной роли пластической деформации в процессе их формирования (см. красные стрелки на рис. 3.2е). Блистеры на поверхности стали в упрочненном состоянии покрыты сеткой мелких, узких, хрупких трещин (рис. 3.3е), а следы пластической деформации в виде складок практически отсутствуют.

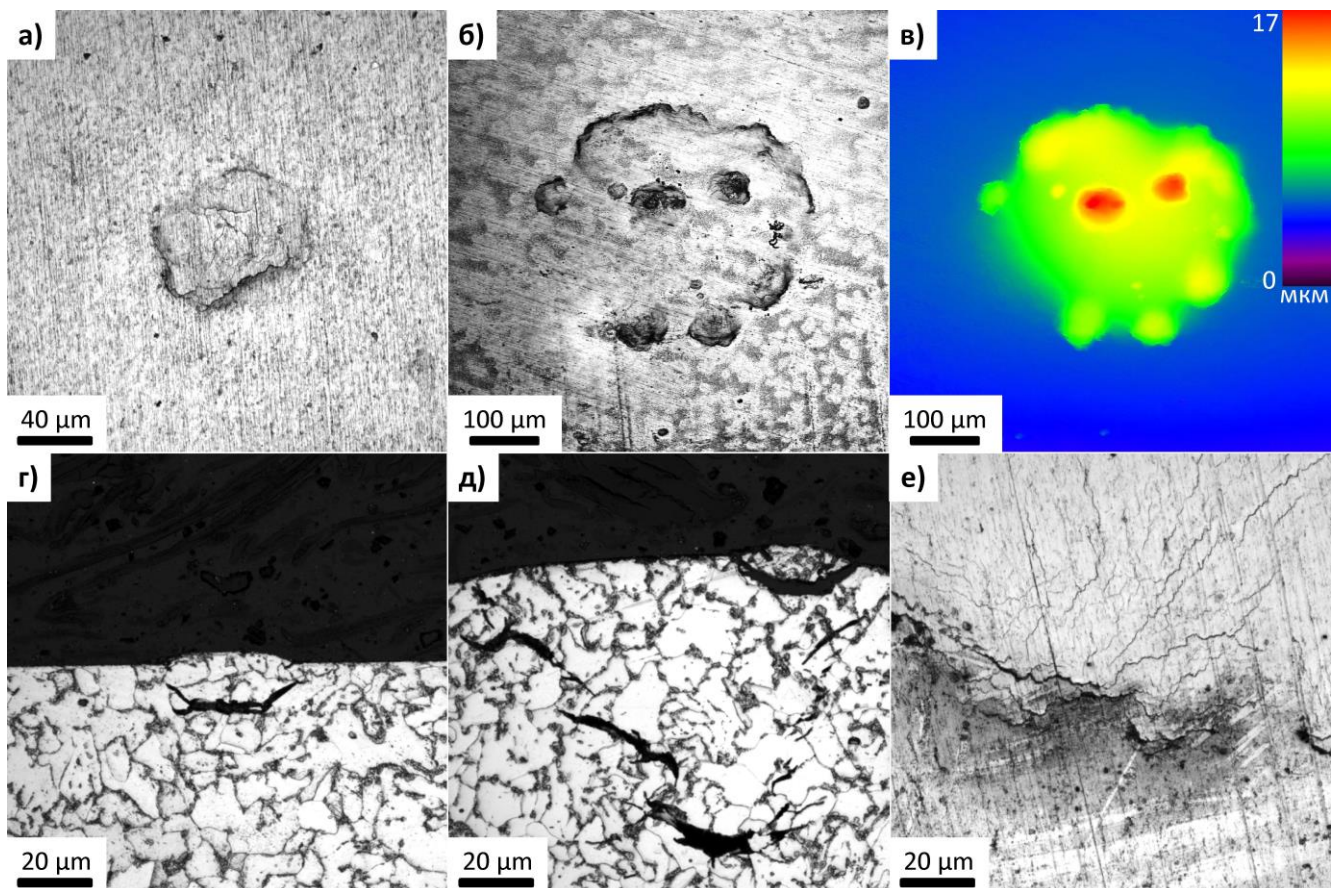


Рисунок 3.3 – Дефекты в упрочненной стали S235JR после наводороживания: а-в – блистеры (в – топографическая карта для рис. б); г, д – трещины в микроструктуре; е – трещины на поверхности блистера. КЛСМ

Количество и размер блистеров сильно зависят от плотности тока наводороживания. Из рис. 3.4 и 3.5 следует, что появление первых крупных блистеров, видимых невооруженным взглядом, происходит только при некоторой критической плотности тока  $i_b$ , величина которой составляет 100-120 мА/см<sup>2</sup> для отожженной и 240-260 мА/см<sup>2</sup> для упрочненной стали. В то же время в начальном интервале плотностей тока  $i < i_b$  поверхность образцов остается практически неповрежденной. Согласно данным количественного анализа доля поверхности, занятой блистерами  $S_b$  на участке  $i < i_b$ , составляет не более 0,01% (рис. 3.6).

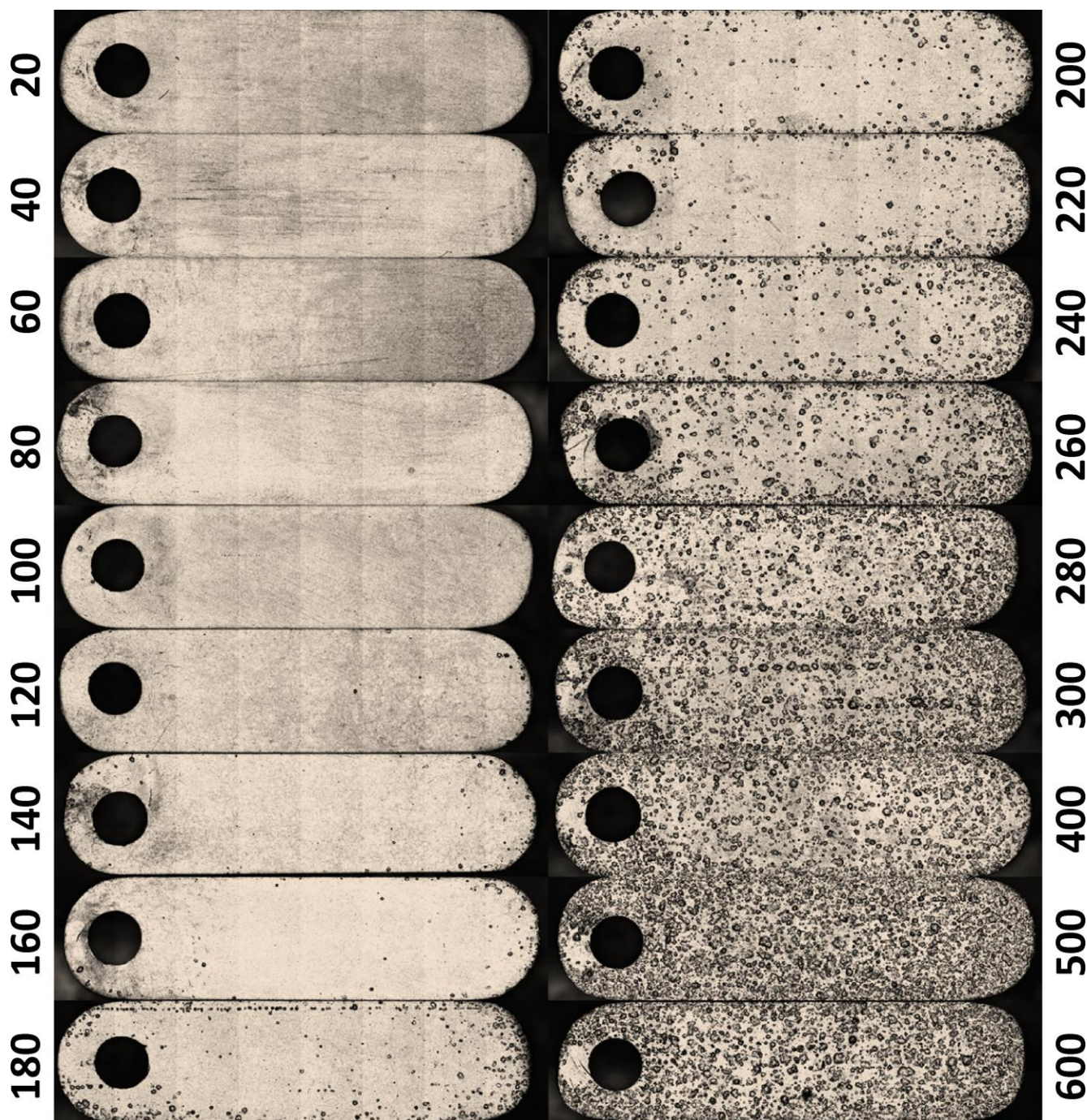


Рисунок 3.4 – Влияние плотности тока наводороживания на состояние поверхности образцов стали S235JR, подвергнутых вакуумному отжигу. Слева и справа от рисунков приведены, соответствующие им плотности тока в мА/см<sup>2</sup>

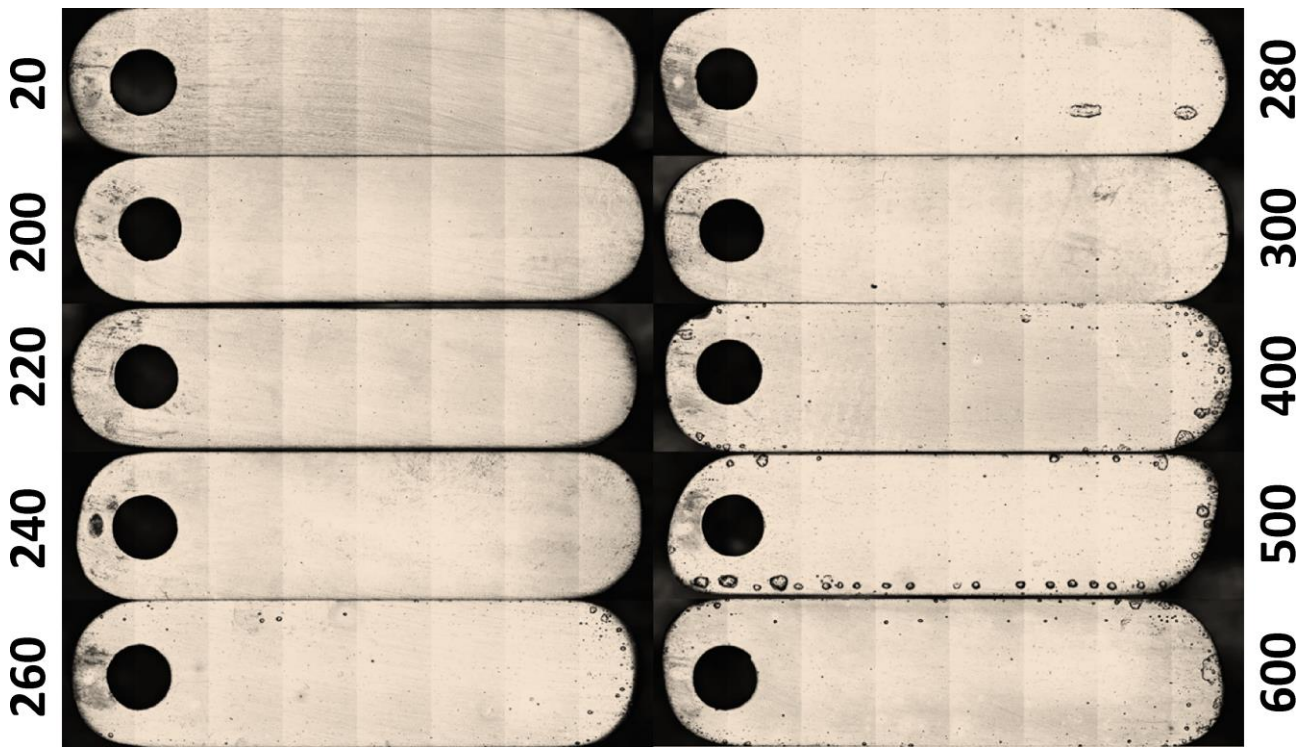


Рисунок 3.5 - Влияние плотности тока наводороживания на состояние поверхности образцов стали S235JR в состоянии поставки. Слева и справа от рисунков приведены, соответствующие им плотности тока в  $\text{mA}/\text{cm}^2$

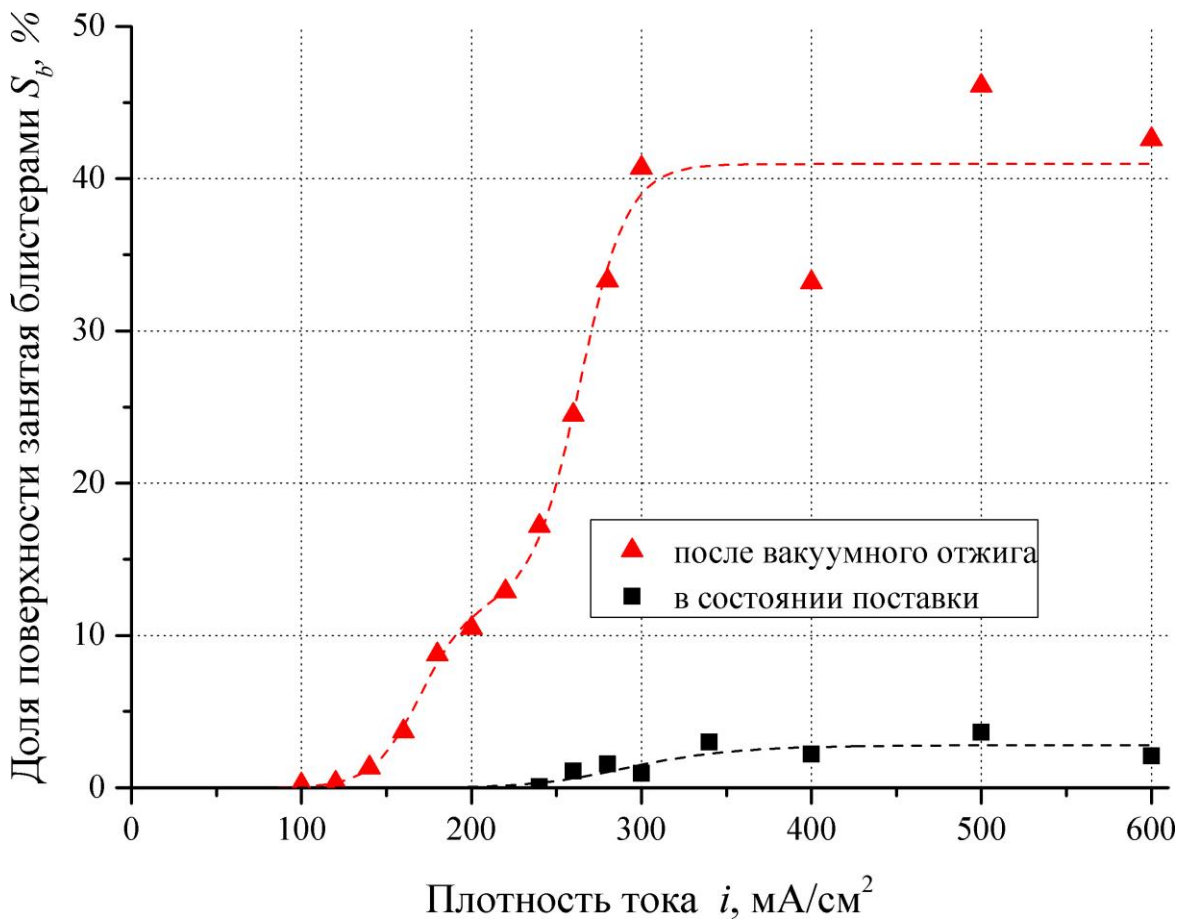


Рисунок 3.6 – Зависимость доли поверхности образцов стали S235JR занятой блистерами  $S_b$  от плотности тока наводороживания

При плотностях тока, превышающих значение  $i_b$ , происходит существенная интенсификация роста размера и количества блистеров. Блистеринг начинается вблизи краев образца (рис. 3.4, 3.5), вероятно, вследствие концентрации здесь электрического поля. С увеличением плотности тока вздутия постепенно заполняют оставшуюся часть поверхности, хотя центральная часть упрочненных образцов даже при больших  $i$  остается мало поврежденной. Часто блистеры выстраиваются в длинные строчки, особенно ярко это проявляется в упрочненной стали (рис. 3.5). Увеличение степени поврежденности отожженной стали происходит значительно более интенсивно, чем в упрочненной. Так,  $S_b$  отожженных образцов возрастает квадратично в зависимости от  $i$ , а в случае упрочненных линейно. Однако, и в отожженной, и в упрочненной стали рост  $S_b$  прекращается при одной и той же плотности тока  $i_s \approx 350 \text{ mA/cm}^2$ . В интервале  $i > i_s$  степень повреждения поверхности стали не меняется. При этом более 40% поверхности отожженных образцов занято блистерами, в то время как поверхность образцов в упрочненном состоянии покрыта блистерами всего на 2,5%.

### 3.3. Влияние плотности тока наводороживания на концентрацию водорода в стали

Согласно результатам газового анализа методом плавления, полная исходная концентрация водорода  $C_H$  в образцах стали S235JR до и после вакуумного отжига в течение 30 мин составляет, соответственно  $0,9 \pm 0,3$  и  $0,08 \pm 0,02$  ppm. В результате электролитического наводороживания при  $i = 20 \text{ mA/cm}^2$   $C_H$  в образцах в упрочненном состоянии возрастает в 2,5 раза (до  $2,3 \pm 0,2$  ppm), а в отожженных образцах в 10 раз (до  $0,8 \pm 0,2$  ppm), при этом в первом случае содержание диффузионно-подвижного водорода  $C_{H}^{diff}$  составляет 1,8 ppm, а во втором 0,5 ppm.

Из графика, представленного на рис. 3.7, следует, что увеличение  $i$  приводит к повышению  $C_{H}^{diff}$  в стали. Зависимость  $C_{H}^{diff}$  от  $i$  имеет сложный сигмоидальный (S-образный) вид и, фактически, повторяет график изменения  $S_b$  от  $i$ , представленный на рис. 3.6. Полученные сигмиды можно также условно разделить на три участка: 1) – медленный линейный рост  $C_{H}^{diff}$  при относительно низких  $i < i_b$ , 2) – ускоренный рост  $C_{H}^{diff}$  при средних  $i_s > i > i_b$  и 3) – выход кривой на насыщение при высоких  $i > i_s$ . Ускоренный рост  $C_{H}^{diff}$  в отожженной и упрочненной сталях происходит в интервалах  $i_b - i_s \approx 120 - 350$  и  $260 - 350 \text{ mA/cm}^2$ , соответственно. Как видно, плотность тока, при которой начинается ускоренный рост  $C_{H}^{diff}$  в сталях, в точности соответствует  $i_b$  – плотности тока начала интенсивного блистеринга. Совпадают также и плотности тока  $i_s$  при которых  $C_{H}^{diff}$  и  $S_b$  перестают меняться. При  $i < i_b$  концентрация водорода в отожженных образцах немного ниже, чем в упрочненных. Однако в

интервале  $i_s > i > i_b$   $C_{H}^{диф}$  в отожженных образцах возрастает в 20 раз (с 3 до 60 ppm), а в стали в состоянии поставки она увеличивается всего на 10 ppm (с 6 до 16 ppm).

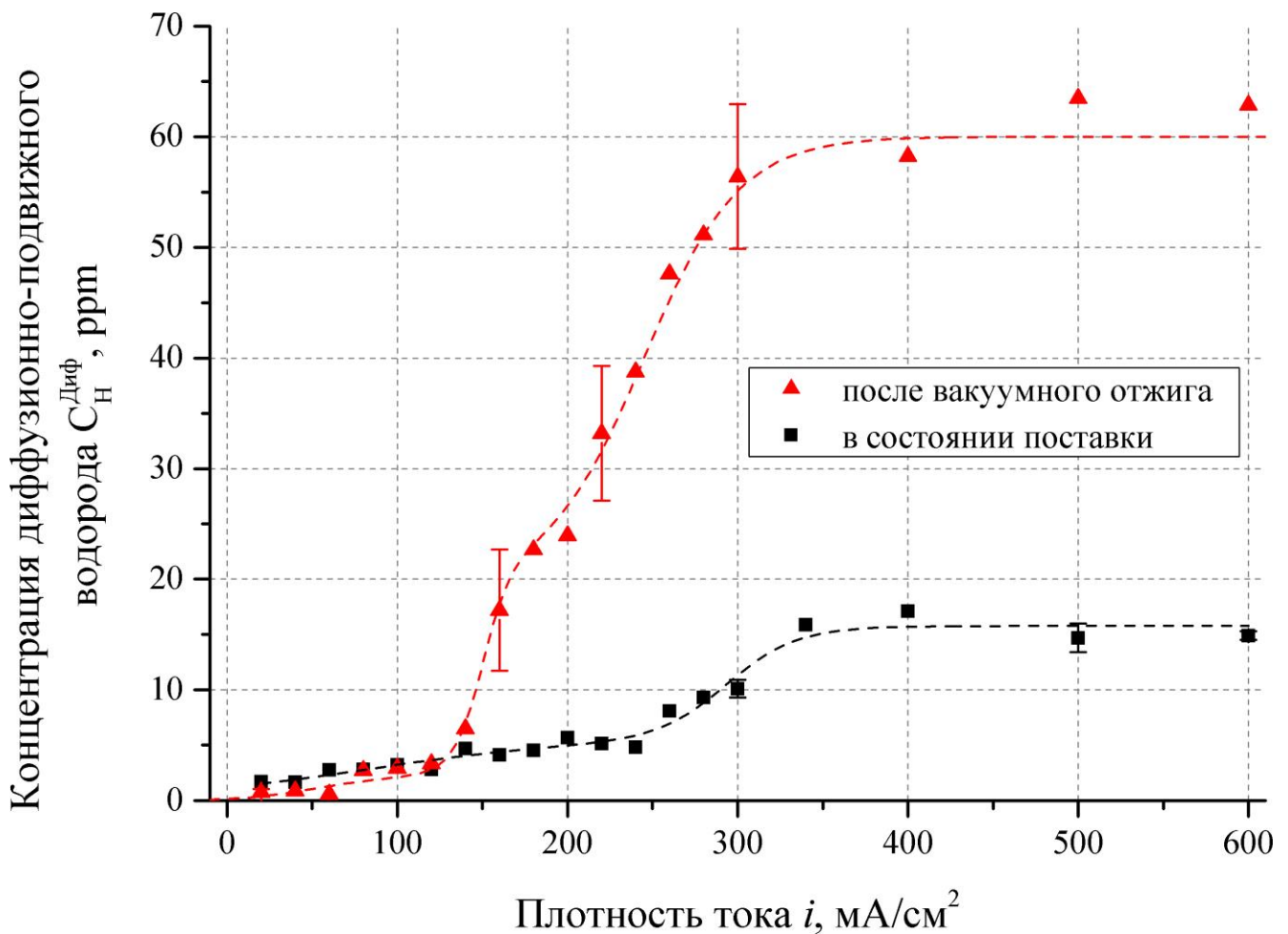


Рисунок 3.7 – Влияние плотности тока наводороживания  $i$  на концентрацию диффузионно-подвижного водорода  $C_{H}^{диф}$  в сталях

#### 3.4. Влияние плотности тока наводороживания на экстракционные кривые

Из рис. 3.8 следует, что увеличение плотности тока наводороживания оказывает существенное влияние на кривые экстракции. С увеличением  $i$ : во-первых, растет высота экстракционного пика, во-вторых, происходит его смещение и уширение в сторону высоких температур (рис. 3.9 и 3.10), в-третьих, увеличивается его асимметрия. Увеличение высоты пика, очевидно, обусловлено повышением концентрации диффузионно-подвижного водорода в стали, что уже обсуждалось в предыдущем параграфе. Все остальные указанные изменения связаны с появлением и постепенным ростом высокотемпературного горба в правой части экстракционных кривых.

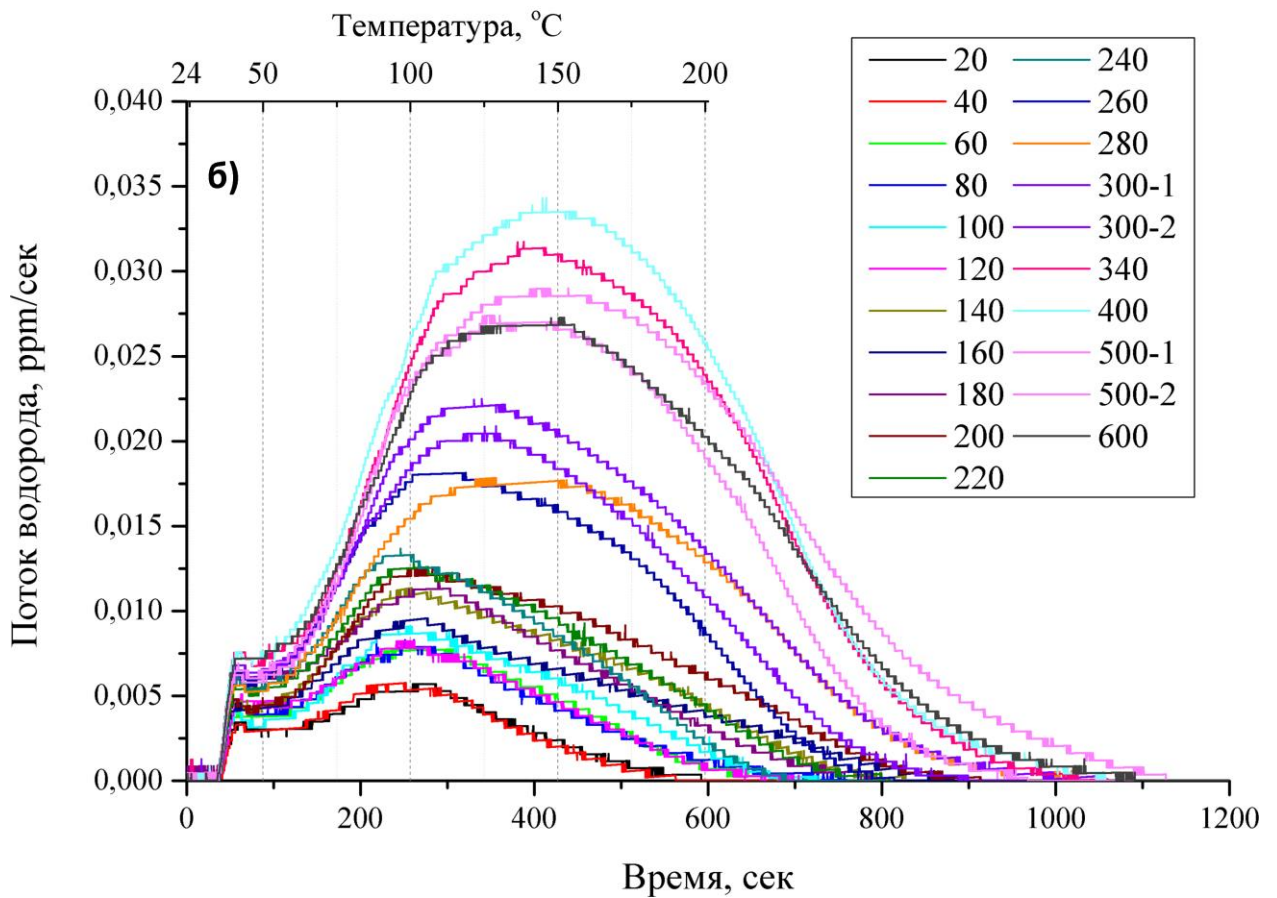
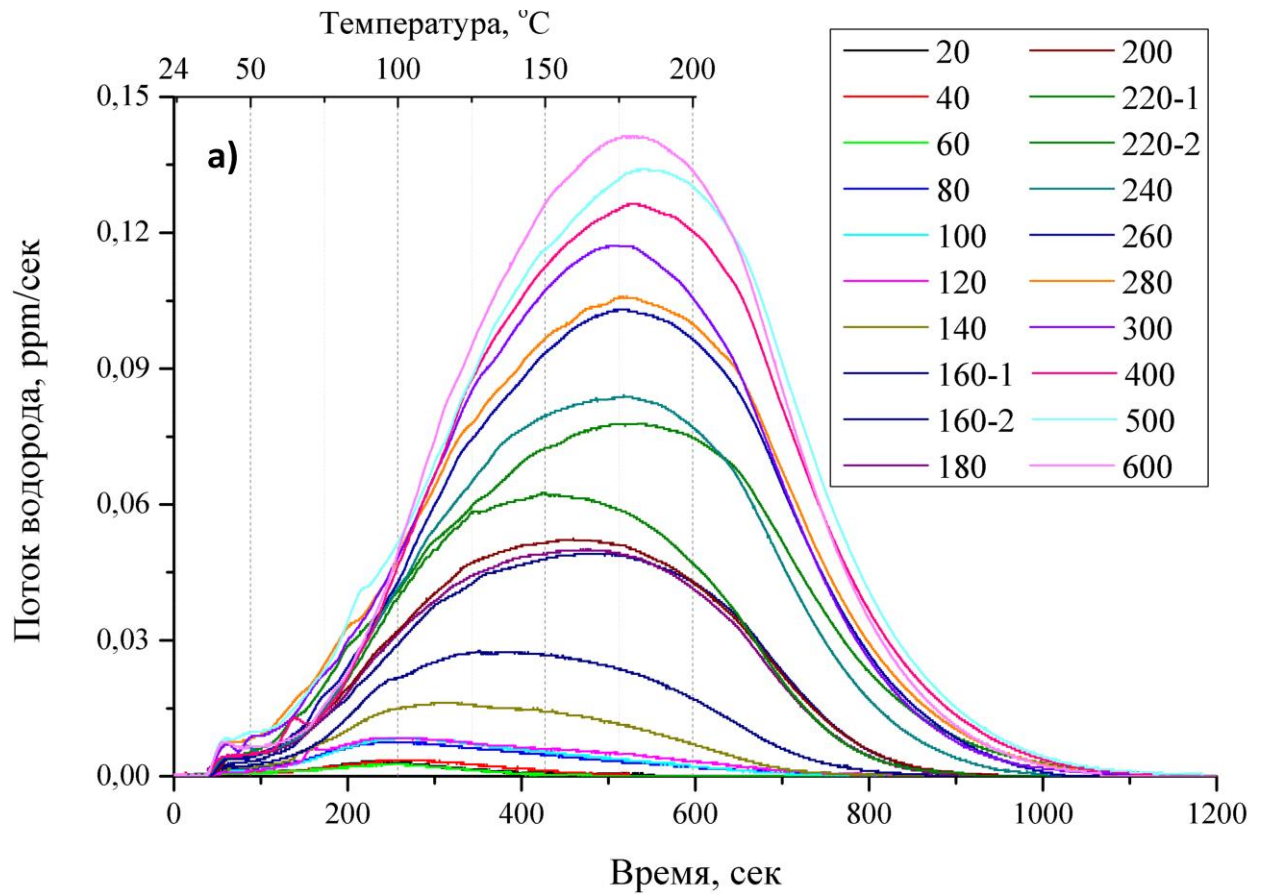


Рисунок 3.8 – Кривые экстракции водорода из образцов стали S235JR в отожженном – а) и упроченном – б) состояниях. В легенде указаны плотности тока в  $\text{mA}/\text{cm}^2$

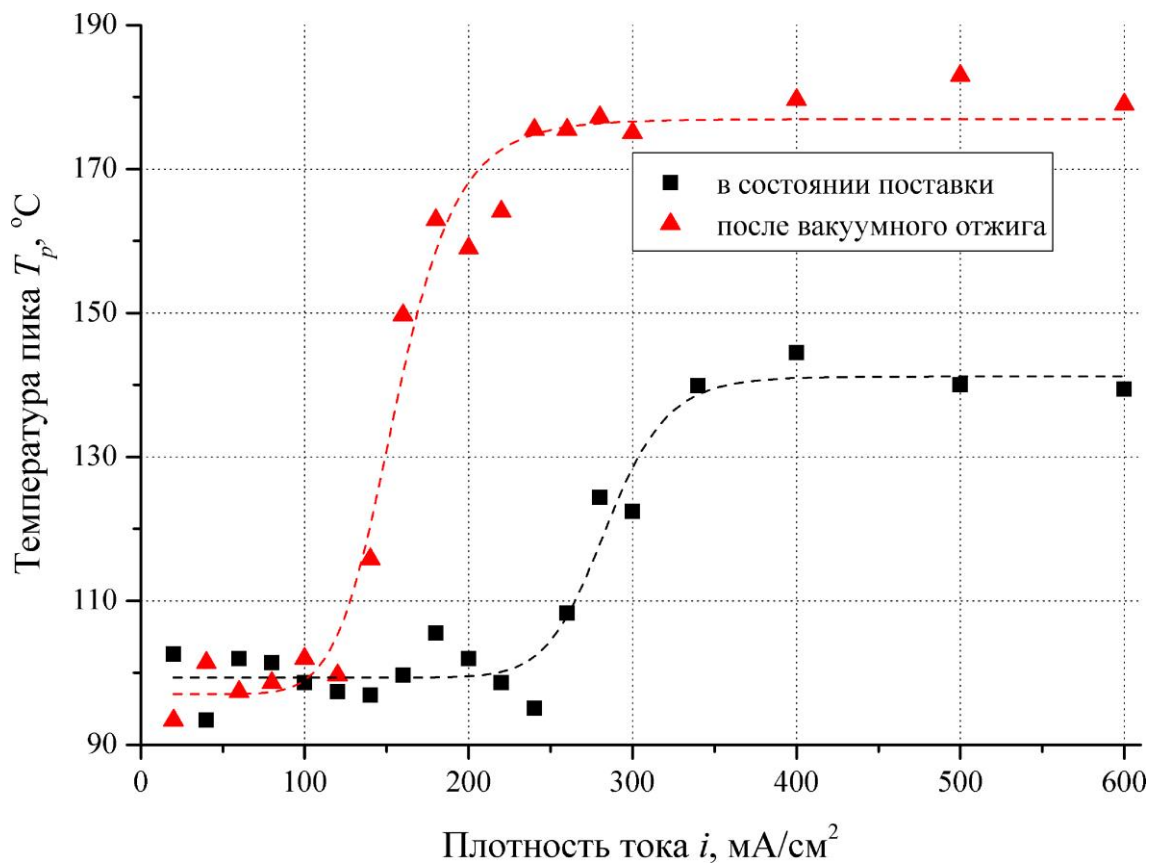


Рисунок 3.9 – Графики изменения температуры экстракционного пика  $T_p$  в зависимости от плотности тока наводороживания  $i$

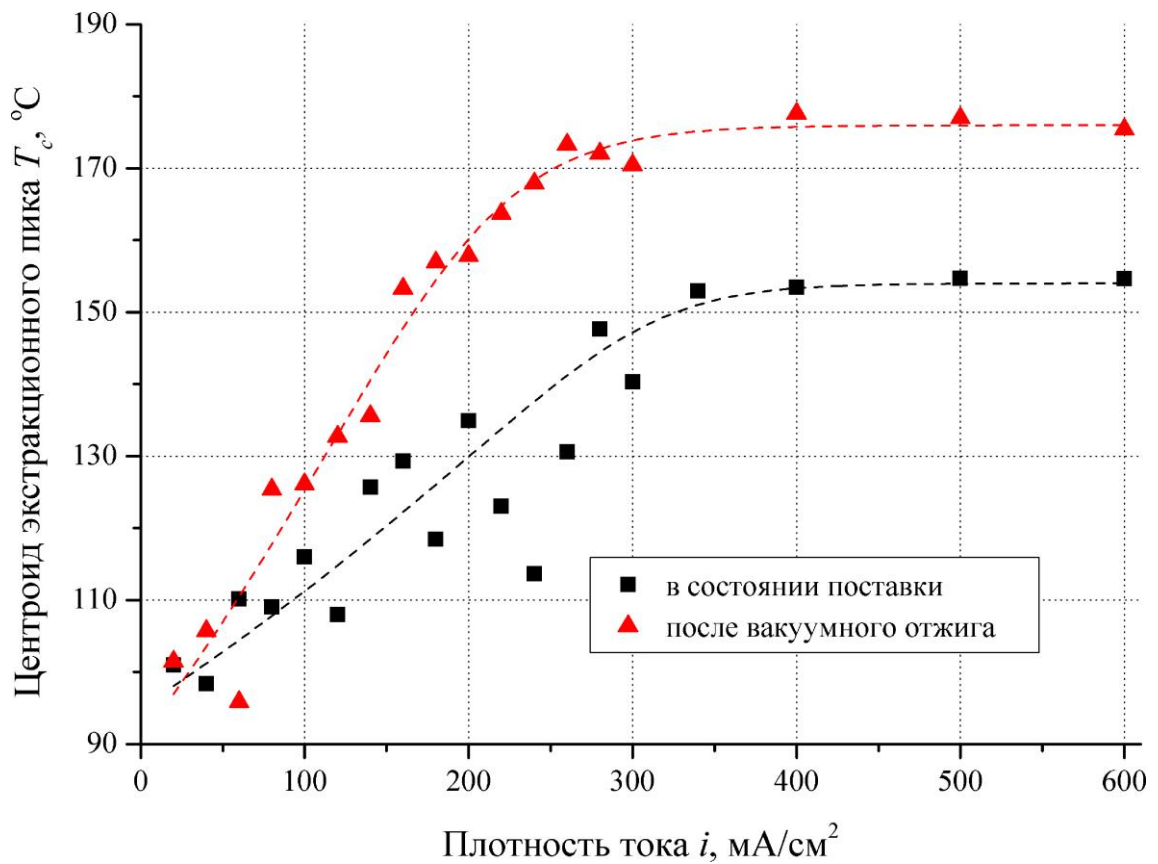


Рисунок 3.10 – Графики изменения центра пика  $T_c$  в зависимости от плотности тока наводороживания  $i$

Хотя присутствует сравнительно большой разброс значений, можно с высокой степенью достоверности утверждать, что изменение температуры пика  $T_p$  (температуры, соответствующей максимальному потоку водорода) описывается сигмоидальной кривой (рис. 3.9), аналогично зависимостям  $C^{diff}_H$  и  $S_b$  от  $i$ . Как и в двух других случаях, резкое увеличение  $T_p$  начинается при плотностях тока  $i_b$  приблизительно равных 120 и 260  $\text{mA}/\text{cm}^2$ , соответственно, для стали S235JR в отожженном и упрочненном состояниях. В интервале плотностей тока  $i < i_b$  температура пика с учетом разброса значений остается постоянной, не зависит от материала и равна  $100 \pm 5$  °C. Температура пика для упрочненной стали перестает меняться при плотностях тока  $i > i_s \approx 350$   $\text{mA}/\text{cm}^2$  и составляет  $141 \pm 2$  °C. Таким образом, значения плотности тока наводороживания  $i_s$ , при которых графики  $C^{diff}_H-i$ ,  $T_p-i$  и  $S_b-i$ , соответствующие стали в упрочненном состоянии, выходят на насыщение, совпадают. В то же время зависимость  $T_p$  от  $i$  для отожженных образцов в данном случае выходит на насыщение при меньшей плотности тока, равной приблизительно 220  $\text{mA}/\text{cm}^2$ . При этом в интервале  $i$  от 120 до 220  $\text{mA}/\text{cm}^2$  температура пика в этих образцах смещается от 100 до  $176 \pm 6$  °C.

Уширение экстракционного пика и, связанное с этим, смещение его центра  $T_c$  (температуры центра тяжести пика) начинается уже при низких  $i$ . На графиках зависимости  $T_c$  от  $i$  (рис. 3.10) наблюдается достаточно сильный разброс значений, тем не менее, видно, что смещение центра происходит непрерывно и относительно равномерно во всем интервале плотностей тока  $i < i_s$ . При  $i > i_s$  температура центра достигает постоянных значений, которые составляют  $177 \pm 1,1$  и  $154 \pm 0,9$  °C, соответственно, для стали в отожженном и упрочненном состояниях.

### 3.5. Анализ состояния и энергии связи водорода в стали при разных плотностях тока наводороживания

Как уже было отмечено, экстракционные пики, обнаруженные при дегазации наводороженной стали, асимметричны, причем степень асимметрии возрастает с увеличением плотности тока наводороживания (рис. 3.8). Выход водорода из ловушек одного типа, т.е. имеющих одинаковую энергию связи с атомами водорода, в процессе экстракции с постоянной скоростью нагрева дает симметричный пик со строго определенной температурой. Скорость выхода водорода при этом описывается уравнением Киссинджера [192] (3.1):

$$\frac{dx_T}{dt} = A(1 - x_T) \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (3.1)$$

где  $x_T = (C_{x0} - C_{xT})/C_{x0}$ ,  $C_{x0}$  – концентрация водорода в ловушке при  $t=0$ ,  $C_{xT}$  – концентрация водорода в ловушке при  $t \neq 0$ ,  $A$  – константа реакции,  $R$  – газовая постоянная,  $T$  – абсолютная температура.



Таким образом, очевидно, что асимметрия экстракционной кривой обусловлена тем, что она является суперпозицией двух или нескольких симметричных пиков, описываемых функцией (2) и связанных с выходом водорода из разных типов ловушек, имеющих с ним разную энергию связи. Так, например, в левой части экстракционной кривой всегда присутствует небольшой горб. Он наблюдается и в том случае, если образец находится в аналитическом объеме газоанализатора при комнатной температуре без нагрева. Следовательно, причиной его возникновения является десорбция слабосвязанного водорода, растворенного в кристаллической решетке стали, либо того, который выделяется в молекулярной форме из вскрывшихся пузырей, наблюдающихся в большом количестве на поверхности образцов при высоких  $i$  (рис. 3.2-3.5). Тем не менее, оставшаяся правая часть экстракционной кривой, по-видимому, также является результатом наложения нескольких пиков.

Температура пика на такой суммарной экстракционной кривой зависит от соотношения площадей пиков для каждого типа ловушек и при большой разнице между ними определяется доминирующим типом ловушек, т.е. ловушек, захвативших наибольшее количество водорода. Как было показано в предыдущем параграфе, температура пика смещается к более высоким значениям при увеличении плотности тока наводороживания. Следовательно, происходит смена доминирующего типа ловушек. Экстракция водорода из сталей в настоящем исследовании начиналась при комнатной температуре и заканчивалась при 300 °С. В этом интервале температур разные исследователи наблюдали выход диффузионно-подвижного водорода с границ зерен, когерентных границ феррит-цементит, дислокаций, из пор и трещин [18,19,21,23,25,62,101,193,194]. Все эти структурные элементы и дефекты в том или ином количестве присутствуют в стали, исследуемой в данной работе. В то же время определить доминирующий тип ловушек можно, зная энергию активации выхода водорода. Способ определения энергии активации методами экстракционного нагрева или термодесорбции подробно изложен, например, в [18] и основан на следующих рассуждениях. Для того, чтобы найти максимум скорости выхода водорода из ловушки данного типа, необходимо производную от уравнения (3.2) приравнять к нулю, что дает уравнение (3.3):

$$\frac{d}{dt} \left( \frac{dx_T}{dt} \right) = \frac{dx}{dt} \left[ \frac{\phi E_a}{RT^2} - A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \right] \quad (3.2)$$

где  $T=T_0+\phi t$ ,  $T_0$  – начальная температура,  $\phi$  – скорость нагрева.

или

$$\frac{\phi E_a}{RT_c^2} = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT_c}\right) \quad (3.3)$$

где  $T_c$  – температура, соответствующая максимальной скорости выхода водорода или температура экстракционного пика.

Взяв логарифм уравнения (3.3) и продифференцировав его по  $(1/T_c)$  получим:

$$\frac{\partial \ln(\phi / T_c^2)}{\partial(1/T_c)} = -\frac{E_a}{R} \quad (3.4)$$

Если  $\phi$  и  $T_c$  известны то  $E_a$  может быть рассчитана из наклона графика зависимости  $\ln(\phi/T_c^2)$  от  $(1/T_c)$ . Следовательно, для того, чтобы найти энергию активации выхода водорода необходимо измерить температуру экстракционных пиков, полученных при разных скоростях нагрева, для образцов, наводороженных при одинаковых условиях. Такие экспериментальные данные были получены для отожженных образцов стали S235JR, наводороженных при 20 и 300 мА/см<sup>2</sup>. Полученные экстракционные кривые представлены на рис. 3.11.

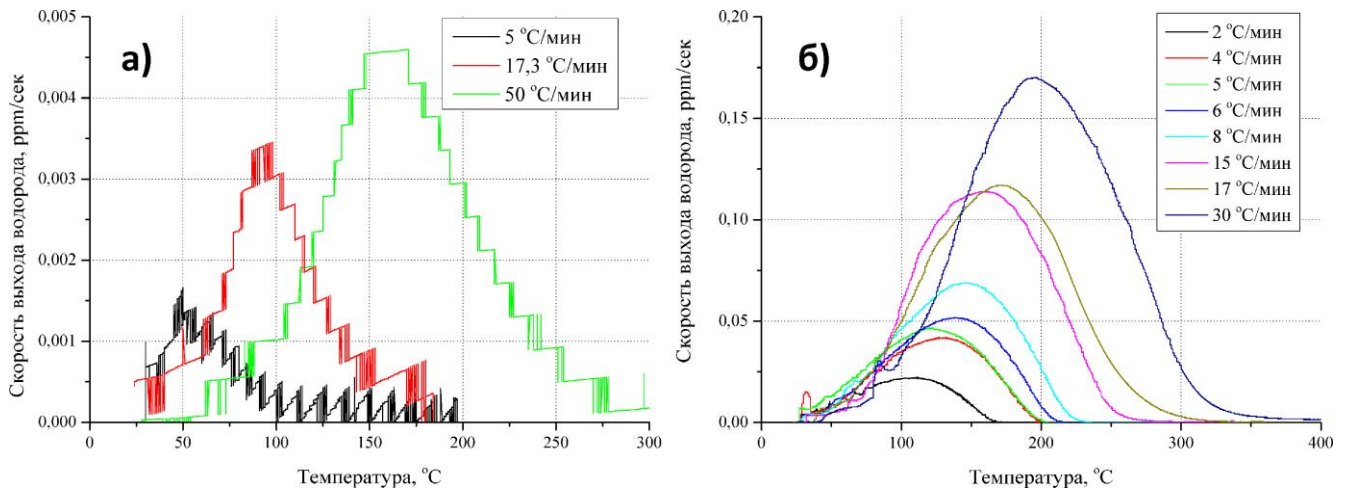


Рисунок 3.11 – Экстракционные кривые, полученные при разных скоростях нагрева для образцов отожженной стали S235JR, наводороженных при 20 – а) и 300 мА/см<sup>2</sup> – б)

Согласно рис. 3.11 с увеличением скорости нагрева пики смещаются в сторону более высоких температур. Зная температуры данных пиков и соответствующие им скорости нагрева, построили графики, представленные на рис. 3.12. Полученные экспериментальные точки аппроксимировали прямыми, для которых нашли уравнения, приведенные на графике рис. 3.12. Используя коэффициенты наклона из этих уравнений, в соответствии с выражением (5) вычислили энергии активации водорода, которые составили 17,6 и 38,4 кДж/моль для экстракционных кривых, соответственно, при 20 и 300 мА/см<sup>2</sup>. Согласно литературным данным [18,19,23,25,101] близкие энергии активации имеет водород, связанный на границах зерен и фаз феррит-цементит (17,2 и 18,4 кДж/моль, соответственно) и молекулярный водорода в порах и трещинах (35,3 кДж/моль).

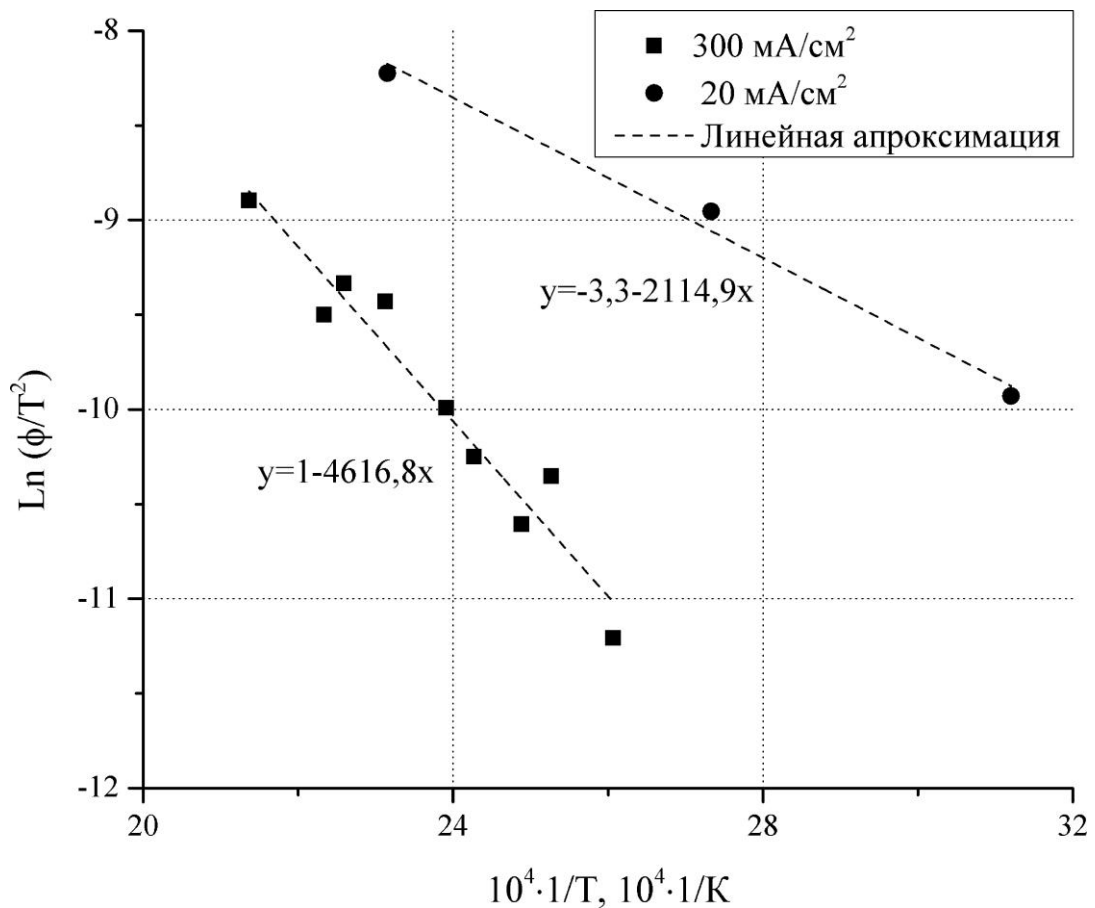


Рисунок 3.12 – График для вычисления энергии активации выхода водорода из отожженной стали S235JR

### 3.6. Физическая модель электролитического наводороживания сталей

Как показали эксперименты, варьирование плотности катодного тока  $i$  при электролитическом наводороживании является эффективным способом получения заданных концентраций диффузионно-подвижного водорода в низкоуглеродистых сталях. Вместе с тем, благодаря подробному исследованию  $C^{\text{диф}}_H$  в широком диапазоне значений  $i$  установлено, что зависимость  $C^{\text{диф}}_H$  от  $i$  имеет гораздо более сложный вид, чем считалось ранее (см. параграф 1.1.4 в главе 1), который к тому же сильно зависит от микроструктуры и свойств, насыщаемого водородом материала. Очевидно, что во всем диапазоне плотностей тока, рассмотренном в данной работе, зависимости  $C^{\text{диф}}_H$  от  $i$ , приведенные на рис. 3.7, невозможно описать с помощью какой-либо степенной, логарифмической или, тем более, линейной функции, хотя отдельные ее участки, по-видимому, могут быть интерпретированы таким образом. Вместо этого, данная зависимость имеет сигмоидальный вид. Интересно, что точно такой же вид имеют изотермы абсорбции водорода при термическом наводороживании некоторых гидридообразующих металлов (Ti, Th, Pd и т.д.) [12]. Трехстадийный характер таких изотерм объясняют следующим образом [12]: начальный прямолинейный участок при низких давлениях

является результатом образования твердых растворов внедрения водорода в металле; в следующей области давлений образуются гидриды, количество которых с повышением давления возрастает; третья область давлений, где изотерма абсорбции параллельна оси давления, отвечает насыщению металла гидридами. Железо не является гидридообразующим металлом, кроме того, в случае гидридообразующих металлов речь идет об изменении давления, а не плотности тока, следовательно, приведенное выше объяснение не может в идентичной форме применяться в случае низкоуглеродистой стали. Однако известно, что в общем случае плотность тока электролитического наводороживания можно считать пропорциональной давлению водорода при термическом наводороживании [9,70]. В то же время, если в качестве гидридов рассматривать трещины или блистеры, образующиеся в стали под действием внутреннего давления водорода, то стадийность процесса электролитического наводороживания стали, как будет показано далее, может быть во многом аналогична стадийности термического наводороживания гидридообразующих металлов.

До наводороживания в стали находится только небольшое количество водорода, при этом основная часть потенциальных ловушек (границы зерен, поры и т.д.) остается свободной от него. Учитывая чрезвычайно высокий коэффициент диффузии водорода, наводороживание образца даже при самых «мягких» режимах электролиза должно привести к достаточно быстрому заполнению таких ловушек водородом. Действительно, было показано, что уже при относительно низкой плотности тока происходит скачкообразное увеличение концентрации водорода в сталях. При  $i=20$  мА/см<sup>2</sup>  $C_H$  возрастает с 0,9 до 2,3 ppm в образцах в упрочненном состоянии и с 0,08 до 0,8 ppm в отожженных образцах. Причем около 70% этого водорода является диффузионно-подвижным, т.е. находится в кристаллической решетке или в ловушках обратимого типа. Различия в величинах концентраций водорода для образцов в разных состояниях, очевидно, объясняются разным исходным количеством ловушек водорода. Так, после вакуумного отжига сталь обладает относительно низкой плотностью дислокаций и сравнительно невысокой протяженностью границ зерен из-за большого размера зерна. После прокатки и нормализации концентрация дефектов в стали выше, а размер зерна меньше, поэтому и концентрация водорода в ней достигает более высокого значения.

В процессе электролиза ионизированный водород, во-первых, растворяется в кристаллической решетке, во-вторых, «оседает» в атомарном виде в ловушках насыщаемого типа, таких как границы зерен, дислокации, некоторые фазовые границы и т.д., в-третьих, проникает в ненасыщаемые ловушки – различного вида поры-коллекторы, где рекомбинирует в молекулы и создает внутреннее давление  $P_V$ . Таким образом, полная концентрация водорода в образце  $C_H$  является суммой концентраций водорода в решетке  $C_L$ , в насыщаемых  $C_T$  и в ненасыщаемых ловушках (порах)  $C_V$ . В стали присутствуют насыщаемые ловушки как

обратимого, так и необратимого типа. Поскольку, в экспериментах анализировали концентрацию только диффузионно-подвижного водорода, т.е. содержащегося в обратимых ловушках, то можно считать, что  $C_T$ , в основном, складывается из концентраций водорода на границах зерен  $C_{GB}$  и на дислокациях  $C_D$ . Температура экстракционного пика при  $i=20$  мА/см<sup>2</sup> для стали как в упрочненном, так и в отожженном состояниях одинакова и составляет  $100\pm 5$  °С (рис. 3.9). Сопоставление рассчитанной энергии активации для данного экстракционного пика с литературными данными (таблица 1.1) позволило предположить, что он соответствует водороду, находящемуся на границах зерен. Вероятно, объем и концентрация пор при данной плотности тока еще невелики, а имеющиеся в стали дислокации, в основном, заняты другими примесями (азот, углерод), обладающими более высокой энергией связи с дислокациями, чем водород [106]. В левой низкотемпературной части экстракционных кривых также присутствует небольшой горб, по-видимому, соответствующий водороду, растворенному в кристаллической решетке. Отсюда следует, что при  $i=20$  мА/см<sup>2</sup>  $C^{diff}_H$ , главным образом, определяется суммой  $C_L$  и  $C_{GB}$ .

Было показано, что с увеличением плотности тока в интервале  $i < i_b$ , концентрация водорода в стали меняется медленно и практически линейно, а блистеры на поверхности образцов практически отсутствуют. При этом на экстракционных кривых растет высота основного пика и левого низкотемпературного горба (рис. 3.8), что подтверждает рост  $C_{GB}$  и  $C_L$ . Температура пика в этом интервале  $i$  почти не меняется и остается одинаковой для всех указанных материалов. Следовательно, преимущественно, водород, по-прежнему, находится на границах зерен. Однако было также установлено, что происходит асимметричное уширение экстракционных кривых вправо и смещение их центроида к более высоким температурам. Данный факт свидетельствует о том, что увеличивается концентрация водорода в ловушках другого типа, с более высокой энергией связи, чем у границ зерен. Такими ловушками могут быть, например, поры и дислокации.

Существует несколько возможных причин для увеличения концентрации водорода на дислокациях и в порах в интервале  $i < i_b$ . С увеличением плотности тока растет давление молекулярного водорода в коллекторах, например, в полостях на границах неметаллических включений с металлической матрицей. В работах Тетюевой, Иоффе и Ботвиной [103,104] было показано, что вблизи вытянутых неметаллических включений под действием давления водорода происходит формирование пластических зон, подразумевающее образование «свежих» дислокаций, которые служат эффективными ловушками для атомарного водорода. Ли и Чу с соавторами [18,21] установили, что экстракционный пик, связанный с уходом водорода с дислокаций, занимает промежуточное положение по температуре между пиками от водорода на границах зерен и в порах. Согласно результатам настоящего исследования, экстракционная

кривая для отожженной стали S235JR, наводороженной при высоких плотностях тока, является суперпозицией, как минимум трех пиков: от водорода в решетке, на границах зерен и в порах. Однако вполне возможно, что присутствует также и четвертый пик, связанный с выходом водорода с дислокаций. Другой возможный источник увеличения  $C_H$  – это образование и рост сферических пор по механизму вакансионно-водородных кластеров (см. главу 1) и связанное с этим повышение  $C_V$ . Под действием внутреннего давления молекулярного водорода сферические поры могут расширяться, испуская призматические петли дислокаций [10,15]. Данный процесс должен приводить к увеличению как  $C_V$ , так и  $C_D$ , вследствие роста объема пор и плотности дислокаций, соответственно. Причем для начала пластического расширения поры по такому механизму в железе, согласно расчетам автора [10], может быть достаточно, сравнительно, невысокой концентрации водорода (2 ppm). Тем не менее, эта концентрация зависит от размера пор и их объемной доли в образце. Каждый из описанных выше процессов, в принципе, мог протекать в стали в интервале  $i < i_b$ , однако для того, чтобы установить это экспериментально, требуются дополнительные исследования.

Несмотря на многообразие возможных механизмов повышения концентрации водорода в стали на участке  $i < i_b$ , их совокупная эффективность, в смысле увеличения интенсивности наводороживания металла, очевидно, оказывается существенно ниже, по сравнению с эффективностью процесса блистеринга, который начинается при достижении  $i_b$ . Было показано, что при данной плотности тока на поверхности образцов появляется большое количество крупных блистеров и происходит резкая интенсификация роста концентрации водорода.  $C_H^{diff}$  и  $S_b$  продолжают интенсивно расти пока  $i < i_s$ . Интересно, что на участке  $i_s > i > i_b$  концентрация диффузионно-подвижного водорода в стали меняется пропорционально  $\sqrt{S_b}$  (рис. 3.13). Влияние блистеров на концентрацию водорода получили авторы работы [195]. Однако в [25] была установлена прямая зависимость  $C_H$  от площади занятой блистерами. Почему имеет место именно такая зависимость в настоящей работе пока не ясно, однако корреляция концентрации водорода с количеством и размером блистеров на графике 3.13 очевидна.

Образование блистеров должно приводить к повышению концентрации водорода в стали, по крайней мере, по двум причинам: во-первых, происходит увеличение объема коллекторов – трещин под поверхностью блистера, во-вторых, вокруг коллекторов значительно возрастает плотность «свежих» (свободных от примесей) дислокаций, как известно, являющихся эффективными ловушками водорода. Поскольку с увеличением плотности тока  $S_b$  растет, плотность дислокаций и объем пор тоже начинают зависеть от  $i$ . Следовательно, зависимость  $C_V$  и  $C_D$  от  $i$  усиливается, что и приводит к интенсификации роста  $C_H$ . Было показано, что при  $i > i_b$  происходит резкий сдвиг температуры экстракционного пика в сторону более высоких значений, что свидетельствует о смене доминирующего типа ловушек. Для

отожженной стали S235JR при  $240 \text{ мА/см}^2$  температура пика достигает примерно  $177 \text{ }^\circ\text{C}$  и перестает меняться. Согласно расчетам, приведенным в параграфе 3.5, и данным работ [18,25,101], энергия активации для этого пика соответствует молекулярному водороду, находящемуся в порах или трещинах. Смещение экстракционной кривой вправо могло быть вызвано также появлением и ростом пика, связанного с выходом водорода с дислокаций. В любом случае, можно заключить, что процесс образования и роста блистеров является основным фактором, отвечающим за рост концентрации водорода на участке  $i_s > i_b$ . Данный участок во многом аналогичен стадии образования гидридов при термическом наводороживании экзотермических окклюдеров [12], для начала которой также необходима некоторая критическая концентрация водорода в металле.

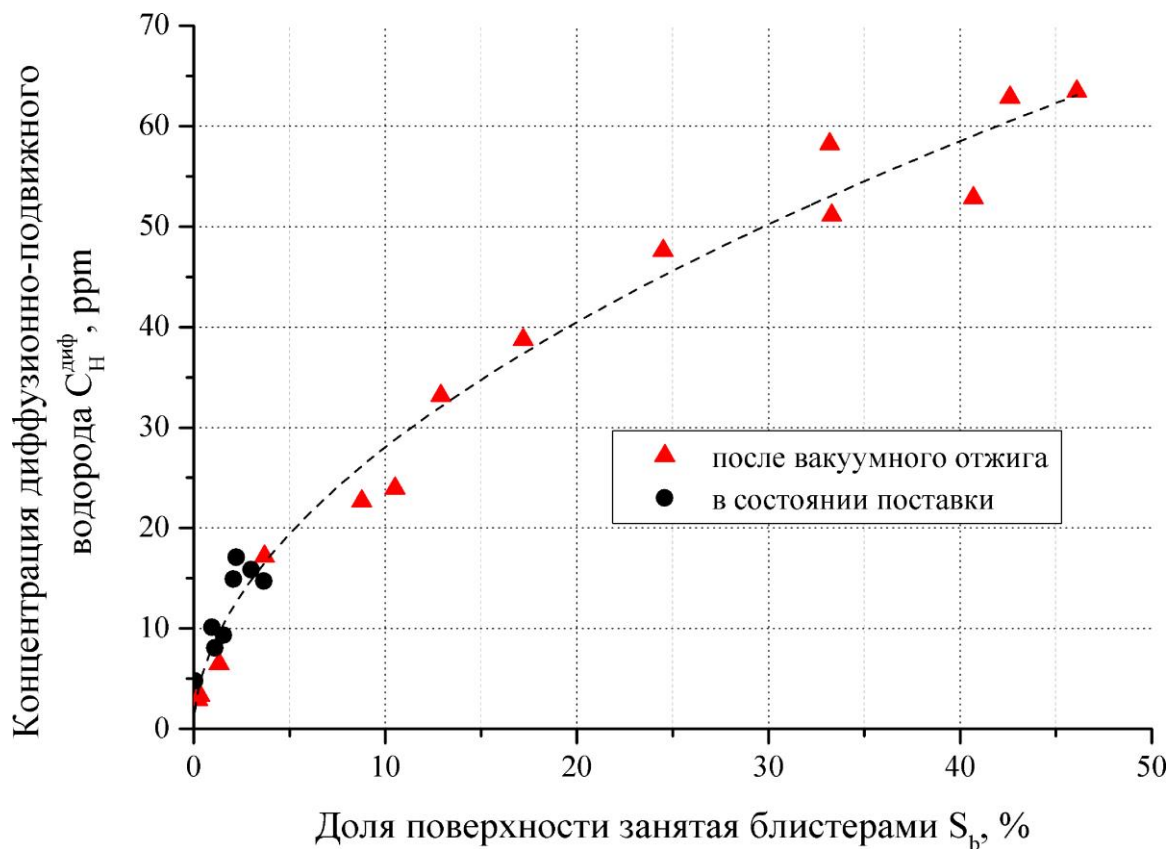


Рисунок 3.13 – Зависимость концентрации диффузионно-подвижного водорода в стали S235JR от площади блистеров

Согласно данным, полученным из графика на рис. 3.7 и таблицы 3.1, величина  $i_b$  зависит от прочности стали. Это согласуется с рассуждениями относительно формулы (1.6) и результатами других исследований [25,87,88], приведенными в главе I. Однако величины плотностей тока, полученные в [25,87,88] в несколько раз ниже, чем в настоящей работе. Дать однозначное объяснение данному факту пока нельзя. Вероятно, это может быть связано с различиями в установках и параметрах электролитического наводороживания, которые как было показано ранее могут оказывать сильное влияние на результаты. В главе 1 было также

показано, что вздутие блистера диаметром  $L$  от расслоя на глубине  $a$  возможно, если соотношение  $a/L \leq 0,5$ . В настоящей работе было обнаружено, что для большинства блистеров  $a/L \approx 0,25$  (рис. 3.2, 3.3). При таких параметрах в соответствии с формулой (1.6)  $P_b \approx 34$  и  $74$  МПа для стали S235JR, соответственно, в отожженном и упрочненном состояниях. Такие значения согласуются с данными, приведенными в работе [89], в которой указано, что  $P_b$  для сталей лежит в интервале 20-100 МПа.

Ускоренный рост концентрации водорода с увеличением плотности тока может происходить до тех пор, пока в стали продолжается блистеринг. Было показано, что оба этих процесса, действительно, прекращаются одновременно при плотности тока  $i_s$ . В отличие от  $i_b$  величина  $i_s$  одинакова ( $\approx 350$  мА/см<sup>2</sup>) для обоих типов образцов. Следовательно, остановка блистеринга не связана с какими-либо микроструктурными особенностями или свойствами сталей. Тогда, это должно быть обусловлено некими внешними факторами. Скорость поглощения водорода сталью прямо пропорциональна степени заполнения ее поверхности адсорбированными атомами водорода  $\theta$ , которая, однако, может увеличиваться только до известного предела, отвечающего насыщению поверхности металла [196]. Вероятно, при плотности тока  $i_s$  достигается максимально возможное заполнение поверхности образца адсорбированными атомами водорода, поэтому дальнейшее увеличение  $i$  не приводит к увеличению концентрации водорода в стали. Карпенко считал, что этому также может способствовать образование вокруг катода сплошной зоны пузырьков водорода, препятствующих контакту электролита с металлом [2]. При постоянной плотности тока  $\theta$  зависит от концентрации ионов водорода в электролите и соотношения скоростей реакций разряда и рекомбинации (см. параграф 1.1.4). Таким образом, при постоянном времени наводороживания величина  $i_s$  должна зависеть главным образом от состава электролита. Исходя из этих соображений, например, увеличение концентрации ионов водорода в электролите или добавление в электролит реагентов, тормозящих реакцию рекомбинации должно уменьшать  $i_s$ , поскольку заполнение поверхности атомами водорода в данных условиях будет происходить легче и насыщение наступит при меньшей плотности тока. Возможно, по этой причине в разных источниках приводятся разные значения плотности тока, выше которых  $C_H$  перестает меняться [2,70].

Поскольку все сигмиды  $C^{diff}_H - i$  на рис. 3.7 выходят на насыщение при одной и той же  $i_s$ , а блистеринг в отожженных образцах начинается раньше, чем в упрочненных, то на участке  $i > i_s$  концентрация водорода в отожженной стали оказывается значительно выше, чем в упрочненной. Кроме того в отожженных образцах выше интенсивность роста  $C^{diff}_H$ , что, по-видимому, объясняется их более высокой пластичностью. Так, образование блистеров в отожженной стали сопровождается большей пластической деформацией, чем в упрочненной.



Об этом свидетельствует большая высота блистеров, характерные складки на их поверхности – следы пластической деформации, а также вязкий характер трещин. Тогда как в случае сталей в состоянии поставки трещины на поверхности блистеров имеют более хрупкий вид, а складки практически отсутствуют. Таким образом, приращение плотности дислокаций и объема трещины, и как следствие, концентрации водорода, сопровождающие образование блистера, в отожженной стали больше, чем в упрочненной.

В случае стали в упрочненном состоянии температура экстракционного пика и положение его центра перестают меняться одновременно с  $C_{H}^{diff}$  и  $S_b$ . В то же время для отожженной стали  $T_p$  перестает меняться при более низкой плотности тока  $i \approx 240$  мА/см<sup>2</sup>. Последнее наблюдение свидетельствует о том, что причина выхода  $T_p$  на насыщение в данном случае не связана со свойствами электролита. Из графика на рис. 3.6 следует, что при данной плотности тока  $S_b=17\%$ . По-видимому, при таком большом количестве блистеров, температура экстракционного пика принимает свое окончательное значение, соответствующее доминирующему типу ловушек, к которому в данном случае относятся поры и трещины. Поэтому при дальнейшем увеличении количества блистеров с повышением  $i$  температура пика остается постоянной, но при этом меняется температура его центра, отражающая соотношение концентраций водорода в ловушках разного типа. Величина  $S_b$  для упрочненной стали даже при максимальных плотностях тока не превышает 4%. Таким образом, температура экстракционного пика в данных образцах на участке насыщения, вероятно, имеет промежуточное значение. Иными словами, если бы ограничений связанных со свойствами электролита не было, то при дальнейшем увеличении плотности тока и количества блистеров, температура пика в упрочненной стали, рано или поздно, приняла бы то же значение, что и в отожженной стали.

Опираясь на полученные в ходе настоящего исследования результаты и их обсуждение, а также учитывая литературные данные, можно сформулировать предположительную физическую модель электролитического наводороживания низкоуглеродистой стали. Пусть образец стали с пределом текучести  $\sigma_t$ , объемной долей ненасыщаемых ловушек  $V_V$  и концентрацией насыщаемых ловушек  $N_T$  помещен в кислый электролит состава  $\eta$  и является катодом. Тогда, если через электролит пропускать ток плотностью  $i_l$ , то степень заполнения поверхности образца адсорбированными атомами водорода будет равна  $\theta(\eta; i_l) = \theta'$ . В процессе электролиза адсорбированный водород проникает в кристаллическую решетку металла в ионизированном виде и с течением времени постепенно заполняет насыщаемые и ненасыщаемые ловушки. Если количество ловушек водорода в стали в процессе наводороживания не меняется или меняется незначительно, то за время  $t_l$  в стали достигается концентрация водорода  $C_H(\theta'; t_l) = C_{Hl}$ , которая складывается из концентрации водорода в

кристаллической решетке  $C_L(\theta'; t_1)$ , в насыщаемых ловушках  $C_T(\theta'; t_1)$ , и в ненасыщаемых ловушках  $C_V(\theta'; t_1)$ . При этом в ненасыщаемых ловушках создается давление молекулярного водорода  $P_V(C_V(\theta'; t_1))$ . Если электролиз продолжать, то за время  $t_2 > t_1$  концентрация водорода в стали вырастет до  $C_H(\theta'; t_2) = C_{H2} > C_{H1}$ . Однако за некоторое время  $t_o$  в образце может быть достигнута равновесная концентрация водорода  $C_{Ho}(\theta')$ , предельная для данной плотности тока. После чего рост  $C_H$  с течением времени в образце прекратится. В состоянии равновесия концентрация водорода в решетке  $C_{Lo} = A\sqrt{i}$ , в насыщаемых ловушках  $C_{To}$  и определяется по формуле (1.4), а в ненасыщаемых ловушках  $C_{Vo} = \alpha C_{Lo}^2$ . Давление водорода в порах при этом будет  $P_{Vo}(C_{Vo}(\theta'))$ .

С увеличением плотности тока до  $i_2 > i_1$  степень заполнения поверхности образца адсорбированными атомами водорода вырастет до  $\theta(\eta; i_2) = \theta'' > \theta'$ , что приведет к увеличению потока водорода через поверхность стали. Следовательно, при плотности тока  $i_2$ , например, та же концентрация  $C_{H1}$  будет достигнута за меньшее время  $t_3 < t_1$ . Кроме того, равновесная концентрация водорода в стали вырастет до  $C_{Ho}(\theta'') > C_{Ho}(\theta')$ , а давление водорода в ненасыщаемых ловушках до  $P_{Vo}(C_{Vo}(\theta'')) > P_{Vo}(C_{Vo}(\theta'))$ . При некоторой плотности тока  $i_s$  будет достигнута максимальная степень заполнения поверхности атомами водорода  $\theta(\eta; i_s) = \theta_s$  и в диапазоне  $i > i_s$  равновесная концентрация водорода в образце будет неизменно равна  $C_H(\theta_s)$ . Таким образом, если микроструктура образца и свойства электролита в ходе наводороживания меняются незначительно, то в интервале  $i < i_s$  концентрация водорода в стали определяется соотношением (3.5):

$$C_H = C_L(\theta(i; t)) + C_T(\theta(i; t)) + C_V(\theta(i; t)) \quad (3.5)$$

Однако под действием внутреннего давления водорода в порах  $P_V(C_V(\theta; t))$  в ходе наводороживания может происходить образование блистеров и трещин. Необходимым условием для начала блистеринга является наличие в интервале  $i < i_s$  плотности тока  $i_b$ , при которой равновесное давление водорода в порах  $P_{Vo}(C_{Vo}(\theta)) \geq P_b(\sigma_T)$ , где  $P_b$  – давление необходимое для образования блистера. Блистеринг сопровождается увеличением объемной доли ненасыщаемых  $V_V$  и количества насыщаемых ловушек  $N_T$ , вследствие образования трещин и роста плотности дислокаций, соответственно. Увеличение плотности тока и времени наводороживания приводит к повышению  $P_V$  и, как следствие, к образованию новых блистеров, следовательно,  $N_T$  и  $V_V$  начинают зависеть от  $i$  и  $t$ . Поэтому на участке  $i_s > i > i_b$  зависимость (3.5) принимает более сложный вид:

$$C_H = C_L(\theta(i; t)) + C_T(N_T(i; t); \theta(i; t)) + C_V(V_V(i; t); \theta(i; t)) \quad (3.6)$$

В связи с этим при  $i > i_b$  интенсивность роста полной концентрации водорода в образце  $dC_H/di$  существенно выше, чем на участке  $i < i_b$ . Поскольку давление  $P_b$  зависит от прочности образца, то, теоретически, существует сталь, для которой  $i_b > i_s$ , тогда во всем диапазоне  $i < i_s$

концентрация водорода в стали определяется соотношением (3.5), как уже было отмечено выше. Если же  $i_b < i_s$ , то соотношение (3.5) будет выполняться только на участке  $i < i_b$ , тогда как в интервале  $i_s > i > i_b$  изменение  $C_H$  будет происходить в соответствии с уравнением (3.6). В обоих случаях в диапазоне  $i > i_s$  будет наблюдаться постоянная и максимальная концентрация водорода. Однако для случая  $i_b < i_s$  равновесная концентрация водорода в стали на участках  $i > i_s$  и  $i_s > i > i_b$  с течением времени может быть и не достигнута, поскольку рост давления водорода постоянно увеличивает  $N_T$  и  $V_V$ .

Из уравнений (3.5) и (3.6) следует, что состав электролита должен оказывать сильное влияние на вид зависимости  $C_H(i)$ , т.к.  $\theta$  зависит от  $\eta$ . Вероятно, варьирование  $\eta$  будет приводить к смещению кривой  $C_H(i)$  вдоль оси ординат, а также будет изменять  $i_b$  и  $i_s$ . В частности, величина  $i_s$  должна зависеть только от состава электролита. Например, если увеличить концентрацию ионов водорода в электролите или ввести в раствор добавки, тормозящие реакцию рекомбинации, то  $i_s$ , по всей видимости, уменьшится.

Микроструктура, химический и фазовый состав стали определяют объемную долю, количество и тип ловушек водорода, поэтому, очевидно, – это также важные факторы, оказывающие влияние на вид зависимости  $C_H(i)$ . По-видимому, в основном, от этих параметров будет зависеть положение кривой  $C_H(i)$  на оси ординат. Механические свойства, главным образом, должны влиять на величину  $i_b$  и интенсивность роста  $C_H$  на участке  $i_s > i > i_b$ .

Предложенная выше модель в настоящий момент носит предположительный характер и требует тщательной проверки.

### 3.7. Выводы по главе 3

1. Зависимость концентрации диффузионно-подвижного водорода  $C_H^{Диф}$  от плотности тока электролитического наводороживания  $i$  в низкоуглеродистых сталях при постоянном времени электролиза имеет сигмоидальный вид с тремя хорошо выраженными участками: 1) – практически линейный и относительно медленный рост  $C_H^{Диф}$  при  $i < i_b$ , где  $i_b$  – плотность тока начала блистеринга, 2) – интенсивный блистеринг и ускоренный рост  $C_H^{Диф}$  в интервале  $i_s > i > i_b$ , 3) – постоянный уровень  $C_H^{Диф}$  и степени поврежденности поверхности стали при  $i > i_s$ .

2. Величина и скорость роста  $C_H^{Диф}$  на каждом из указанных участков, а также величина  $i_b$  сильно зависят от микроструктуры и прочности сталей. Тогда как величина  $i_s$  независима от свойств материала и предположительно определяется составом электролита.

3. Ускоренный рост  $C_H^{Диф}$  на участке  $i_s > i > i_b$ , главным образом, контролируется процессом блистеринга, и сопровождается увеличением энергии связи водорода в стали.

4. Согласно результатам термодесорбционного анализа водород, связанный с блистерами, преимущественно, находится в диффузионно-подвижном состоянии.

#### 4. ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ ДИФФУЗИОННО-ПОДВИЖНОГО ВОДОРОДА НА МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА, ИЗЛОМ И ПОВЕДЕНИЕ АКУСТИЧЕСКОЙ ЭМИССИИ НИЗКОУГЛЕРОДИСТОЙ СТАЛИ ПРИ ЕЕ ОДНООСНОМ РАСТЯЖЕНИИ

##### 4.1. Влияние наводороживания на механические свойства стали

Электролитическое наводороживание образцов для испытаний на растяжение осуществляли, используя те же параметры, что и в экспериментах с газовым анализом, результаты которых описаны в главе 3. В результате насыщения водородом пластичность образцов исследуемой стали снижается (рис. 4.1) [197]. Падение пластичности усиливается с увеличением плотности тока наводороживания. Причем полное относительное удлинение ( $\delta$ ) сильно падает уже при сравнительно невысоких  $i < i_b$ , тогда как существенное снижение равномерного удлинения ( $\delta_p$ ) происходит только в области  $i_s > i > i_b$ , соответствующей интенсивному росту концентрации водорода и активному блистерингу (см. главу 3). В области  $i > i_s$  снижение пластичности замедляется, и графики постепенно выходят на насыщение.

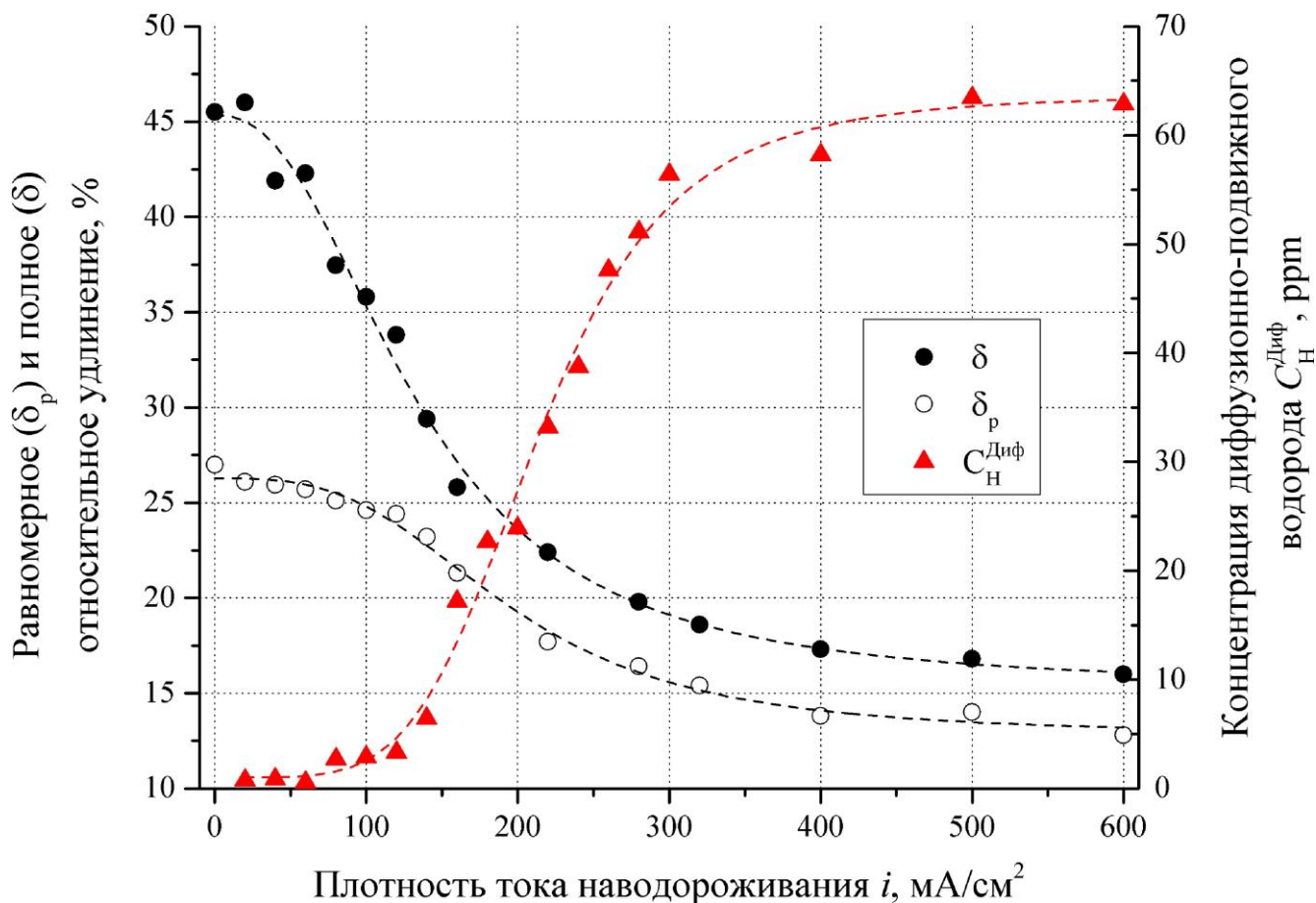


Рисунок 4.1 – Влияние плотности тока наводороживания на пластичность и концентрацию водорода в стали

До наводороживания на диаграммах растяжения образцов присутствуют хорошо выраженные области квазиупругой деформации, деформационного упрочнения и локализованной деформации, а также площадка и иногда зуб текучести (рис. 4.2). Наводороживание приводит к сокращению протяженности площадки текучести, участков равномерной и локализованной деформации. При этом область квазиупругой деформации на диаграмме не претерпевает, каких-либо заметных изменений под действием водорода.

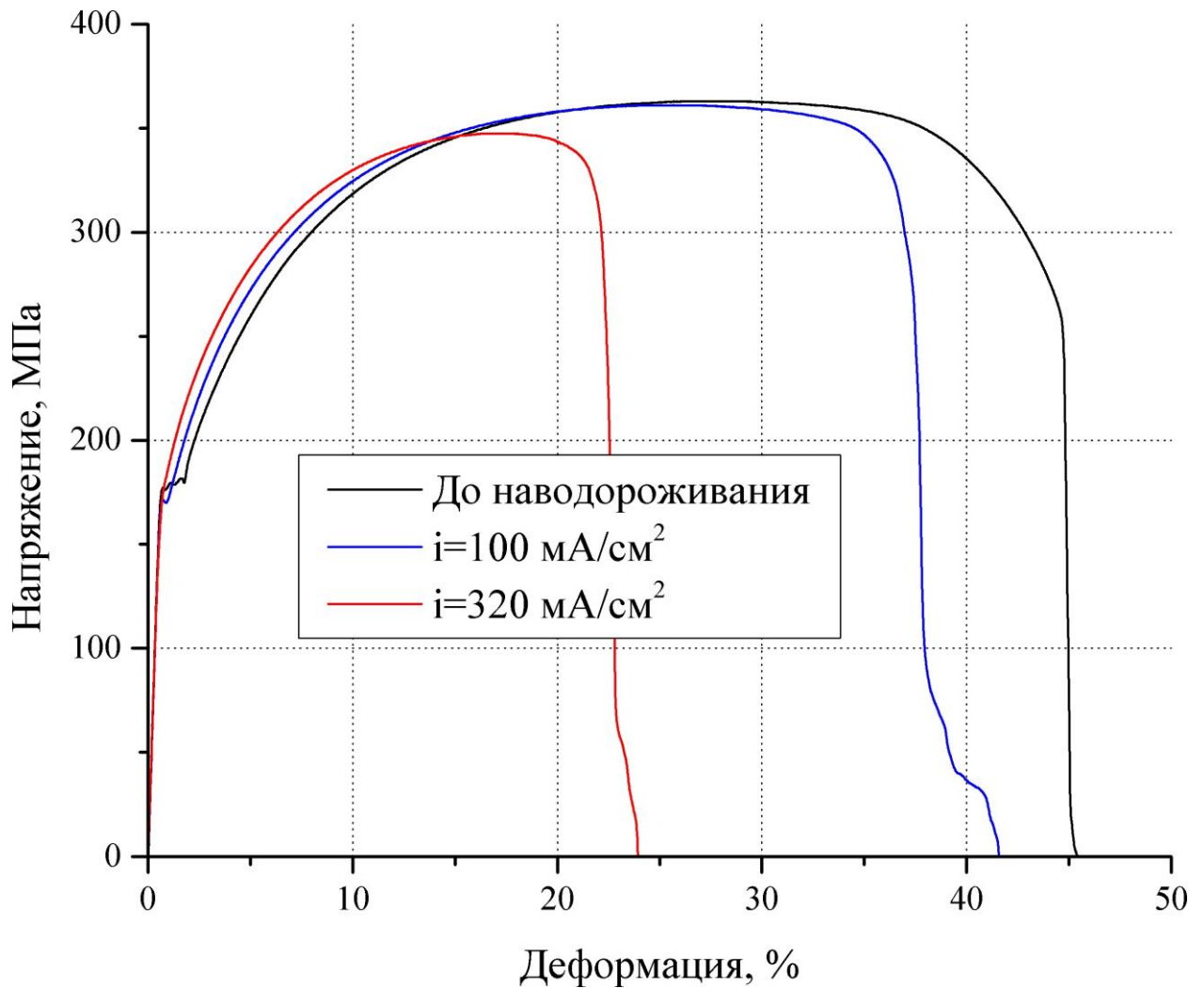


Рисунок 4.2 – Диаграммы растяжения образцов отожженной стали S235JR до и после наводороживания при разных плотностях тока  $i$

Используя данные, описанные в главе 3, зависимости пластичности логичнее рассматривать не от плотности тока наводороживания, а от концентрации диффузионно-подвижного водорода, а вместо общего удлинения рассмотреть изменение протяженности каждого участка диаграммы растяжения. Согласно графику, представленному на рис. 4.3, протяженность площадки текучести  $\varepsilon_T$  и участка локализованной деформации  $\varepsilon_L$  резко сокращаются уже при относительно небольших концентрациях водорода. При изменении концентрации водорода с 0,08 до 6 ppm  $\varepsilon_T$  и  $\varepsilon_L$  снижается с 1,2 до 0,2% и с 20 до 6%, соответственно. Дальнейшее увеличение  $C_H^{Диф}$  оказывает гораздо меньший эффект на данные

участки диаграммы. При больших концентрациях водорода (50-60 ppm)  $\varepsilon_1$  составляет около 3,5%, а площадка текучести полностью исчезает. Фактически, сокращение  $\varepsilon_T$  и  $\varepsilon_1$  происходит в основном в области  $i < i_b$ . В отличие от  $\varepsilon_T$  и  $\varepsilon_1$ , участок деформационного упрочнения  $\varepsilon_{cw}$  уменьшается прямо пропорционально концентрации водорода. Повышение  $C_H^{Диф}$  с 0,08 до 65 ppm приводит к падению  $\varepsilon_{cw}$  с 25 до 13%.

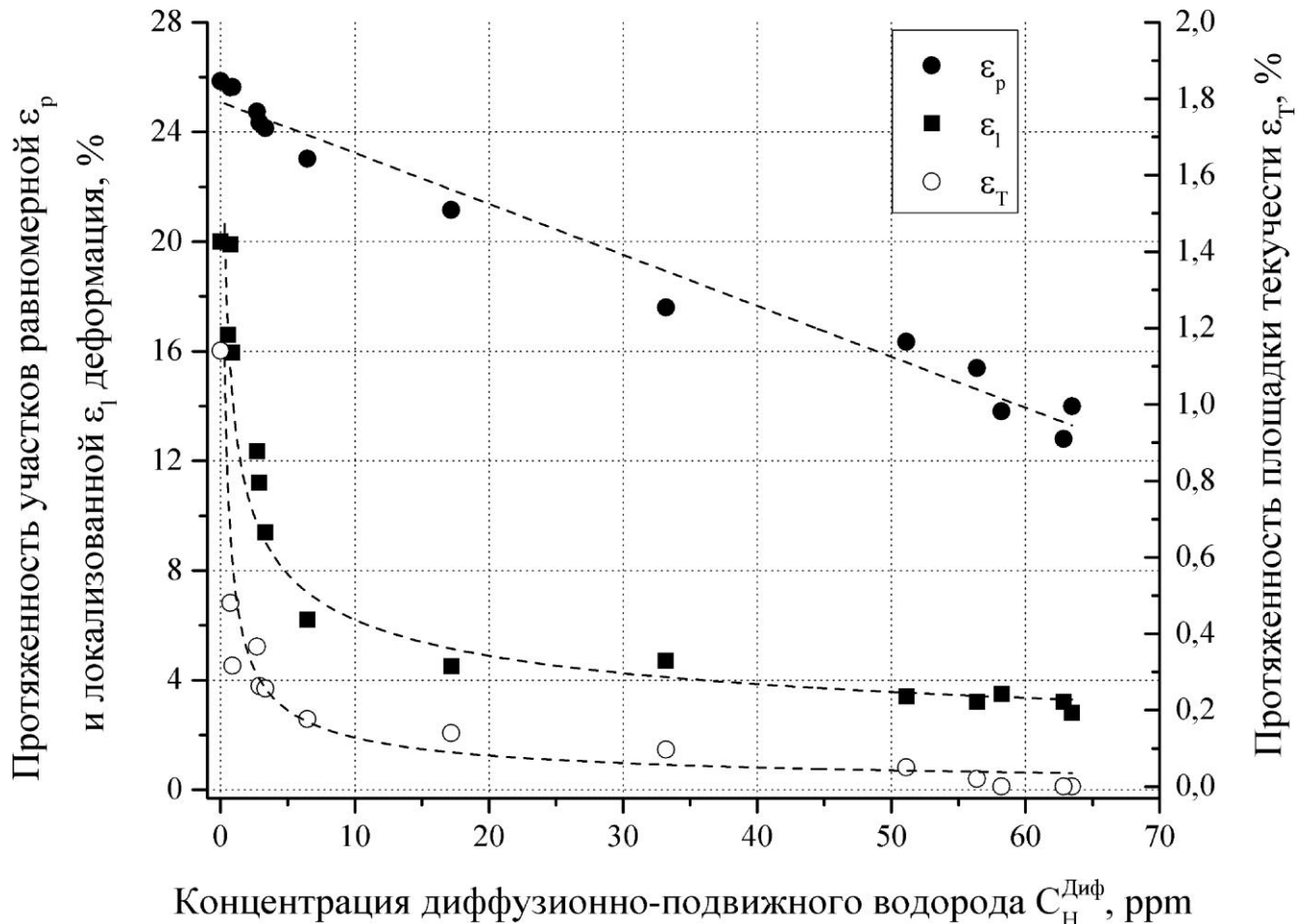


Рисунок 4.3 – Влияние концентрации водорода на протяженность различных участков диаграммы растяжения отожженной низкоуглеродистой стали

Достаточно сильное сокращение  $\varepsilon_{cw}$  при высоких концентрациях водорода и плотностях тока приводит к снижению предела прочности стали (рис. 4.4), поскольку локализация деформации происходит на более ранней стадии участка деформационного упрочнения (рис. 4.2). В то же время увеличение интенсивности наводороживания практически не оказывает влияния на предел текучести стали (рис. 4.4).

Падение пластичности стали наводороженной при одной и той же плотности тока увеличивается с уменьшением скорости деформации (рис. 4.5). В то же время удлинение отожженной стали, не подвергавшейся наводороживанию, не зависит от скорости деформации.

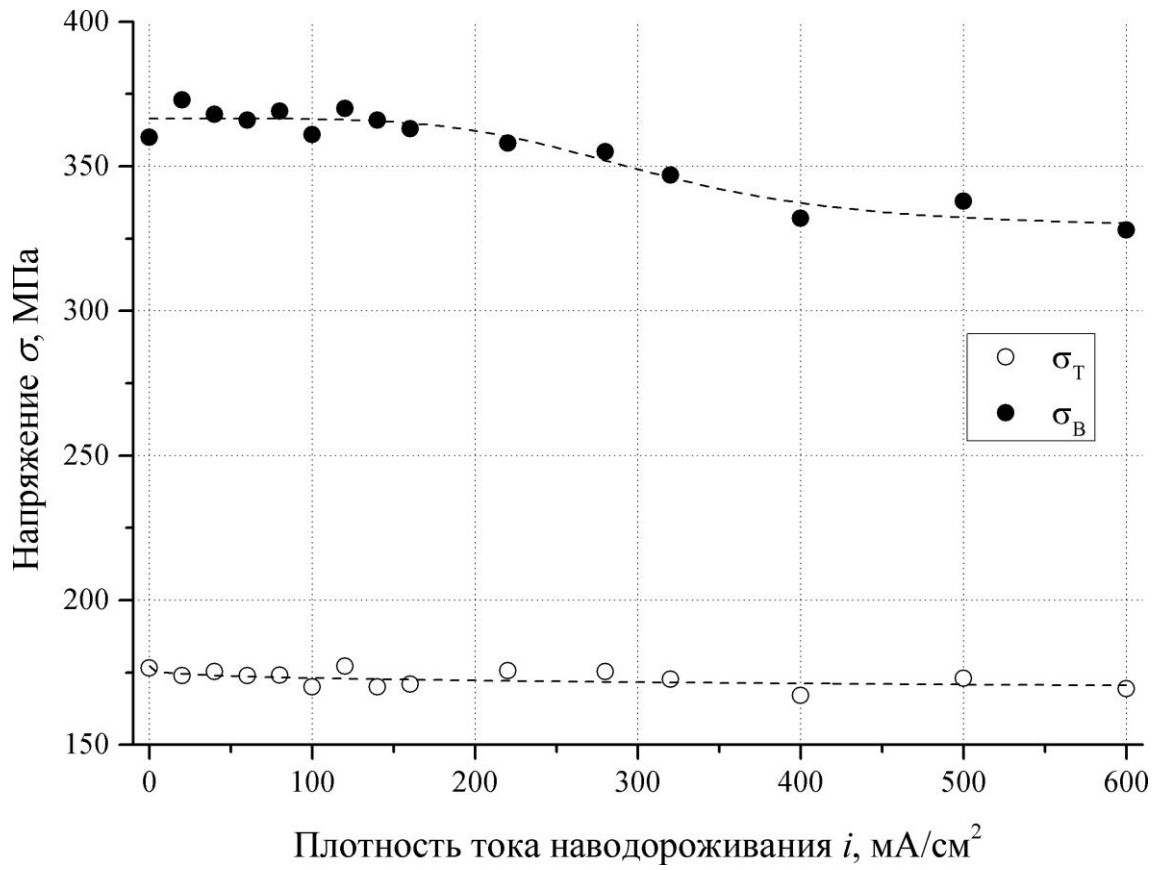


Рисунок 4.4 – Влияние плотности тока наводороживания на прочностные характеристики отожженной низкоуглеродистой стали

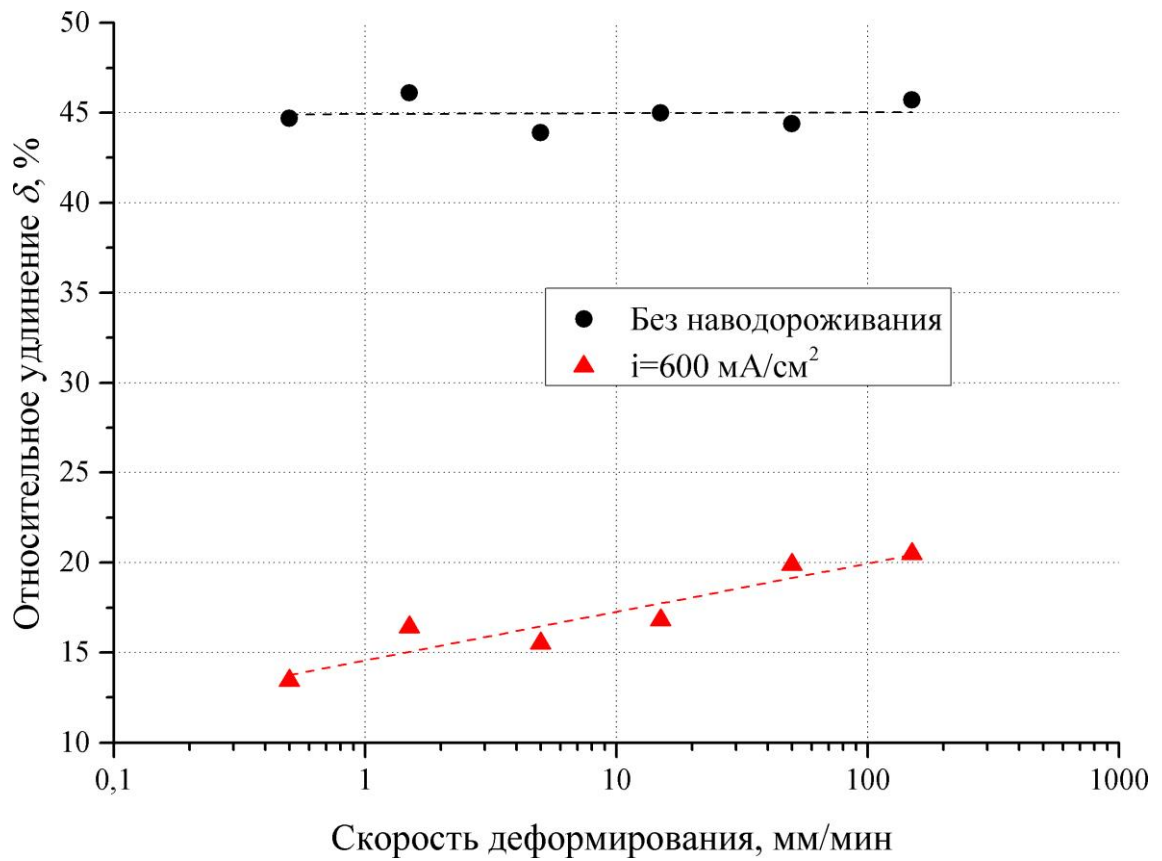


Рисунок 4.5 – Влияние скорости деформации на пластические свойства отожженной низкоуглеродистой стали до и после наводороживания

#### 4.2. Влияние наводороживания на излом стали

До наводороживания образцы имеют типичный вязкий излом (рис. 4.6), состоящий из большого количества ямок размером от 1 до 40 мкм (рис. 4.6а, б), образование которых происходит вокруг неметаллических включений или перлитных зерен (рис. 4.6в, г).

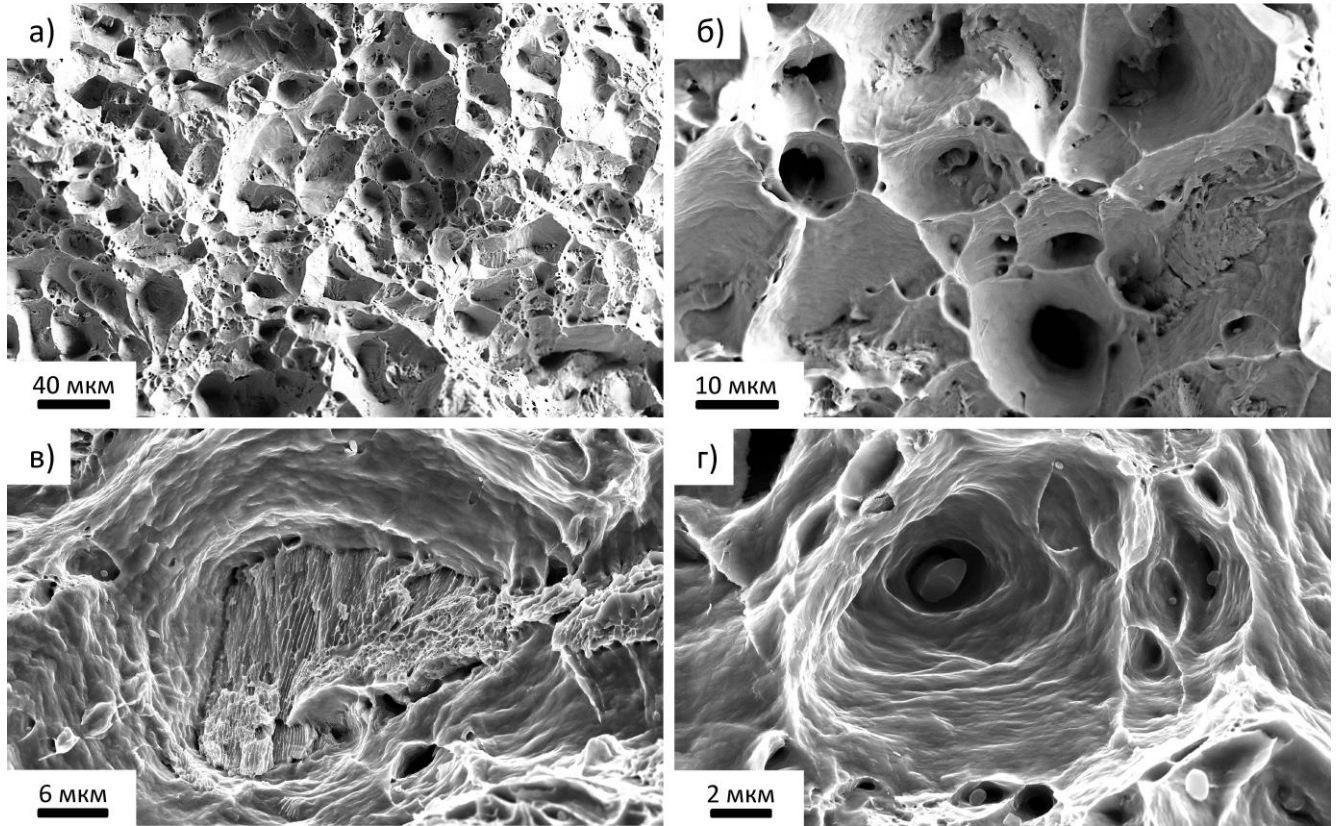


Рисунок 4.6 – Микрорельеф изломов образцов до наводороживания, состоящий из ямок различного размера – а, б), образующихся на перлитных зернах – в) и неметаллических включениях – г). СЭМ, детектор вторичных электронов

В результате наводороживания в изломах появляются характерные области квази-хрупкого разрушения эллипсоидной формы – т.н. дефекты типа «рыбий глаз» (рис. 4.7) [187,191,198–200]. Они могут: быть ограничены со всех сторон ямочным микрорельефом (рис. 4.7а), выходить на поверхность образца или же объединяться друг с другом, создавая обширные участки хрупкого разрушения в изломе (рис. 4.7б). Часто дефекты расположены на разных уровнях по высоте вдоль оси растяжения, тогда их объединение происходит путем образования вязкой ступени (рис. 4.7в). Как правило, в центре «рыбьего глаза» находится неметаллическое включение (рис. 4.7в) или вторичная трещина (рис. 4.7г), которые, по всей видимости, являются очагом разрушения. В радиальном от них направлении расходятся специфические транскристаллитные фасетки со сложным речным узором, напоминающие фасетки скола или КС. Подробно особенности морфологии и механизма образования данных фасеток будут рассмотрены в главе 5. На трехмерных изображениях, полученных методом КЛСМ, видно, что



в одних случаях «рыбьи глаза» имеют форму чаши с хрупким плоским дном, плавно переходящим в вязкие стенки (рис. 4.7д), тогда как в других их поверхность может иметь сложную конфигурацию, например, в виде винтовой лестницы (рис. 4.7е).

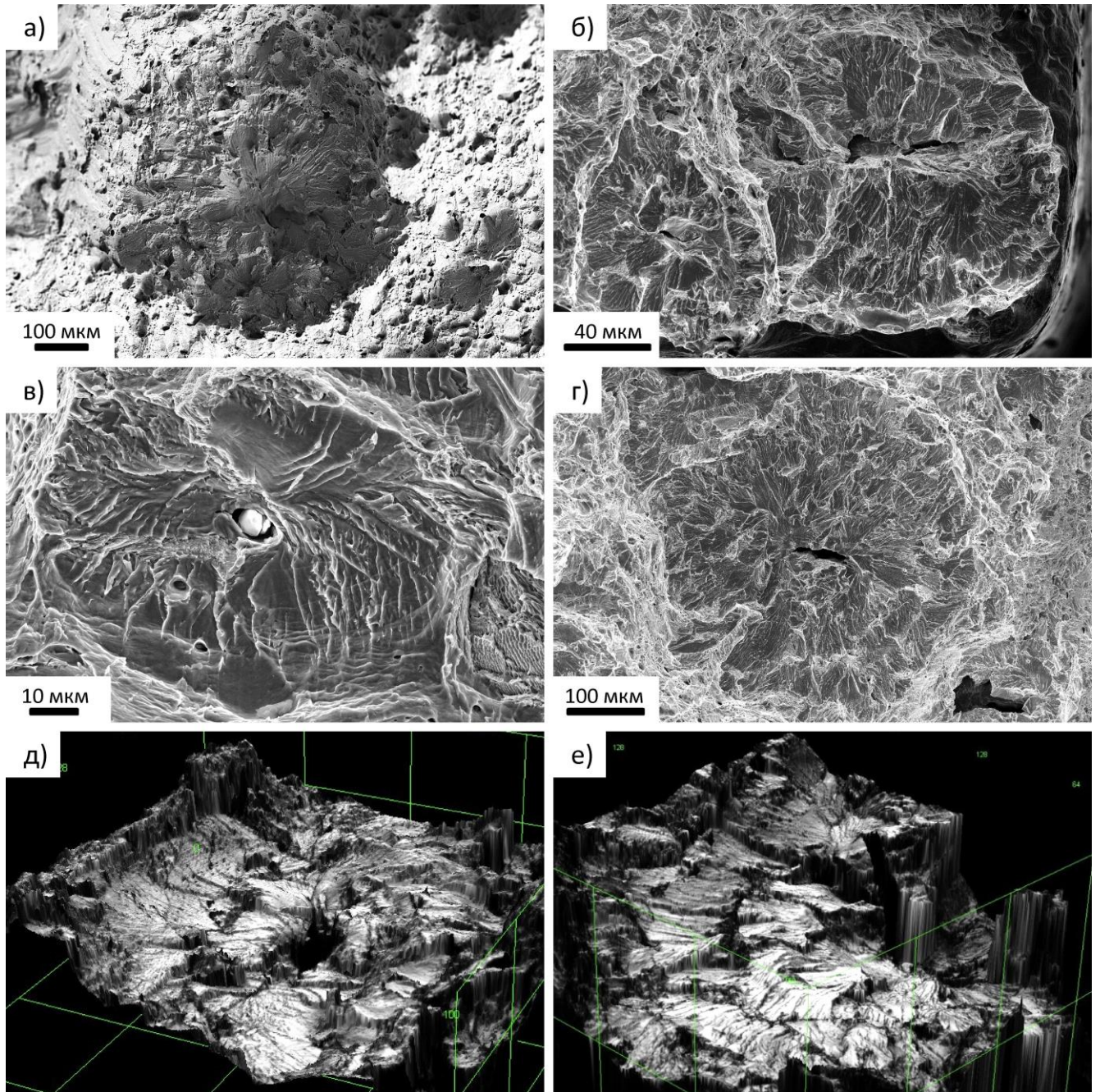


Рисунок 4.7 – Дефекты типа «рыбий глаз», в центре – а) и на периферии – б) излома, с неметаллическим включением – в) и вторичной трещиной – г) в центре, с чашеобразной – д) и закрученной по винту – е) поверхностью, (а-г – СЭМ, детектор вторичных электронов; д и е) – КЛСМ)

Дефекты «рыбий глаз» хорошо контрастируют с остальной частью излома при съемке в режиме обратно-отраженных электронов, проявляясь в виде светлых пятен на темном фоне вязкого разрушения (рис. 4.8). В изломах образцов, наводороженных при относительно низких  $i$  (20-80  $\text{mA}/\text{cm}^2$ ) таких пятен немного, они имеют сравнительно небольшой диаметр и

располагаются преимущественно в центральной части излома. В то же время при больших  $i$  практически вся поверхность разрушения покрыта дефектами, множество из которых находятся в периферийной зоне излома.

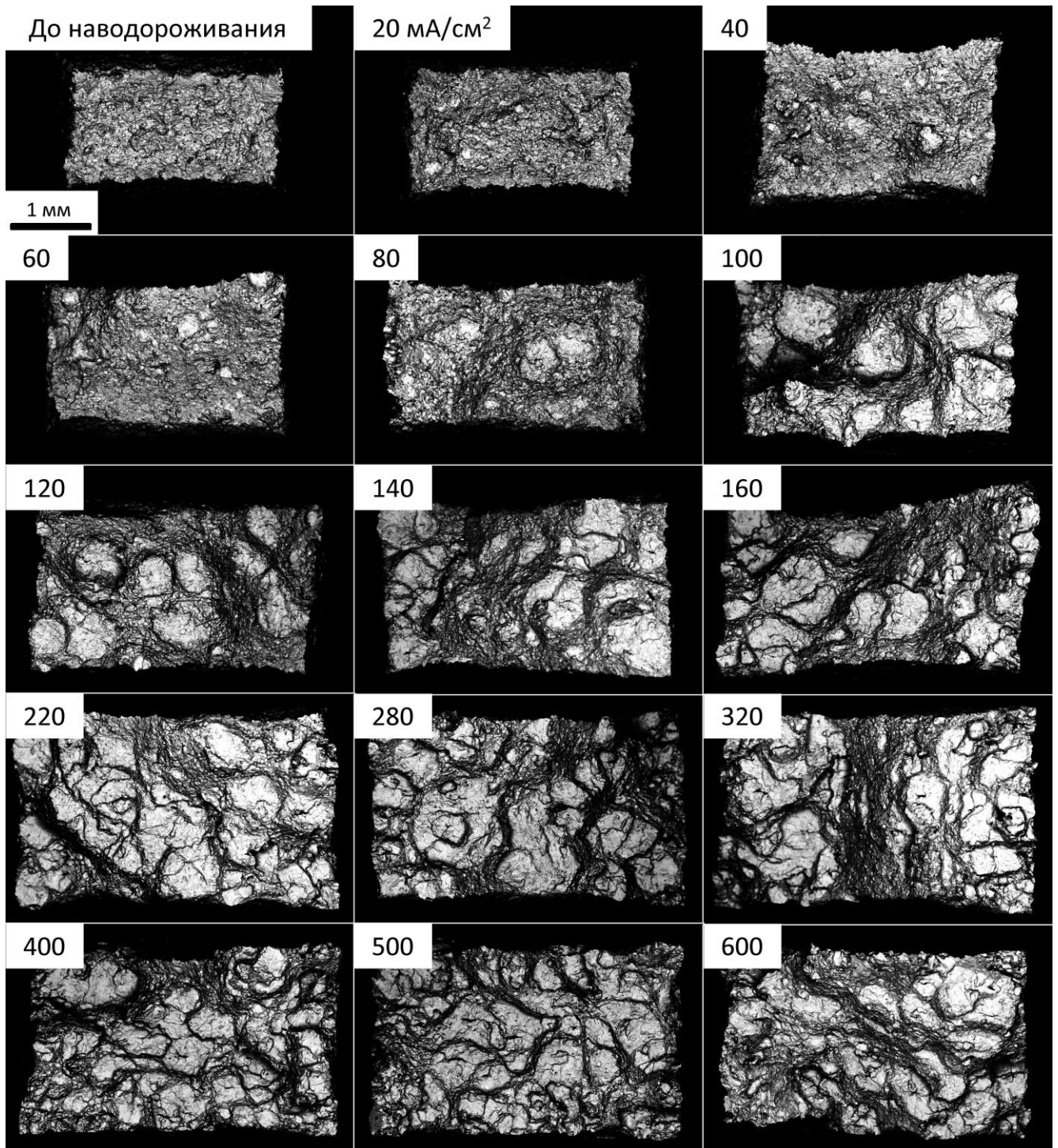


Рисунок 4.8 – Изломы образцов, наводороженных при различных плотностях тока  $i$ . Величина  $i$  в  $\text{mA}/\text{cm}^2$  указана в левом верхнем углу каждого снимка. «0» соответствует образцу, не подвергнутому наводороживанию. Увеличение 30х, детектор обратно-отраженных электронов

На рис. 4.8 хорошо видно, что с увеличением плотности тока наводороживания растет количество и размер «рыбьих глаз». Так, при  $20 \text{ мА/см}^2$  диаметр данных дефектов не превышает  $200 \text{ мкм}$ , а при высоких  $i$  он может достигать  $1 \text{ мм}$ . Помимо этого, увеличивается площадь излома  $S$ , что свидетельствует об уменьшении относительного поперечного сужения образцов  $\psi$ . Измерив площадь изломов, а также площадь и количество «рыбьих глаз», соответственно  $S_F$  и  $N_F$ , вычисляли  $\psi'$  (штрих в данном случае указывает на то, что сужение определялось нестандартным методом по изменению площади излома) и долю площади поверхности излома занятую дефектами «рыбий глаз»  $A_F = 100\% \cdot S/S_F$ . Используя данные газового анализа, описанные в главе 3, была установлена зависимость данных параметров от концентрации диффузионно-подвижного водорода. Из графика на рис. 4.9 следует, что уже при небольших концентрациях водорода ( $<10 \text{ ppm}$ ), количество и площадь дефектов резко возрастает, а поперечное сужение образцов падает. При дальнейшем увеличении  $C_H^{\text{Диф}}$  данные характеристики постепенно выходят на насыщение. Фактически, с ростом концентрации водорода сужение изменяется аналогично протяженности участка локализованной деформации  $\varepsilon_1$  (рис. 4.3). В то же время,  $\psi'$  и  $\varepsilon_1$  уменьшаются строго пропорционально увеличению относительной площади дефектов «рыбий глаз»  $A_F$  (рис. 4.10).

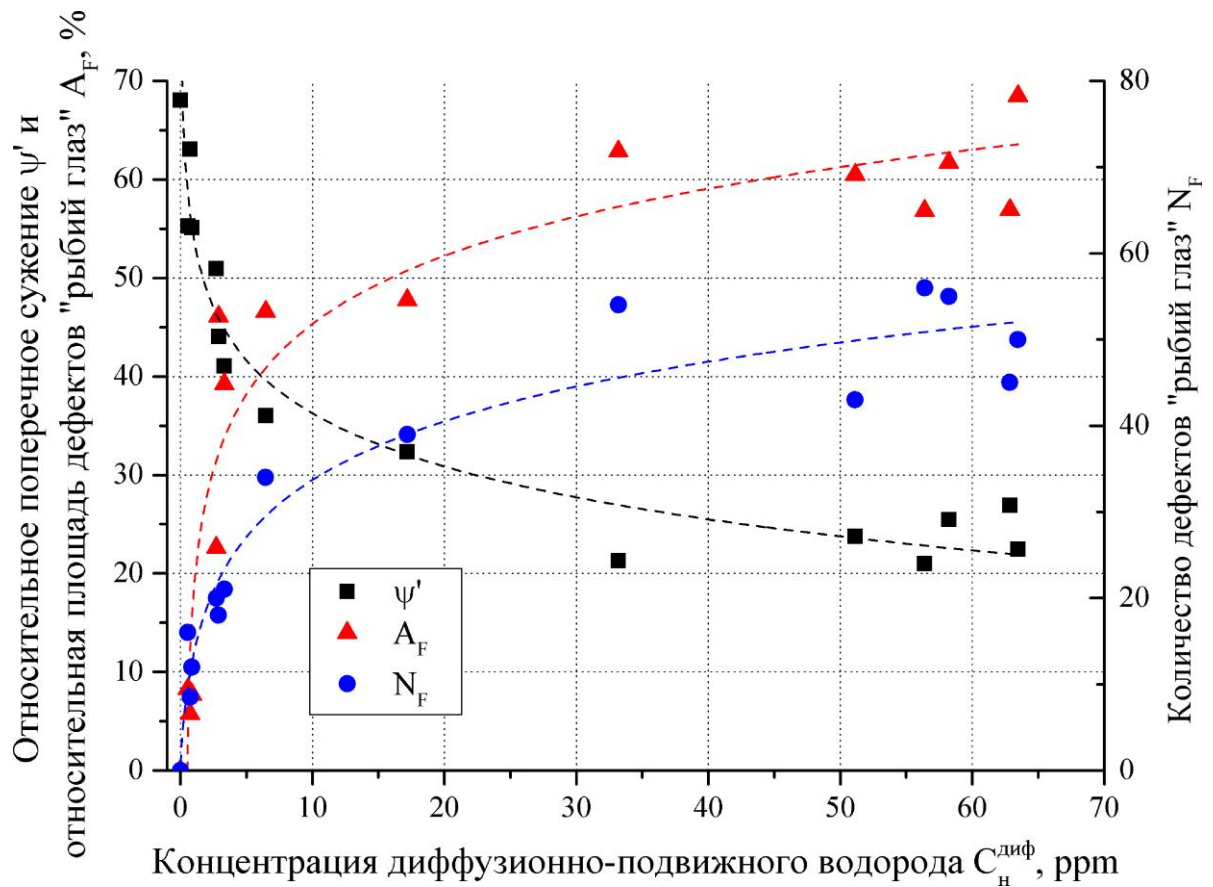


Рисунок 4.9 – Влияние концентрации диффузионно-подвижного водорода  $C_H^{\text{Диф}}$  на относительное поперечное сужение образцов  $\psi'$ , относительную площадь  $A_F$  и количество  $N_F$  дефектов «рыбий глаз»

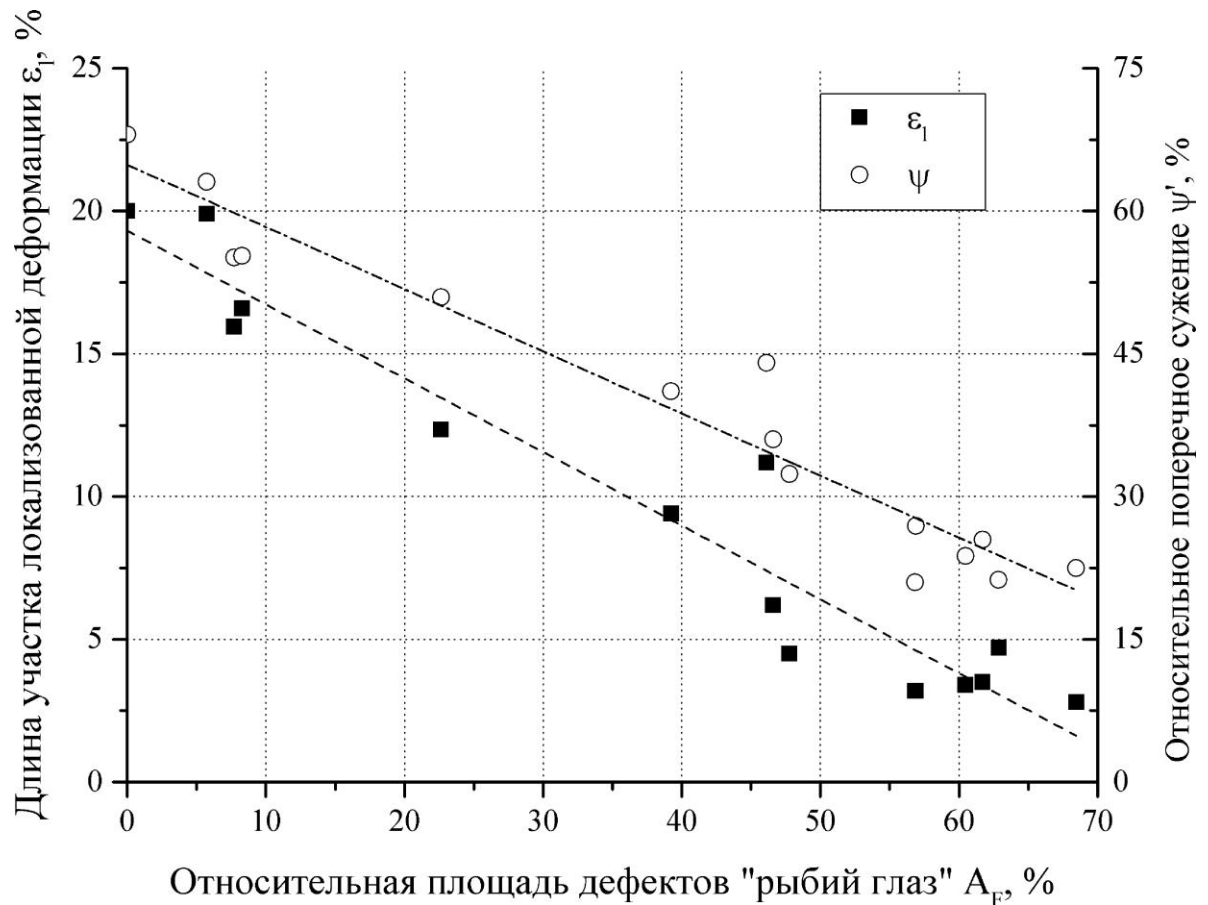


Рисунок 4.10 – Зависимость протяженности участка локализованной деформации  $\varepsilon_1$  и относительного поперечного сужения образцов  $\psi$  от относительной площади дефектов «рыбий глаз»  $A_F$

Скорость деформации оказывает незначительное влияние на поверхность разрушения образцов, независимо от того подвергались они наводороживанию или нет (рис. 4.11).

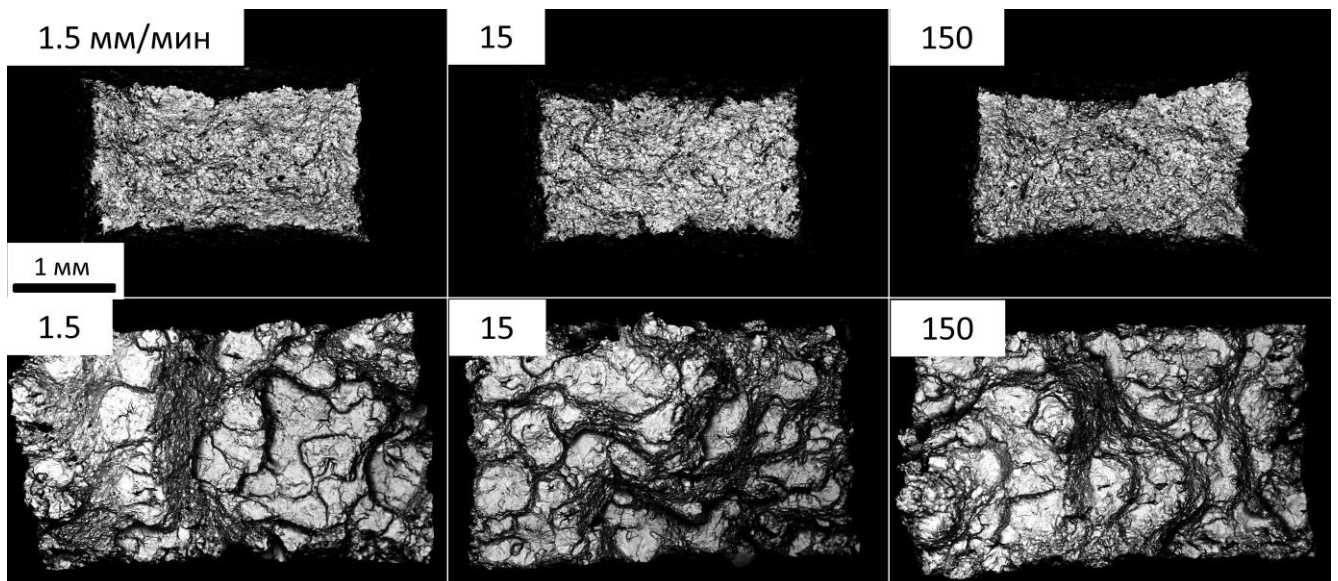


Рисунок 4.11 – Влияние скорости растяжения (указана в левом верхнем углу снимков в мм/мин) на поверхность разрушения образцов до (верхний ряд снимков) и после (нижний ряд снимков) наводороживания. СЭМ, детектор обратно-отраженных электронов

### 4.3. Влияние наводороживания на поведение акустической эмиссии в процессе растяжения стали

Результаты, изложенные в данном параграфе опубликованы в работах [191,198,200,201]. Поведение АЭ в процессе растяжения образцов, не подвергавшихся наводороживанию, является типичным для отожженной низкоуглеродистой стали (рис. 4.12). На начальном участке диаграммы растяжения в области квазиупругой деформации АЭ отсутствует. Затем уровень энергии АЭ начинает резко расти, достигая максимума в области предела текучести. На площадке текучести, наблюдается интенсивная квази-непрерывная АЭ, проявляясь в виде пика на диаграмме мгновенных значений энергии сигналов АЭ (рис. 4.12). Также присутствует множество отдельных мощных импульсов АЭ, энергия которых существенно превышает постоянный уровень квази-непрерывной АЭ на данном участке. После завершения площадки текучести уровень энергии АЭ скачкообразно падает и затем непрерывно и постепенно снижается на стадии деформационного упрочнения. Хотя и на этой стадии наблюдаются отдельные высокоэнергетичные импульсы АЭ, их энергия также постепенно снижается по мере приближения к точке шейкообразования. Минимальная энергия АЭ наблюдается на стадии локализованной деформации, а высокоэнергетичные импульсы на данном участке отсутствуют. Незадолго до и непосредственно в момент разрыва образца энергия АЭ резко возрастает.

Насыщение образцов водородом сложным образом влияет на поведение АЭ. Наводороживание при относительно невысоких плотностях тока ( $20-200 \text{ mA/cm}^2$ ) приводит к снижению энергии АЭ, а при более высоких  $i$ , наоборот, к достаточно сильному ее возрастанию (рис.4.12). Из графика на рис. 4.13 следует, что с увеличением  $C_H^{Диф}$  в стали до 4-5 ppm средняя интенсивность АЭ  $\bar{I}$  (суммарная энергия АЭ, накопленная от начала испытания до момента разрушения образца, и приведенная к полной деформации образца) снижается до минимума и далее в области  $C_H^{Диф}$  от 5 до  $\approx 20-30$  ppm остается примерно на одном и том же уровне. Затем при более высоких концентрациях водорода  $\bar{I}$  резко возрастает. Снижение  $\bar{I}$  при невысоких  $C_H^{Диф}$ , по-видимому, главным образом связано с уменьшением энергии АЭ в области площадки текучести. Так, согласно графику на рис. 4.14 средняя интенсивность АЭ на участке диаграммы растяжения от 0 до 2% деформации  $\bar{I}_{0-2}$ , а также высота (энергия) пика  $E_p$  в области площадки текучести снижаются практически до минимума при увеличении  $C_H^{Диф}$  до 10 ppm. Дальнейшее повышение концентрации водорода слабо сказывается на величине данных параметров. Хотя при высоких концентрациях водорода (50-60 ppm) растет разброс значений  $\bar{I}_{0-2}$ . Очевидно, уменьшение энергии АЭ на начальном участке диаграммы растяжения связано с сокращением площадки текучести. Это хорошо подтверждается графиком на рис. 4.15, из которого следует, что  $\bar{I}_{0-2}$  снижается пропорционально уменьшению  $\varepsilon_T$ .

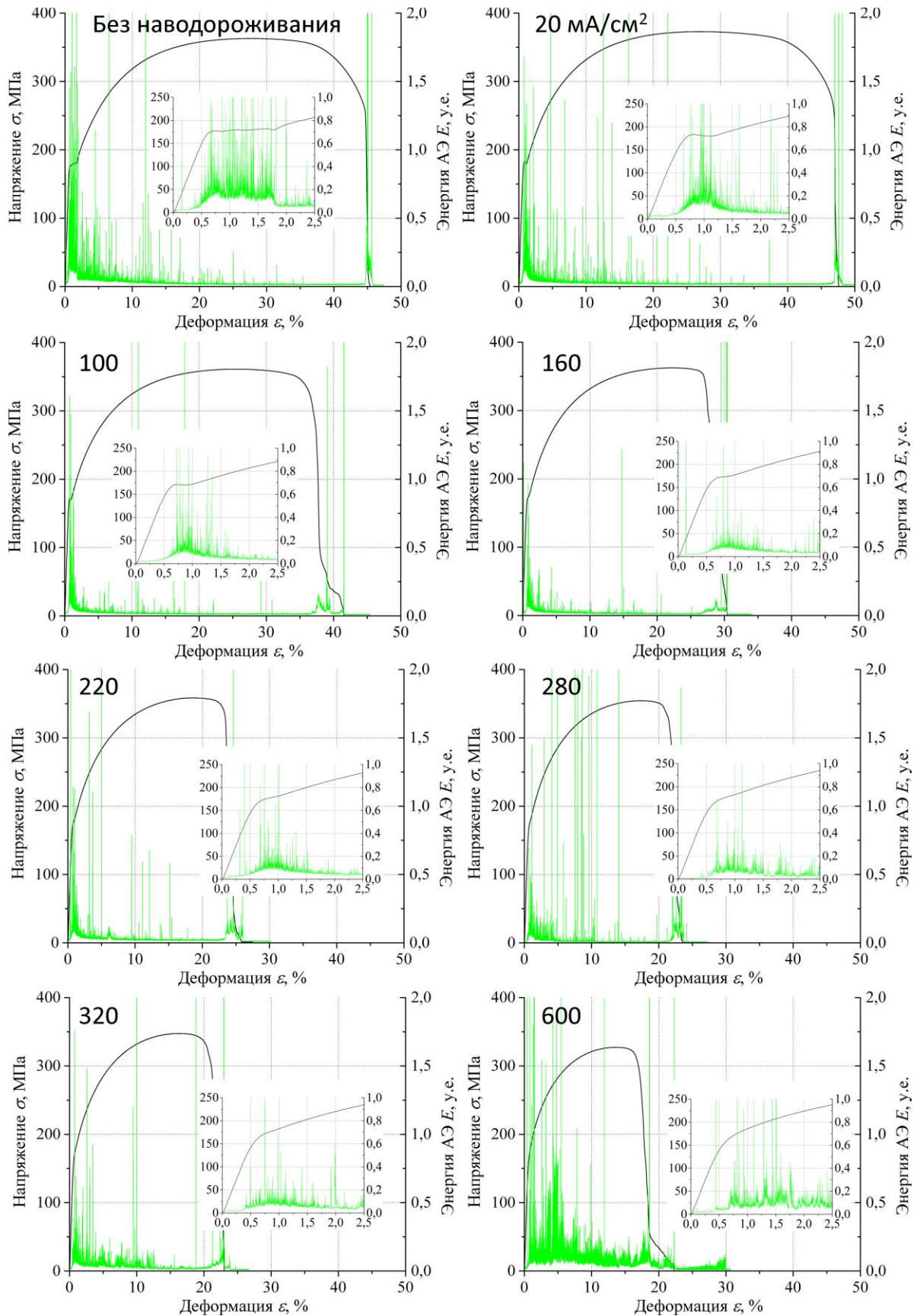


Рисунок 4.12 – Диаграммы растяжения отожженных образцов стали S235JR до и после наводороживания при различных плотностях тока (значения  $i$  в  $\text{mA}/\text{cm}^2$  приведены на графиках), совмещенные с диаграммами изменения мгновенных значений энергии сигналов АЭ. На врезках представлены участки диаграмм от 0 до 2% деформации

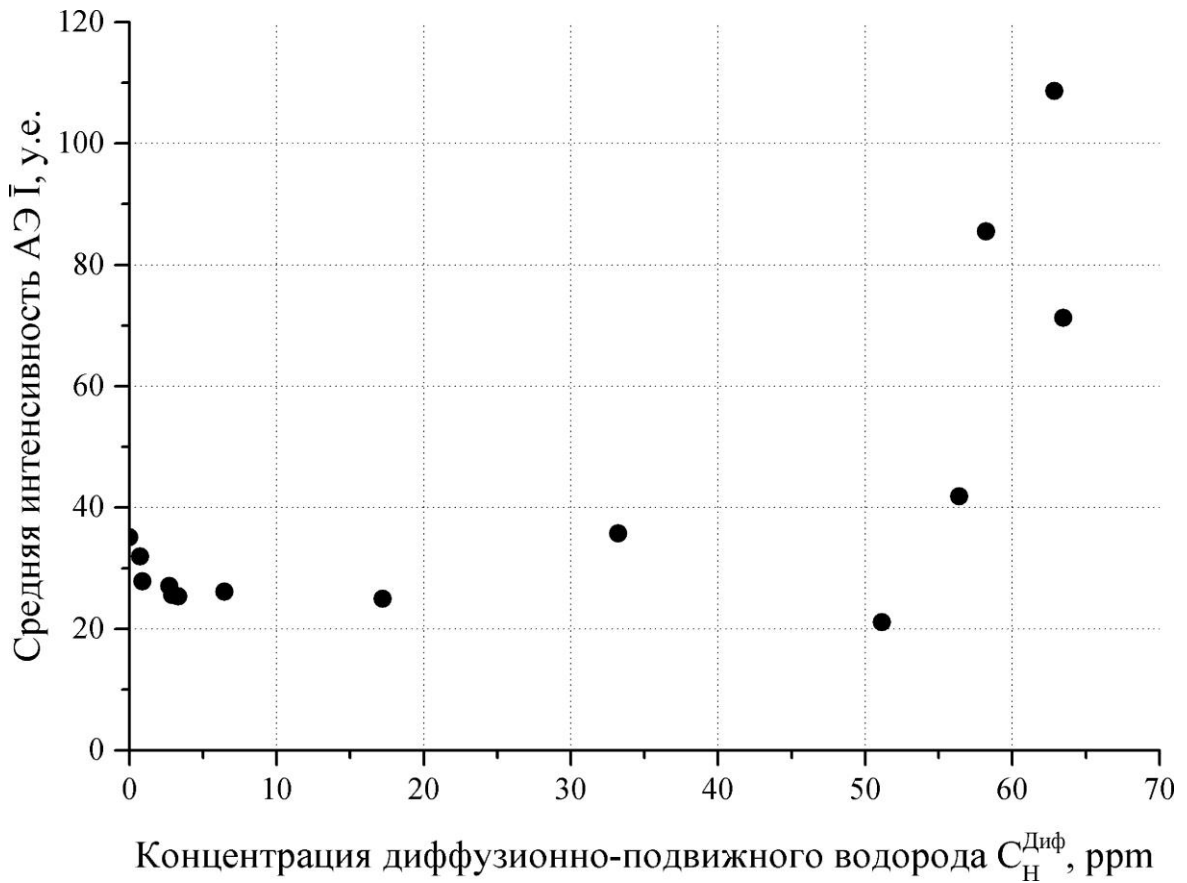


Рисунок 4.13 – Влияние концентрации диффузионно-подвижного водорода на среднюю интенсивность АЭ  $\bar{I}$  в процессе испытаний на растяжение

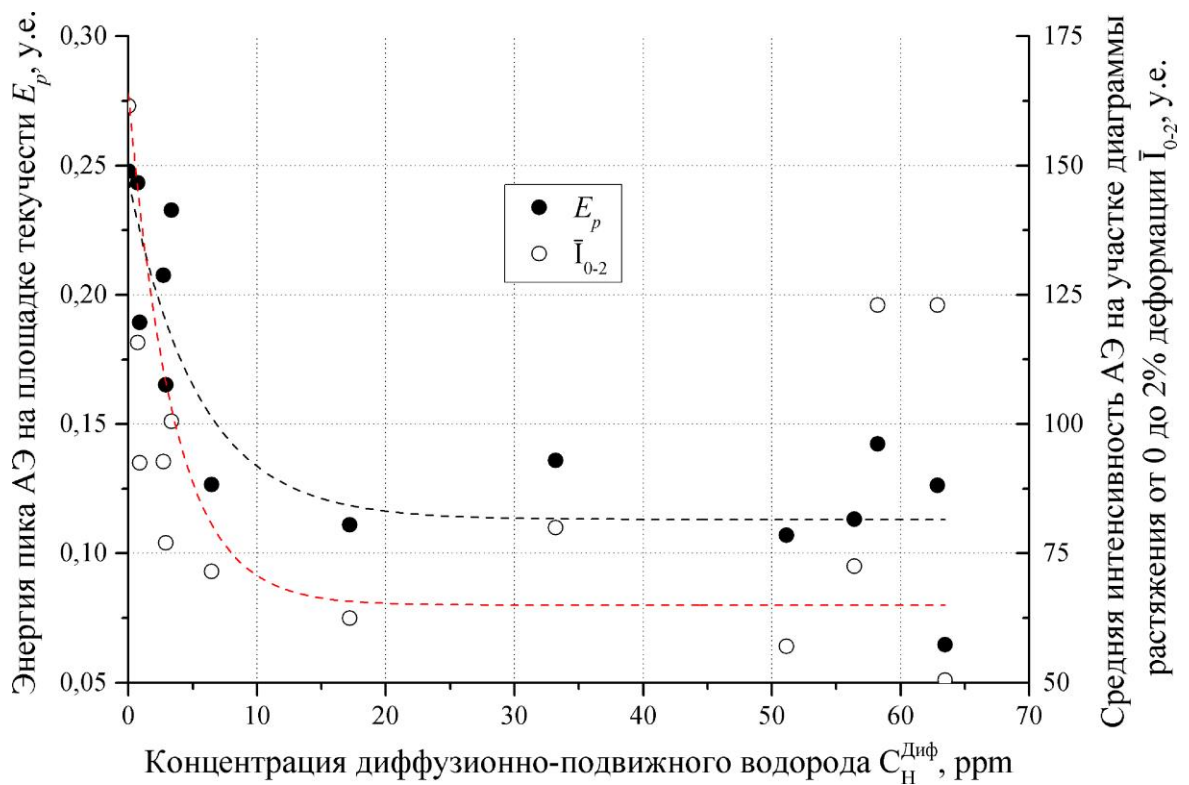


Рисунок 4.14 – Влияние концентрации диффузионно-подвижного водорода на высоту пика энергии  $E_p$  и среднюю интенсивность АЭ в области диаграммы растяжения от 0 до 2% деформации  $\bar{I}_{0.2}$

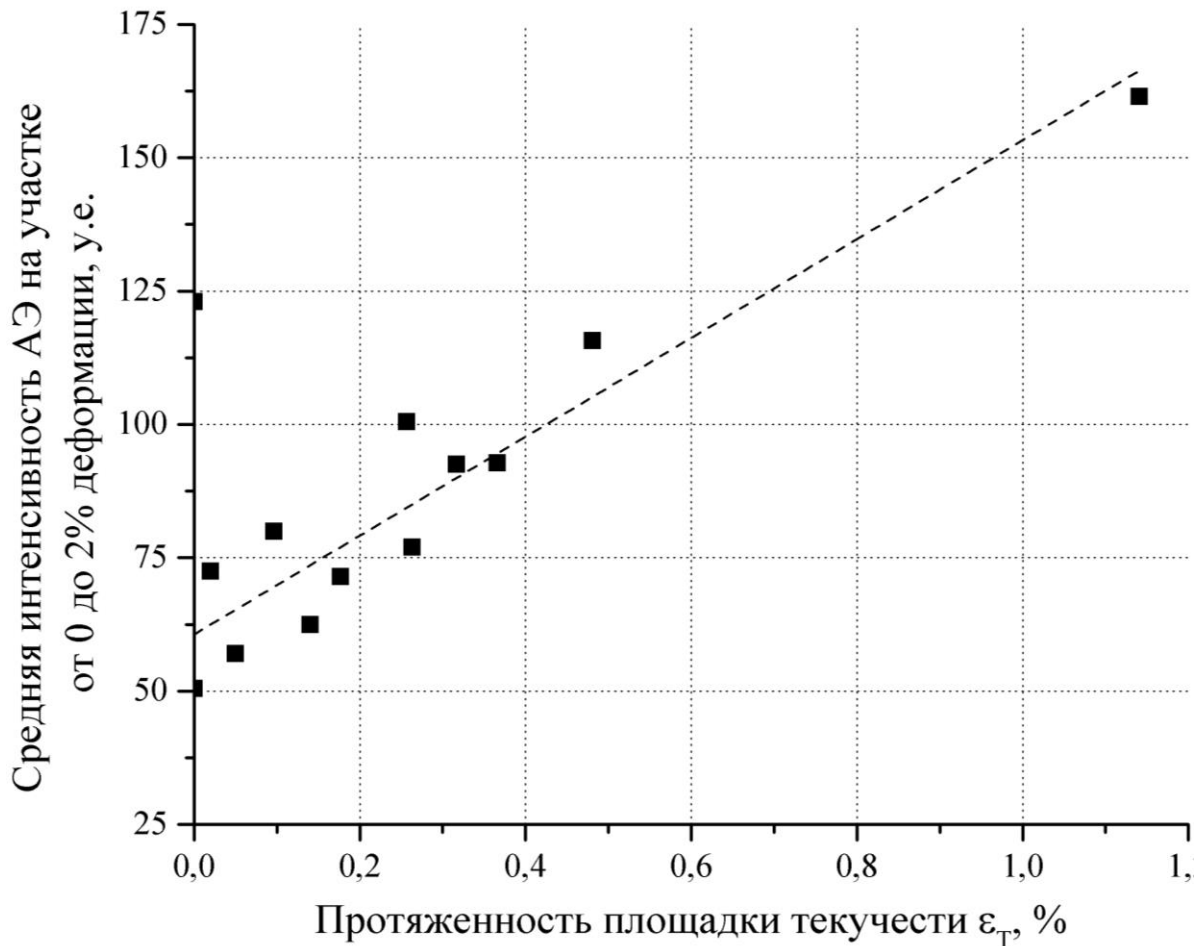


Рисунок 4.15 – Зависимость средней интенсивности АЭ в области диаграммы растяжения от 0 до 2% деформации  $\bar{I}_{0.2}$  от протяженности площадки текучести  $\varepsilon_T$

Причины увеличения интенсивности АЭ при высоких плотностях тока наводороживания и концентрациях водорода будут обсуждаться в параграфе 4.6. Здесь же следует отметить, что в случае сильного наводороживания повышенная интенсивность АЭ наблюдалась уже до начала испытания, т.е., когда датчик АЭ был установлен на образце, закрепленном без нагрузки в неподвижных захватах разрывной машины. В таких случаях интенсивная АЭ продолжалась и после окончания испытания, т.е. после разрыва образца. Это хорошо видно на рис. 4.12, например, на диаграмме, соответствующей образцу, наводороженному при  $600 \text{ мА/см}^2$ .

#### 4.4. Влияние дегазации на механические свойства, излом и АЭ наводороженной стали

Согласно представленным выше результатам, наводороживание приводит к сокращению площадки текучести, участков деформационного упрочнения и локализованной деформации, появлению в изломе дефектов «рыбий глаз», а также к снижению и повышению интенсивности АЭ, соответственно, при относительно низких и высоких концентрациях водорода. Для того чтобы выяснить, какие из этих эффектов обусловлены необратимыми повреждениями,



появляющимися в стали во время наводороживания, а какие из них можно отнести к последствиям обратимого типа, т.е. возникающим в стали под действием диффузионно-подвижного водорода непосредственно в процессе ее деформации, были проведены, описанные далее эксперименты. Сразу после наводороживания, образцы помещали в газоанализатор и производили их дегазацию путем нагрева до 200 °С с постоянной скоростью 17 °С/мин, и последующей выдержки при данной температуре в течение 15 минут. Как было показано в главах 2 и 3, при таком режиме экстракции из стали полностью удаляется диффузионно-подвижный водород. Далее производили испытание этих образцов на одноосное растяжение по стандартной методике.

В ходе таких испытаний было установлено, что предварительная дегазация приводит к полному восстановлению участков деформационного упрочнения и локализованной деформации на диаграммах растяжения образцов, наводороженных при 40 и 160 мА/см<sup>2</sup> (см. рис. 4.16 и таблицу 4.1). Полное относительное удлинение и поперечное сужение данных образцов соответствует удлинению и сужению образцов, не подвергавшихся наводороживанию. Небольшая потеря удлинения и поперечного сужения наблюдается только у образца, наводороженного при очень высокой плотности тока (400 мА/см<sup>2</sup>). Площадка текучести всех образцов восстанавливается лишь частично, причем, чем сильнее было наводороживание, тем меньше  $\varepsilon_T$  после дегазации.

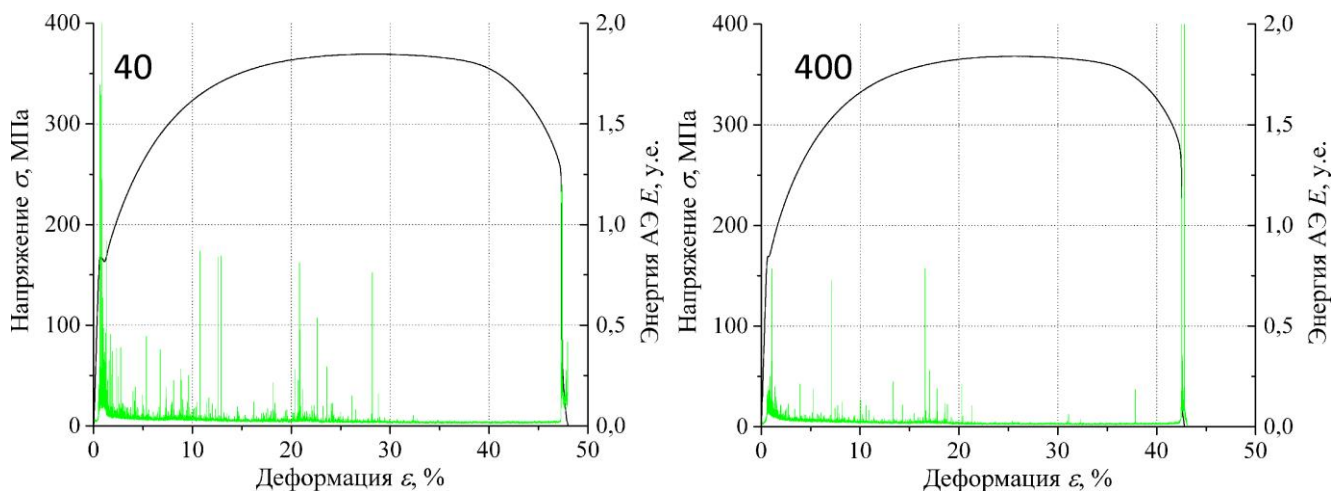


Рисунок 4.16 – Влияние предварительной дегазации образцов, наводороженных при различных плотностях тока (значения  $i$  в мА/см<sup>2</sup> приведены на графиках) на диаграммы их растяжения, совмещенные с диаграммами изменения мгновенных значений энергии сигналов АЭ

АЭ

Независимо от того приводило первоначально наводороживание к увеличению средней интенсивности АЭ или к ее уменьшению, после дегазации  $\bar{I}$  и  $\bar{I}_{0.2}$  всегда оказываются ниже, чем в случае испытания образца, не подвергавшегося наводороживанию (см. рис. 4.16 и таблицу 4.1). Снижение  $\bar{I}$  и  $\bar{I}_{0.2}$  усиливается с увеличением плотности тока наводороживания. Кроме

того, после дегазации сильно наводороженного образца (например при плотности тока 400 мА/см<sup>2</sup>), исчезает АЭ до и после начала испытания, которая наблюдается, если дегазацию не производить.

Вся поверхность разрушения дегазированных образцов имеет вязкий ямочный характер, а дефекты «рыбий глаз» полностью отсутствуют (рис. 4.17). Тем не менее, в изломе наблюдаются глубокие вязкие вторичные трещины и поры.

Таблица 4.1 – Влияние предварительной дегазации на параметры диаграммы растяжения, излома и АЭ наводороженных образцов

$i$ , мА/см <sup>2</sup>	Дегазация	$\varepsilon_T$ , %	$\varepsilon_{cw}$ , %	$\varepsilon_l$ , %	$\delta$ , %	$\psi$ , %	$\bar{I}$ , у.е.	$\bar{I}_{0-2}$ , у.е.	$A_F$ , %
0	-	1,2	25,9	20,0	47,1	68,0	35,1	161,5	0
40	-	0,3	25,6	16,0	41,9	55,1	27,8	87,9	7,7
	+	0,7	26,4	20,1	47,2	68,3	32,9	89,9	0
160	-	0,1	21,2	14,5	25,8	32,4	24,9	62,5	47,8
	+	0,4	26,0	21,2	47,6	68,4	29,7	75,6	0
400	-	0	13,8	3,5	17,3	25,5	85,5	123	61,7
	+	0,3	24,6	17,0	41,6	54,7	25,1	59,0	0

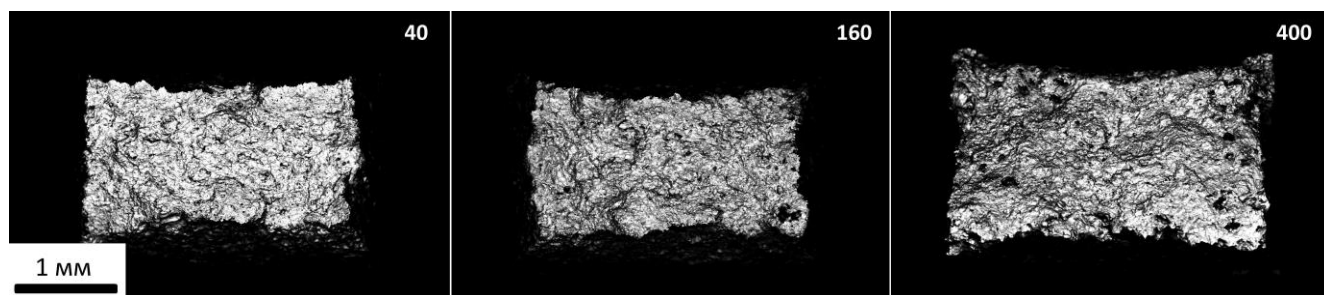


Рисунок 4.17 – Влияние предварительной дегазации образцов, наводороженных при различных плотностях тока (значения  $i$  в мА/см<sup>2</sup> приведены на снимках) на их изломы

#### 4.5. Эволюция дефектов «рыбий глаз» в процессе испытания на растяжение

Как было показано в предыдущем параграфе, образование дефектов «рыбий глаз» в стали происходит только в том случае, если в ней есть диффузионно-подвижный водород. Следовательно, даже если развитие трещины уже началось, то его можно остановить, удалив водород из образца. Следуя данной логике, была построена методика исследования эволюции

дефектов «рыбий глаз» в процессе деформации наводороженной стали [199]. Несколько образцов наводороживали при одинаковой плотности тока  $600 \text{ mA/cm}^2$ . Затем производили их растяжение до разных заданных (деформаций) на диаграмме растяжения. После чего каждый образец разгружали, помещали в газоанализатор и производили дегазацию по режиму, приведенному в предыдущей главе. Далее образцы вновь испытывали по схеме одноосного растяжения. После разрушения образца проводили фрактографическое исследование. При такой методике в изломе можно было наблюдать дефекты «рыбий глаз», развитие которых остановилось на той стадии деформации образца, при которой из него был удален водород (рис. 4.18). Используя полученные данные, было исследовано изменение суммарной площади дефектов «рыбий глаз» в процессе растяжения образца (рис. 4.19).

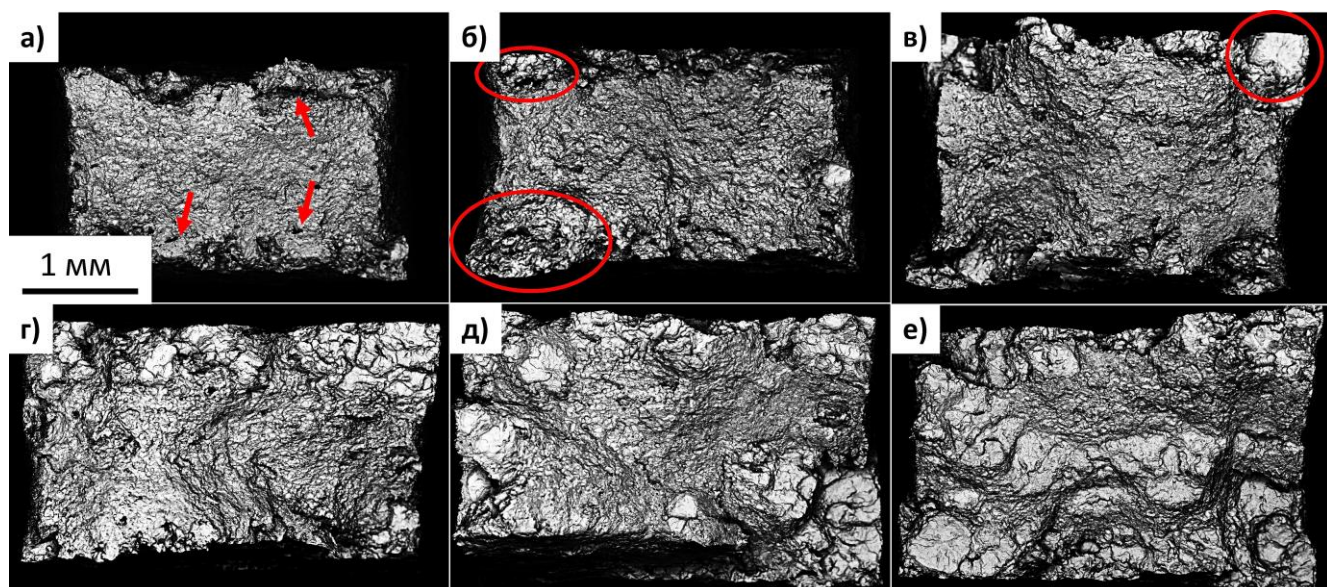


Рисунок 4.18 – Изломы образцов, наводороженных при  $i=600 \text{ mA/cm}^2$ , растянутых до заданной деформации: а) – 0, б) – 1,2, в) – 5, г) – 13, д) – 15 и е) – 20%, после чего разгруженных, дегазированных и испытанных до разрушения

В результате проведенного исследования было установлено, что, по крайней мере, до начала стадии деформационного упрочнения дефекты «рыбий глаз» в наводороженной стали не образуются. Об этом свидетельствует тот факт, что после удаления водорода из образца растянутого до 1,2% деформации, при повторном испытании в его изломе присутствуют только вязкие вторичные трещины (рис. 4.18б и 4.20а), а дефектов «рыбий глаз» нет (рис. 4.18а). При 5% деформации по краям излома наблюдаются участки, зарождающихся дефектов «рыбий глаз» (обведены на рис. 4.18б и приведены при большем увеличении на рис. 4.20б, в). Они состоят из множества отдельных фасеток, вторичных трещин и ямок вязкого разрушения. По-видимому, формирование «рыбьих глаз» начинается вблизи трещин и блистеров, образованных во время наводороживания. В процессе дальнейшей деформации до 10% в изломе появляются, уже полностью сформировавшиеся дефекты «рыбий глаз» (обведен на рис. 4.18в и приведен

при большем увеличении на рис. 4.20г). На стадии локализованной деформации трещины начинают расти существенно быстрее (рис. 4.19). Интересно, что практически до самого разрушения «рыбьи глаза» наблюдаются, в основном, в периферийной части излома, тогда как сердцевина образца остается вязкой. По всей видимости, дефекты в центральной части излома появляются только на финальной стадии разрушения.

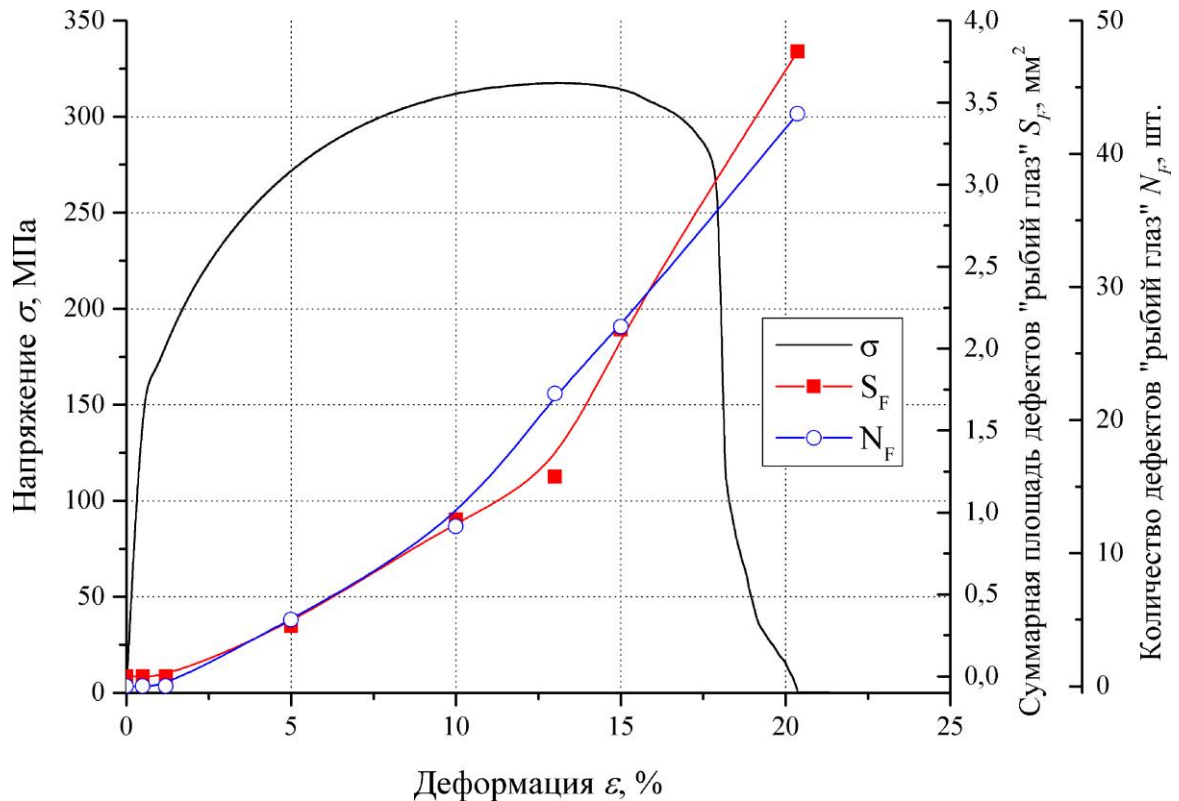


Рисунок 4.19 – Изменение площади и количества дефектов «рыбий глаз» в сечении образца, наводороженного при  $i=600 \text{ мА/см}^2$ , в процессе его растяжения

#### 4.6. Природа акустической эмиссии, кинетика и механизм разрушения низкоуглеродистой стали, охрупченной водородом

Проведенные исследования показали, что электролитическое насыщение водородом отожженной низкоуглеродистой стали приводит к развитию в ней обратной ВХ. В данном случае она выражается в снижении пластичности стали и появлении в ее изломе участков квази-хрупкого разрушения типа «рыбий глаз». На обратимость ВХ указывает, во-первых, восстановление пластичности и вязкого рельефа излома наводороженной стали после ее дегазации (см. параграф 4.4), во-вторых, усиление эффекта охрупчивания с уменьшением скорости деформации (рис. 4.5). Из полученных в параграфе 4.4 данных, очевидно, следует, что образование и рост дефектов «рыбий глаз» происходит непосредственно во время испытания на растяжение под действием диффузионно-подвижного водорода. Показано также, что образование данных дефектов начинается только после начала стадии деформационного

упрочнения в стали. Данный результат свидетельствует о существенной роли пластической деформации в механизме роста трещин, которые в конечном итоге формируют дефекты «рыбий глаз». Что хорошо согласуется с представлениями других исследователей [115,117,118].

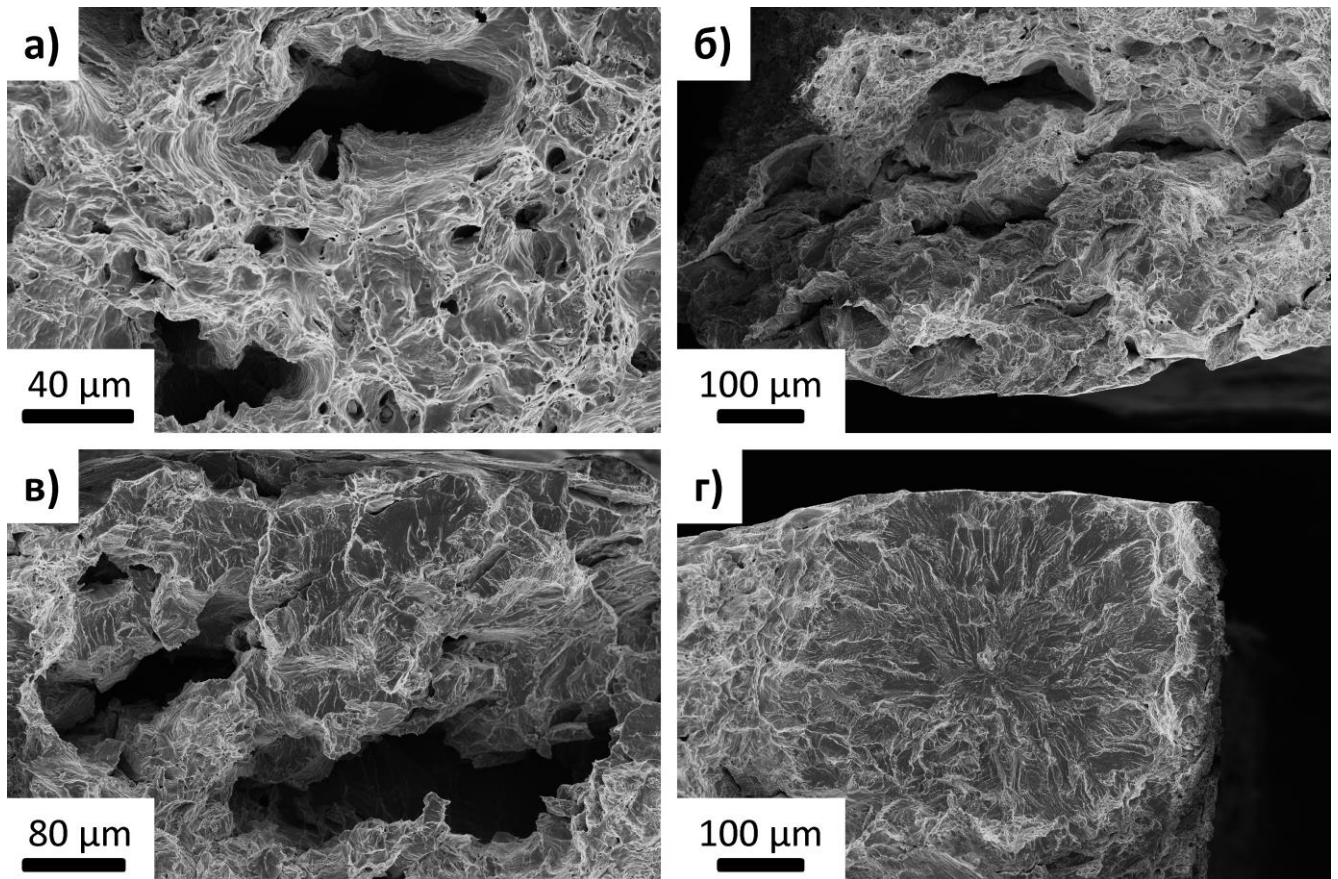


Рисунок 4.20 – Эволюция дефектов «рыбий глаз» в процессе растяжения наводороженной отожженной низкоуглеродистой стали: а) – вязкие трещины при  $\varepsilon=1,2\%$ , б, в) – зарождающиеся дефекты «рыбий глаз» при  $\varepsilon=5\%$ , г) – сформированный дефект «рыбий глаз» при  $\varepsilon=10\%$

Зарождение данных трещин, почти всегда, происходит на неметаллических включениях и других достаточно крупных дефектах, поскольку они служат концентраторами напряжений и вблизи них пластическая деформация начинается раньше, чем в остальном сечении образца. Наиболее благоприятным условием для зарождения трещины, приводящей к формированию дефекта «рыбий глаз», по-видимому, является наличие в стали водородно-индуцированных блистеров и трещин, т.к. они в одно и то же время играют роль концентраторов напряжений и диффузионно-подвижного водорода. Поэтому, если в наводороженном образце есть такие дефекты, то первые «рыбьи глаза» начинают образовываться именно вблизи них. Поскольку блистеринг происходит в основном возле поверхности образца, то и «рыбьи глаза» первоначально появляются в периферийной части излома (рис. 4.18). При невысоких плотностях тока наводороживания ( $20-100 \text{ mA/cm}^2$ ) блистеров в стали практически нет, поэтому

«рыбьи глаза» на периферии излома практически отсутствуют (рис. 4.8). Если же до испытания водород удалить из стали, то сами по себе блистеры практически не оказывают влияния на пластичность стали. Как было показано в параграфе 4.4, после дегазации образца, наводороженного даже при очень высокой плотности тока, потеря его относительного удлинения не превышает 5%, в то время как в наводороженном состоянии она составляет около 30%. При этом водородно-индуцированные трещины в дегазированном образце в ходе деформации приобретают округлую форму и после разрушения имеют вязкие края (рис. 4.17).

На стадии деформационного упрочнения трещины «рыбий глаз» растут одновременно с деформацией всего сечения образца. Однако в какой-то момент их суммарная площадь в некотором локальном объеме образца достигает критического значения, и деформация сосредотачивается в одном месте, что приводит к образованию шейки. Чем больше в стали изначальное количество очагов зарождения «рыбьих глаз», например, блистеров или неметаллических включений, и чем выше в ней концентрация диффузионно-подвижного водорода, которая, впрочем, зависит, в том числе, от первого фактора, тем раньше наступает локализация деформации. На это указывает, экспериментально обнаруженная в настоящей работе, прямая отрицательная зависимость между протяженностью участка деформационного упрочнения  $\varepsilon_{св}$  и концентрацией диффузионно-подвижного водорода  $C_H^{Диф}$ .

После образования шейки в локальном объеме образца протекают два конкурирующих процесса: 1) рост трещин «рыбий глаз» и 2) пластическая деформация, сосредоточенная в достаточно узких прослойках неповрежденного металла между этими трещинами. В параграфе 4.5 было показано, что наиболее интенсивный рост «рыбьих глаз» происходит именно на этой стадии деформации. Это хорошо объясняет обнаруженную прямую зависимость между их относительной площадью в изломе  $A_F$  и протяженностью участка локализованной деформации  $\varepsilon_1$ . Однако, как показали эксперименты  $A_F$  и  $\varepsilon_1$  с увеличением концентрации водорода могут, соответственно, расти и сокращаться только до некоторого предела, и при дальнейшем увеличении  $C_H^{Диф}$  меняются мало. Причем предельные значения данных параметров достигаются уже при относительно низких концентрациях водорода (<10 ppm). Таким образом, финальное разрушение образца всегда происходит за счет пластического утонения и отрыва вязких прослоек, между дефектами «рыбий глаз».

Отдельного внимания заслуживает влияние водорода на площадку текучести. Как было показано, наводороживание приводит к сокращению ее протяженности, а при высоких  $C_H^{Диф}$  к полному исчезновению. После дегазации площадка текучести восстанавливается не полностью. Следовательно, по крайней мере, частично данный эффект является необратимым и не связан напрямую с взаимодействием диффузионно-подвижного водорода с дислокациями. Наличием в стали блистеров его тоже, по-видимому, объяснить нельзя. Поскольку после наводороживания

даже при низкой плотности тока ( $20 \text{ мА/см}^2$ ), при которой блистеров в стали практически нет,  $\varepsilon_T$  снижается в 2 раза. Интересно, что в литературе упоминаний о влиянии водорода на протяженность площадки текучести найти не удалось. Хотя подробно рассматривается его влияние на предел текучести железа и сталей [106]. Можно предположить, что данный эффект как-то связан с наклепом тонкого поверхностного слоя в результате наводороживания. В свою очередь, частичное восстановление площадки текучести при дегазации, вероятно, можно объяснить деформационным старением в ходе экстракционного отжига при  $200 \text{ }^\circ\text{C}$ . В любом случае, данные рассуждения носят лишь предположительный характер, а их проверка требует дополнительных исследований.

Как уже было отмечено, наводороживание сложным образом влияет на поведение АЭ, в зависимости от концентрации водорода, вызывая как уменьшение, так и увеличение интенсивности АЭ. Учитывая несимметричный U-образный вид графика изменения интенсивности АЭ на рис. 4.13, можно предположить, что он является следствием двух процессов, один из которых приводит к снижению  $\bar{I}$ , а другой, наоборот, к ее увеличению. Действительно, в параграфе 4.3-4.4 были получены убедительные доказательства того, что сокращение площадки текучести вследствие наводороживания, сопровождается снижением интенсивности АЭ на стадии текучести, которое сохраняется и после удаления водорода из стали. Хорошо известно, что АЭ в этой области диаграммы растяжения связана, главным образом, с процессом пластической деформации на площадке текучести, в частности, с образованием полос Чернова-Людерса [163,202]. Поэтому снижение интенсивности АЭ в интервале от 0 до 2% деформации при уменьшении продолжительности деформации Людерса вполне ожидаемо. До тех пор пока поведение АЭ в остальной части диаграммы не претерпевает изменений, снижение  $\bar{I}_{0.2}$  приводит к уменьшению и полной средней интенсивности АЭ  $\bar{I}$ . Однако при высоких плотностях тока наводороживания ( $220 \text{ мА/см}^2$  и выше) интенсивность АЭ возрастает на всех стадиях деформации, хотя ее максимум все равно наблюдается в области площадки текучести и деформационного упрочнения. Очевидно, данное возрастание  $\bar{I}$  не связано с процессом роста трещин «рыбий глаз», поскольку их количество и площадь при данных плотностях тока уже, фактически, достигают максимума и при дальнейшем увеличении  $i$  практически не меняются (рис. 4.8, 4.9). Отсутствие какой-либо корреляции между  $\bar{I}$  от  $A_F$ , хорошо видно на графике, представленном на рис. 4.21.

Можно также заметить, что практически на всех диаграммах, приведенных на рис. 4.12, минимальная интенсивность АЭ наблюдается вблизи точки шейкообразования и на участке локализованной деформации, т.е. в той области диаграммы растяжения, где, как было показано, происходит наиболее активный рост трещин «рыбий глаз». Кроме того, было отмечено, что в случаях сильного наводороживания повышенная интенсивность АЭ наблюдалась не только во

время испытания, но также до его начала и после его окончания. Данная активность АЭ однозначно не могла быть вызвана образованием трещин «рыбий глаз», которое происходит только во время пластической деформации стали. Таким образом, можно заключить, что процесс роста трещин «рыбий глаз» под действием диффузионно-подвижного водорода в отожженной низкоуглеродистой стали не вызывает излучения упругих волн в металле, амплитуда которых была бы достаточна для их регистрации, с помощью применяемой в данной работе АЭ-аппаратуры. Это означает также то, что количество энергии выделяемой при протекании данных процессов, ниже, чем при равномерной пластической деформации в данной стали. Иными словами, процесс роста трещин типа «рыбий глаз» под действием диффузионно-подвижного водорода в отожженной низкоуглеродистой стали не сопровождается одновременным выделением большого количества энергии и является достаточно слабым источником АЭ. Последнее заключение указывает на специфику механизма роста данных трещин в присутствии водорода. Например, вряд ли он может быть объяснен с позиции декогезионной теории ВХ, в которой предполагается, что рост трещин в присутствии водорода происходит по механизму хрупкого отрыва [6,110,113]. Хотя данная теория, вероятно, может быть применена к описанию ВХ высокопрочных сталей, разрушение которых в присутствии водорода, как правило, сопровождается образованием межзеренного излома или рельефа квази-скола, а также интенсивной АЭ [171,173–175]. Для случая же, рассмотренного в настоящем исследовании, очевидно, требуется другое объяснение. В последнее время в литературе активно обсуждаются механизмы ВХ, подразумевающие, что разрушение под действием водорода на микроуровне носит вязкий характер (см. параграф 1.2.4). Несмотря на то, что каждый из них имеет свои особенности, которые были подробно рассмотрены в главе 1, сторонники и авторы этих теорий считают, что рост трещин в насыщенных водородом сталях происходит за счет образования и слияния микро- и нанопор [110,113]. Согласно теории HELP данный процесс протекает вследствие того, что водород облегчает зарождение и увеличивает подвижность дислокаций в металлах [153], а в теории AIDE основная роль водорода заключается в облегчении ухода дислокаций с поверхности в вершине трещины [110]. Хорошо известно, что водород скапливается в местах максимальных трехосных напряжений, в частности, вблизи устья трещины. Поэтому согласно рассматриваемым теориям пластическая деформация в достаточно узкой зоне перед вершиной трещины, обогащенной водородом, протекает существенно легче, чем в остальном объеме образца. Поэтому, фактически, рост трещины происходит по механизму сильно локализованного вязкого течения металла. Если рост трещин «рыбий глаз» в стали реализуется по механизму, подобному, описанному выше, то данный процесс, действительно, вряд ли должен сопровождаться интенсивной АЭ. Во-первых, трещины растут достаточно медленно, т.е. не происходит образования большой площади новой



поверхности за короткий промежуток времени, как, например, в случае роста трещин скола. Во-вторых, рост трещин осуществляется за счет микропластической деформации внутри локальных объемов металла, вклад которой в общую АЭ на фоне общей равномерной пластической деформации образца, вероятно, оказывается малозаметным. Тем не менее, для подтверждения корректности данного объяснения, необходимо было провести детальное фрактографическое исследование наводороженных образцов. Результаты такого исследования приведены в следующей главе.

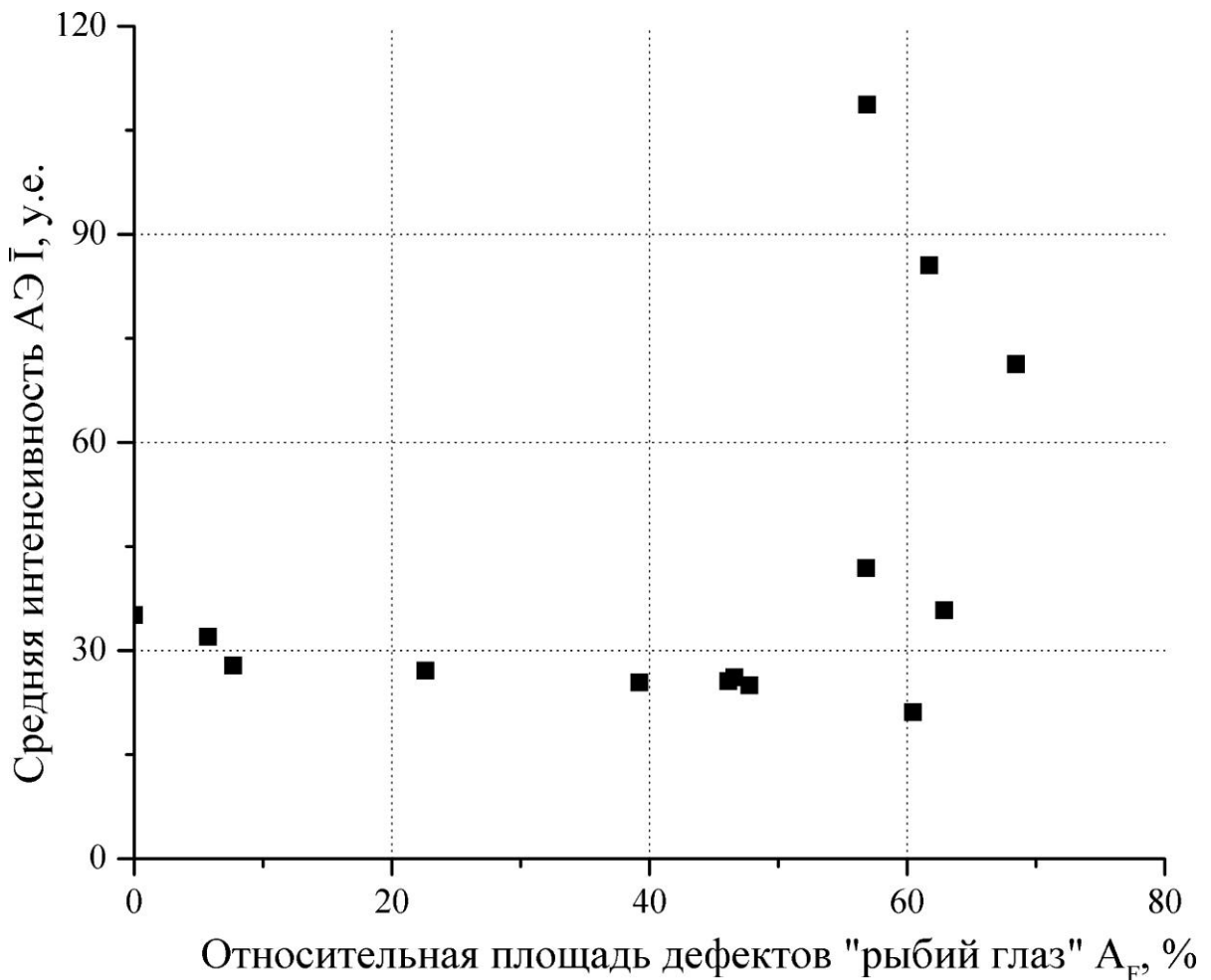


Рисунок 4.21 – Зависимость средней интенсивности АЭ  $\bar{I}$  от относительной площади дефектов «рыбий глаз» в изломе  $A_F$  образцов отожженной стали

Выше было показано, что изменение поведения АЭ вследствие наводороживания низкоуглеродистой отожженной стали, зафиксированное в настоящей работе, не связано с процессом роста трещин «рыбий глаз». Идентификация источника интенсивной АЭ в сильно наводороженной стали будет являться предметом дальнейших исследований. Однако уже сейчас можно сделать некоторые предположения. Очевидно, данный источник связан с наличием высокой концентрации водорода в стали. Например, это может быть сам водород, выделяющийся из образца и приводящий к пузырению смазки под датчиком АЭ. Это могло бы объяснить наличие АЭ до и после испытания, а также ее исчезновение после дегазации. Как

известно во время пластической деформации выход водорода из образца существенно усиливается, за счет его удаления через полосы скольжения и дислокации на поверхности [30]. Поэтому данный эффект может быть причиной сильной интенсификации АЭ, непосредственно, во время испытания образца. Следует рассмотреть и другой возможный источник АЭ. В результате наводороживания образуются блистеры. Если блистер не вскрытый, т.е. его внутренний объем не сообщается с внешней средой, то внутри полости блистера находится газообразный водород под высоким давлением. Приложение нагрузки к образцу по схеме одноосного растяжения еще сильнее увеличивает давление водорода внутри пузыря. Если блистер находится вблизи поверхности, то, очевидно, наиболее энергетически выгодным путем сброса давления является образование трещины, соединяющей его объем с окружающей средой. При этом из лопнувшего таким образом пузыря, должна вырываться струя газа под высоким давлением. Истечение газа под давлением из металла, как известно, может быть успешно идентифицировано с помощью метода АЭ. Следовательно, акт разрыва пузыря на поверхности металла, сопровождающийся выходом из него газа под давлением может также рассматриваться как один из возможных источников АЭ.

#### **4.7. Выводы по главе 4**

1. Блистеры и трещины, возникающие в процессе наводороживания, сами по себе, практически, не оказывают влияния на пластичность низкоуглеродистой отожженной стали. Вместо этого они играют роль центров локализации диффузионно-подвижного водорода и очагов зарождения дефектов «рыбий глаз».

2. Относительное равномерное сужение и протяженность участка локализованной деформации низкоуглеродистой отожженной стали уменьшаются пропорционально увеличению площади дефектов «рыбий глаз», а протяженность участка деформационного упрочнения пропорционально концентрации диффузионно-подвижного водорода в стали.

3. Рост трещин «рыбий глаз» в отожженной низкоуглеродистой стали не сопровождается одномоментным высвобождением большого количества энергии и не вызывает высокоэнергетичной акустической эмиссии.

4. Снижение энергии акустической эмиссии на начальном участке диаграммы растяжения отожженной низкоуглеродистой стали при относительно небольших концентрациях водорода связано с сокращением протяженности площадки текучести.

5. Рост дефектов «рыбий глаз» активируется в момент начала пластической деформации, интенсифицируется на стадии локализованной деформации и продолжается до разрушения образца.

## **5. ОСОБЕННОСТИ МОРФОЛОГИИ, РЕЛЬЕФА И МЕХАНИЗМА ФОРМИРОВАНИЯ ПОВЕРХНОСТИ РАЗРУШЕНИЯ В ПРЕДЕЛАХ ДЕФЕКТОВ «РЫБИЙ ГЛАЗ»**

В главе 4 было замечено, что фасетки, составляющие поверхность дефектов «рыбий глаз», внешне напоминают фасетки скола или КС. Существует ряд работ, в которых, действительно, подтверждается, что разрушение охрупченных водородом углеродистых сталей и железа иногда происходит по механизму скола [105,108,133–135]. Вдобавок к этому показано, что скачкообразный рост таких трещин надежно детектируется с помощью АЭ [134]. Впрочем, известно, что интенсивная АЭ сопровождает рост трещин скола и в случаях, не относящихся к ВХ, например, при низкотемпературном разрушении [168]. В то же время из результатов главы 4 и их обсуждения следует, что образование фасеток в наводороженной отожженной стали в настоящей работе является достаточно слабым источником АЭ. Фактически, зарегистрировать сколько-нибудь заметную АЭ, связанную с данным процессом, не удастся. В связи с этим возникают большие сомнения в том, что указанные фасетки были образованы по механизму скола. Возможные альтернативные механизмы роста трещин «рыбий глаз» обсуждались в главах 1 и 4. Для того чтобы подтвердить или опровергнуть эти догадки, а также разобраться в механизме роста трещин «рыбий глаз» было проведено тщательное сравнительное фрактографическое исследование наводороженного отожженного образца, испытанного на воздухе при комнатной температуре, и такого же образца, испытанного в жидком азоте и, не подвергавшегося наводороживанию. При такой методике испытания во втором случае разрушение должно было происходить по классическому механизму скола. В процессе данного исследования проводили стандартный качественный анализ 2D фрактографических снимков, полученных при помощи СЭМ на разных масштабных уровнях; количественный и качественный анализ рельефа поверхностей разрушения при помощи 3D КЛСМ, включая определение шероховатости; анализ размера и углов разориентировки фасеток в изломах обоих типов, а также сравнение данных характеристик с размером и углами разориентировки зерен в микроструктуре стали, установленными при помощи EBSD. Кроме того, изучали микроструктуру образцов непосредственно под поверхностью излома и вблизи трещин. Результаты данных исследований изложены в работах [187,191,198,203–205].

### **5.1. Анализ микроструктуры до испытания**

В главе 3 было показано, что после вакуумного отжига сталь марки S235JR имеет феррито-перлитную микроструктуру, в которой равноосные зерна феррита окружены более мелкими вытянутыми зернами перлита (рис. 3.1г-е). С помощью метода EBSD была получена

карта ориентации зерен (рис. 5.1а), используя которую были измерены диаметры и углы разориентировки между смежными зернами. Распределение диаметров зерен имеет типичный логнормальный вид (рис. 5.1б). Средний диаметр зерна составил 29,4 мкм, а средний угол разориентировки между ними 39,4° (таблица 5.1).

Из рис. 5.1в следует, что некоррелированное распределение углов разориентировки зерен близко к случайному Маккензи распределению, что вполне ожидаемо для отожженной стали. Тем не менее, можно отметить наличие небольшого пика в области 28°, который, вероятно, связан с некоторыми специальными границами в микроструктуре. Распределение углов разориентировки между смежными зернами (т.е. коррелированное), также имеет отклонение от случайного распределения в области низких углов.

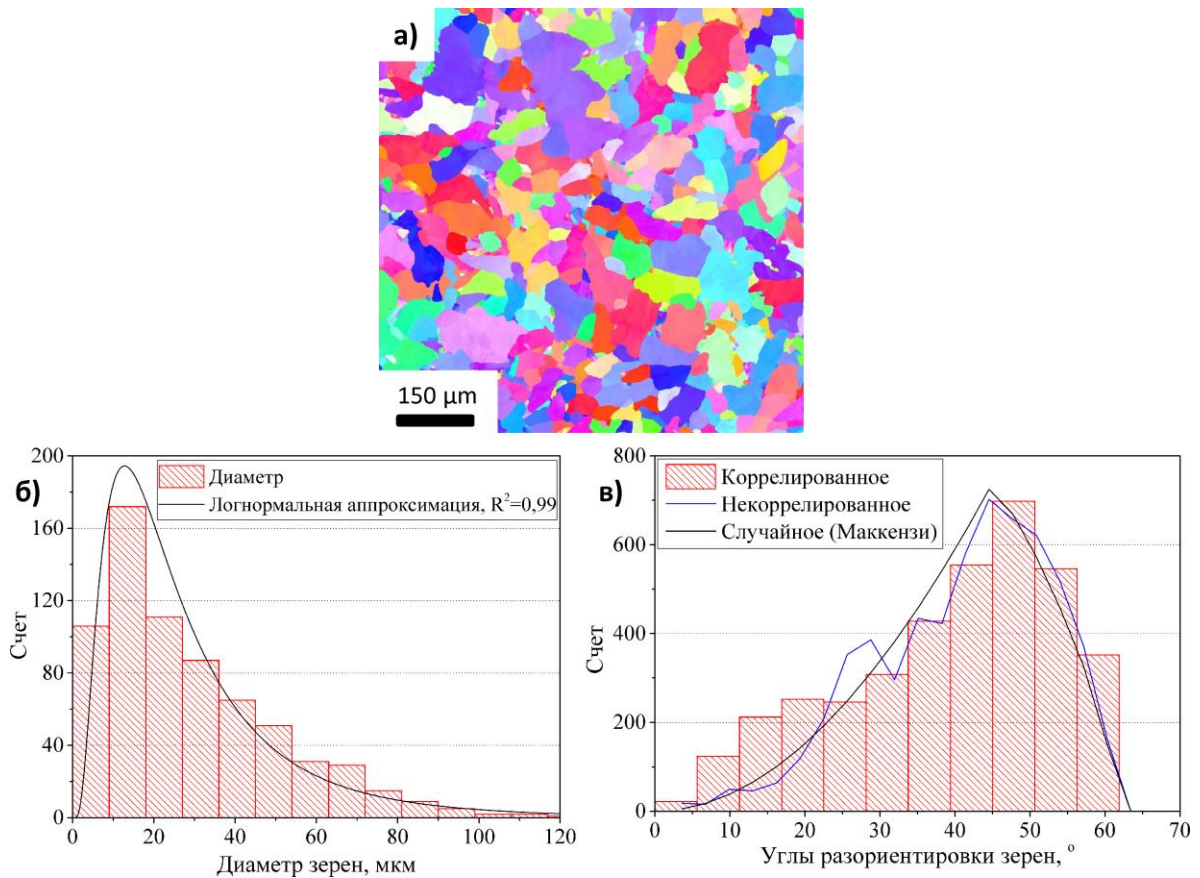


Рисунок 5.1 – Карта ориентации зерен – а), распределения их диаметров – б) и углов разориентировки – в) для стали S235JR в отожженном состоянии

## 5.2. Образец, испытанный в жидком азоте

### 5.2.1. Анализ излома

Образец, испытанный при температуре жидкого азота, имеет полностью хрупкий излом (рис. 5.2а). Его образование происходило по классическому механизму транскристаллитного скола, о чем свидетельствуют, обнаруженные типичные для данного вида разрушения фасетки (рис. 5.2б-в), декорированные хорошо выраженным речным узором (рис. 5.2г). Линии речного

узора, как правило, расходятся веером, приблизительно, из одной точки, расположенной вблизи границы фасетки, и не пересекаются. Они представляют собой ступеньки, высота которых растет по мере удаления от очага их зарождения (рис. 5.2в, д).

Та же самая область, что приведена на рис. 5.2б, была отснята при помощи КЛСМ. Согласно полученному 3D изображению и соответствующему ему профилю (рис. 5.3а), при данном увеличении, т.е. в случае, когда поле зрения содержит несколько фасеток, поверхность разрушения скола сильно неровная и угловатая. Профиль такой поверхности представляет собой ломанную линию, прямолинейные отрезки которой соответствуют отдельным фасеткам. Таким образом, соседние фасетки ориентированы по отношению друг к другу под достаточно большими углами, но при этом поверхность самих фасеток сравнительно плоская. Некоторые зерна разрушаются с образованием двух и более фасеток, а также вторичных трещин, которые формируют конфигурации, напоминающие грани куба (рис. 5.2д, е). Как показывают данные, полученные методом КЛСМ, углы между такими фасетками, действительно, близки к  $90^\circ$  (рис. 5.3б). Некоторые фасетки как, например, та, что представлена на рис. 5.4а, демонстрируют регулярную пластинчатую структуру (рис. 5.4б). По-видимому, такой морфологией обладают фасетки, образованные вследствие разрушения зерен перлита. Установлено, что, так же как и все остальные, фасетки такого типа имеют плоский рельеф (см. профиль на рис. 5.4в). В процессе количественного анализа их рассматривали нераздельно с фасетками, соответствующими зернам феррита.

Таблица 5.1 – Количественные параметры микроструктуры и поверхностей разрушения

Характеристики		В жидком азоте	После наводороживания
Относительное удлинение, %		7%	20%
Средний диаметр зерна до испытания, мкм		29,4/21,9*	
Средний угол разориентировки зерен до испытания, °		39,4/14,1	
Средний угол разориентировки зерен под изломом, °		-	37,0/15,1
Средний диаметр фасеток, мкм		27,3/14,5	35,9/16,3
Средний угол разориентировки фасеток, °		39,5/21,6	19,1/10,5
Шероховатость	Sa, мкм	12,1	3,7
	Sq, мкм	9,7	2,9
Средняя дисперсия при аппроксимации фасетки плоскостью		0,28	1,01

\*В знаменателе указаны значения стандартного отклонения.

Количественный анализ по методике, описанной в параграфе 2.7, показал, что средний размер фасеток скола составляет 27,3 мкм, что практически совпадает со средним размером зерна стали (см. таблицу 5.1). Также как и в случае распределения размеров зерен (рис. 5.1б),

распределение размеров фасеток имеет логнормальный вид (рис. 5.5а). Хотя визуально можно заметить некоторую разницу между этими двумя распределениями, согласно критерию Уитни-Манна разница между ними не является статистически значимой с вероятностью 95%. Таким образом, размер фасеток скола соответствует размеру зерна стали.

Средний угол разориентировки между смежными фасетками ( $39.5^\circ$ ) также совпал со средним углом разориентировки зерен в образце до испытания (таблица 5.1). Однако распределения углов разориентировки между зернами и между фасетками существенно отличаются. В первом случае, как уже было показано, распределение логнормальное (рис. 5.1в), тогда как во втором, оно имеет, скорее, нормальный вид (рис. 5.5б).

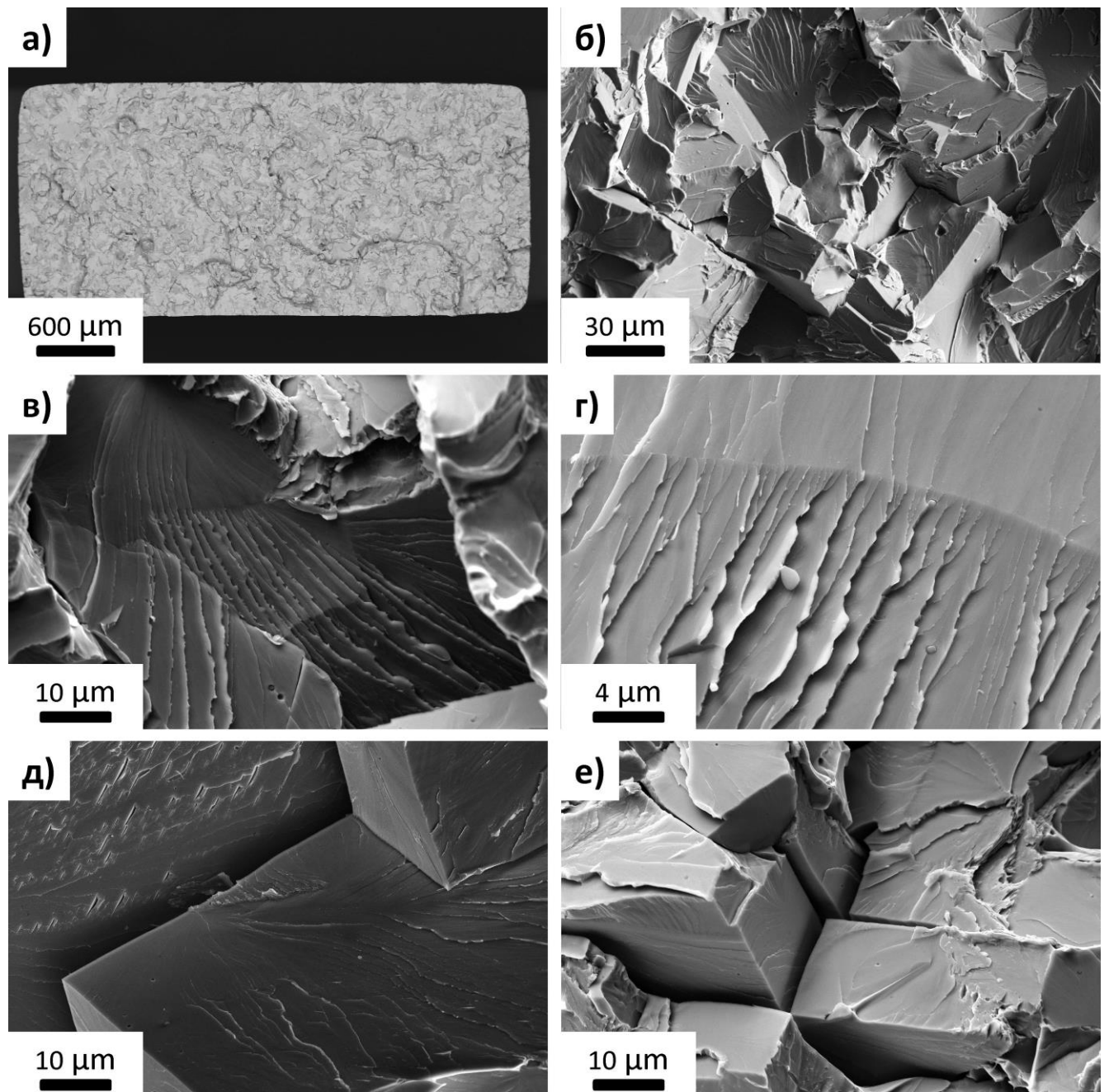


Рисунок 5.2 – Общий вид – а) и отдельные участки – б-е) излома образца, испытанного в жидком азоте. СЭМ

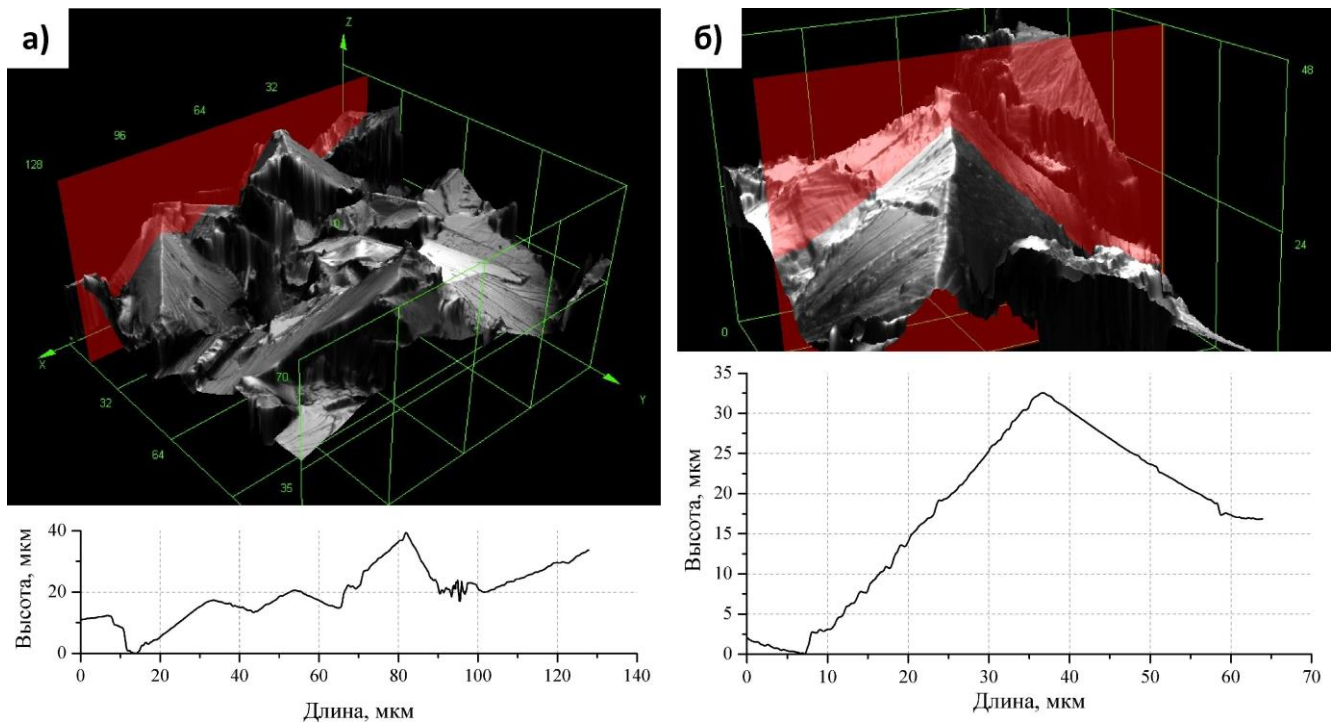


Рисунок 5.3 – 3D изображения участков поверхности разрушения образца испытанного в жидком азоте с соответствующими профилями: а) – тот же участок, что и на рис.5.2б, б) – стык фасеток скола под углом  $90^\circ$

### 5.2.2. Анализ микроструктуры под изломом и механизма разрушения

Маккензи показал, что максимально возможный угол разориентировки между зернами с кубической решеткой составляет  $62,8^\circ$  [206], что, в частности, хорошо видно на рис. 5.1в. Как следует из рис. 5.5б фасетки в отличие от зерен могут быть ориентированы по отношению друг к другу под углами больше, чем  $62,8^\circ$ . Более того, поверхность разрушения содержит множество фасеток, стыкующихся под прямым углом. Угол  $90^\circ$  между фасетками, относящимися к одному зерну, вполне ожидаем, т.к. известно, что скол в железе и сталях с ОЦК решеткой осуществляется, преимущественно, вдоль кристаллографических плоскостей  $\{100\}$  [10,125,207,208]. Это хорошо подтверждается изображением, полученным с помощью метода EBSD на поперечном шлифе, непосредственно, вблизи излома образца (рис. 5.6). На нем видно, что в пределах одного зерна прямолинейные участки поверхности разрушения (фасетки) и трещины под поверхностью излома, либо параллельны, либо перпендикулярны друг другу. Более того, согласно кристаллографической ориентации зерен (см. значки решеток приведенных на рис. 5.6) фасетки и трещины, по-видимому, ориентированы вдоль определенных кристаллографических плоскостей, наиболее вероятно, соответствующих семейству  $\{100\}$ . При переходе через межзеренную границу направление роста трещины всегда меняется, поскольку она стремится сориентироваться с одной из плоскостей  $\{100\}$  нового зерна. Однако трещина не обязательно должна повернуть в направлении ближайшей плоскости

семейства  $\{100\}$ . Например, если плоскости кристалла (100) и (010) ориентированы по отношению к плоскости трещины под углами  $20^\circ$  и  $70^\circ$ , соответственно, то скол может произойти вдоль любой из них. По этой причине углы разориентировки между фасетками варьируются в широком диапазоне от  $0$  до  $90^\circ$ . В то же время нормальный вид распределения этих углов объясняется случайной разориентировкой зерен в отожженной стали. Так же как и в случае зерен, распределение углов разориентировки фасеток скола имеет некоторое отклонение от нормального вида в области небольших углов.

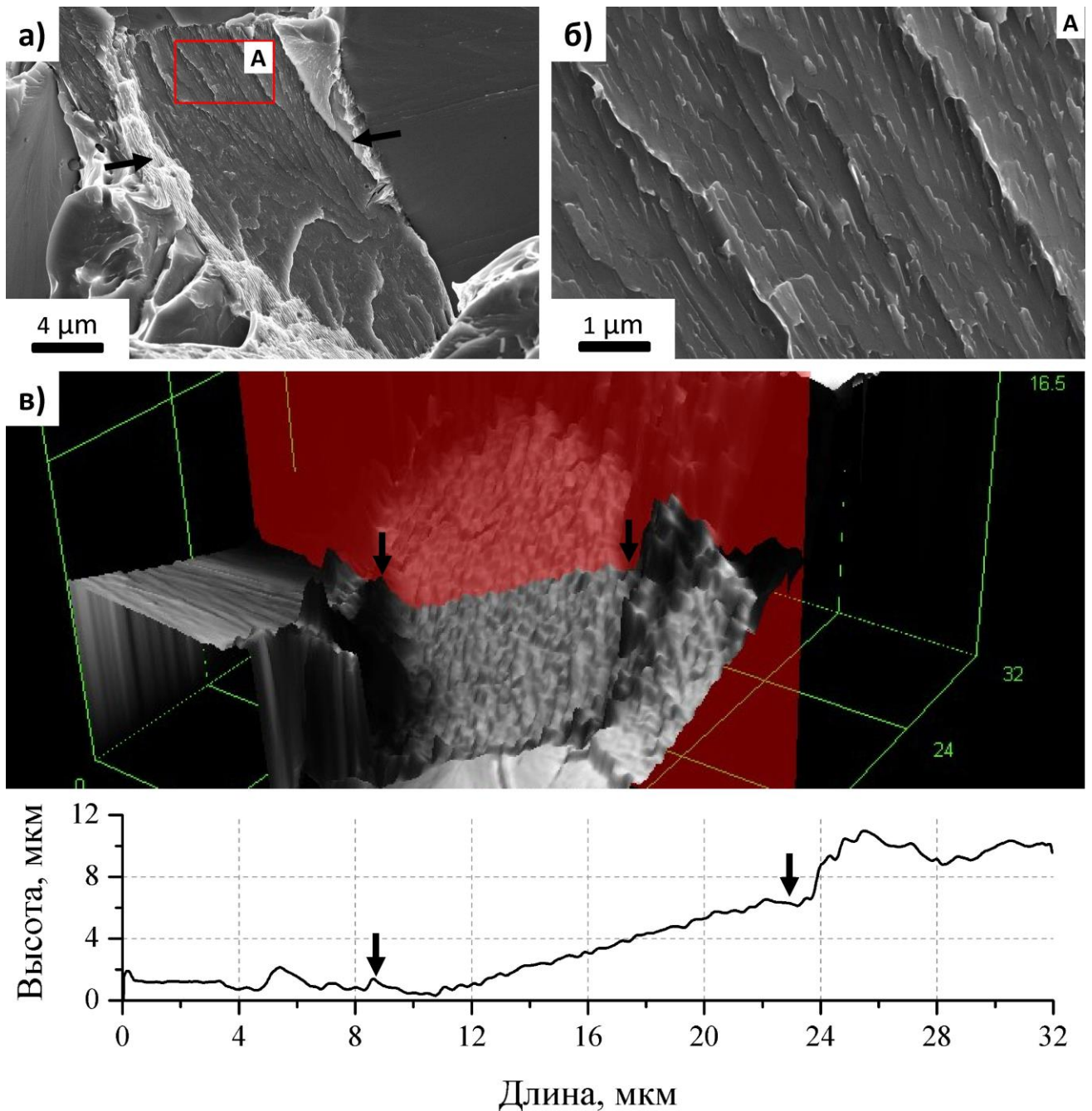


Рисунок 5.4 – Фасетка скола в зерно перлита: а, б) – СЭМ, в) – КЛСМ. На рис. б) представлена увеличенная область «А», отмеченная на рис. а). На рис. в) (сверху) представлен 3D вид той же фасетки, что и на рис. а) с секущей плоскостью и профилем вдоль нее (снизу).

Стрелками отмечены одинаковые точки на изображениях



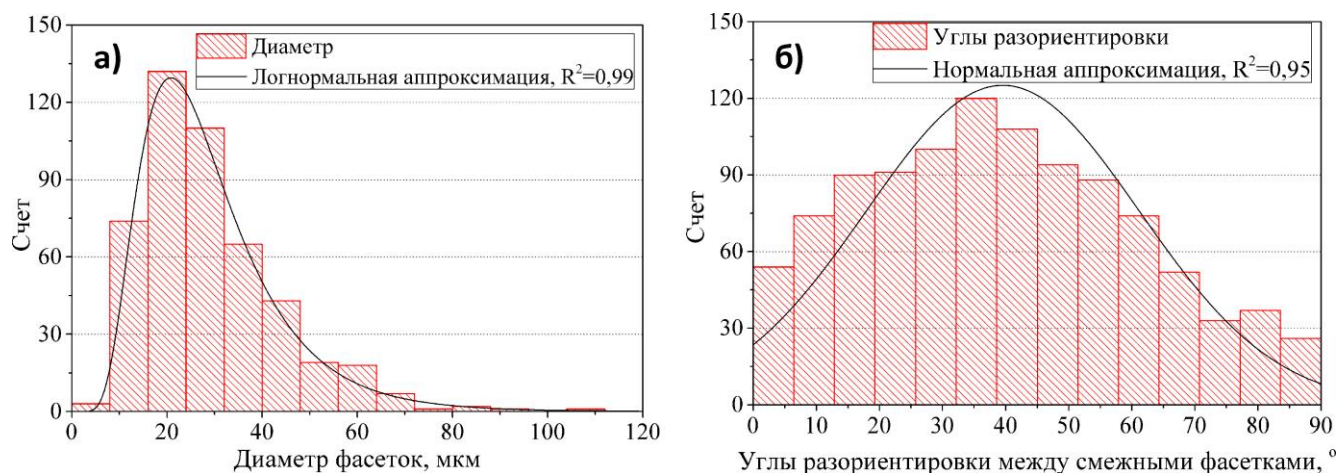


Рисунок 5.5 – Распределения диаметров – а) и углов разориентировки – б) фасеток скола в изломе образца, испытанного в жидком азоте

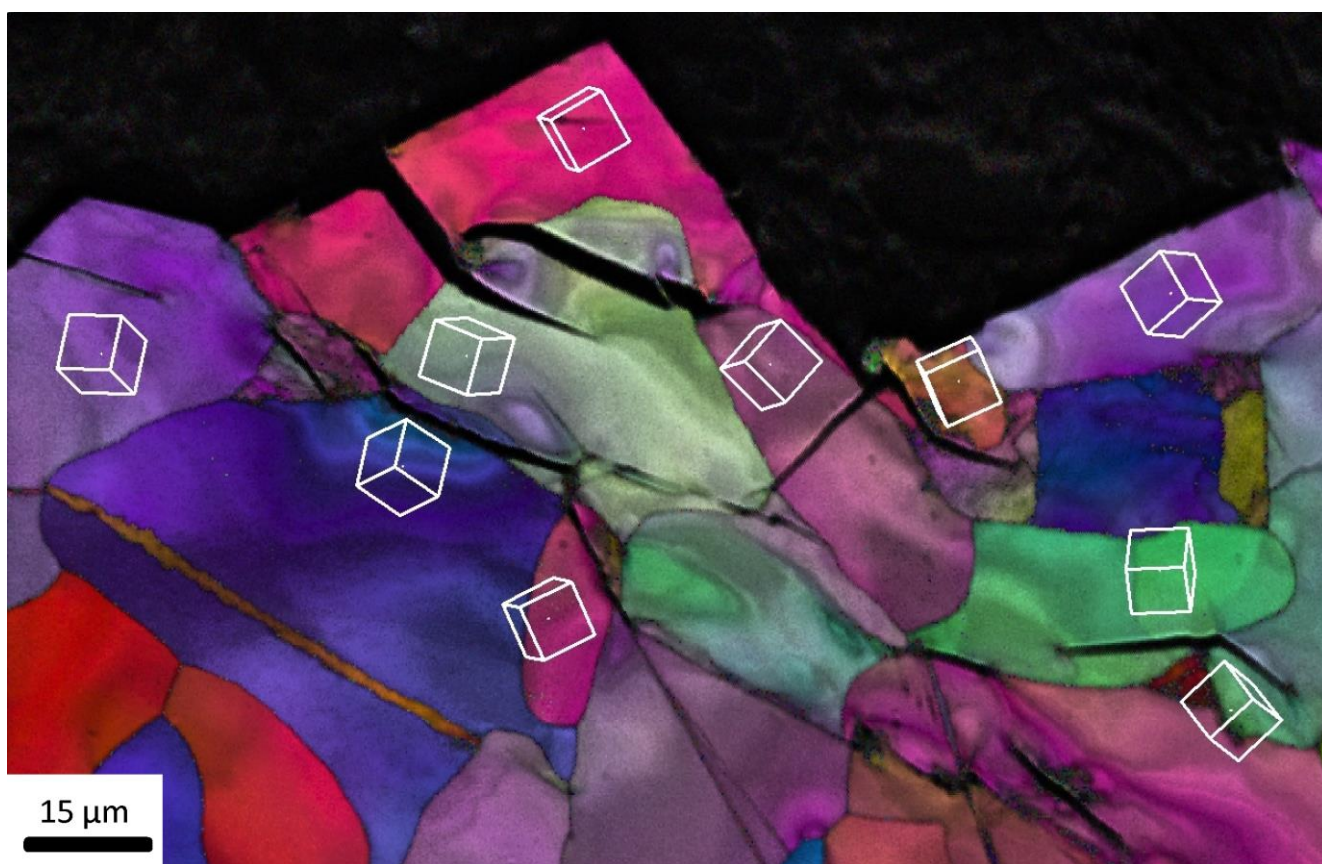


Рисунок 5.6 – Ориентационная карта (IPF+IQ), полученная с помощью метода EBSD, на поперечном шлифе непосредственно вблизи излома образца, разрушенного в жидком азоте

### 5.3. Образец, испытанный после наводороживания

#### 5.3.1. Анализ излома

Описание общего вида излома наводороженных образцов было дано в параграфе 4.2, поэтому здесь будут рассмотрены только особенности микростроения поверхности дефектов «рыбий глаз» и составляющих ее фасеток. По некоторым признакам фасетки в изломе

наводороженного образца (для примера несколько из них отмечены точками на рис. 5.7), действительно, похожи на фасетки скола: они тоже имеют транскристаллитный характер и отчетливые границы, по размеру и форме напоминают отдельные зерна феррита в стали (см. рис. 3.1г-е и таблицу 5.1), распределение их диаметров имеет логнормальный вид (рис. 5.8а), а на поверхности также присутствует хорошо выраженный речной узор, линии которого, преимущественно, ориентированы в направлении распространения трещины. Тем не менее, при детальном изучении между этими двумя типами разрушения на всех масштабных уровнях был обнаружен ряд существенных отличий.

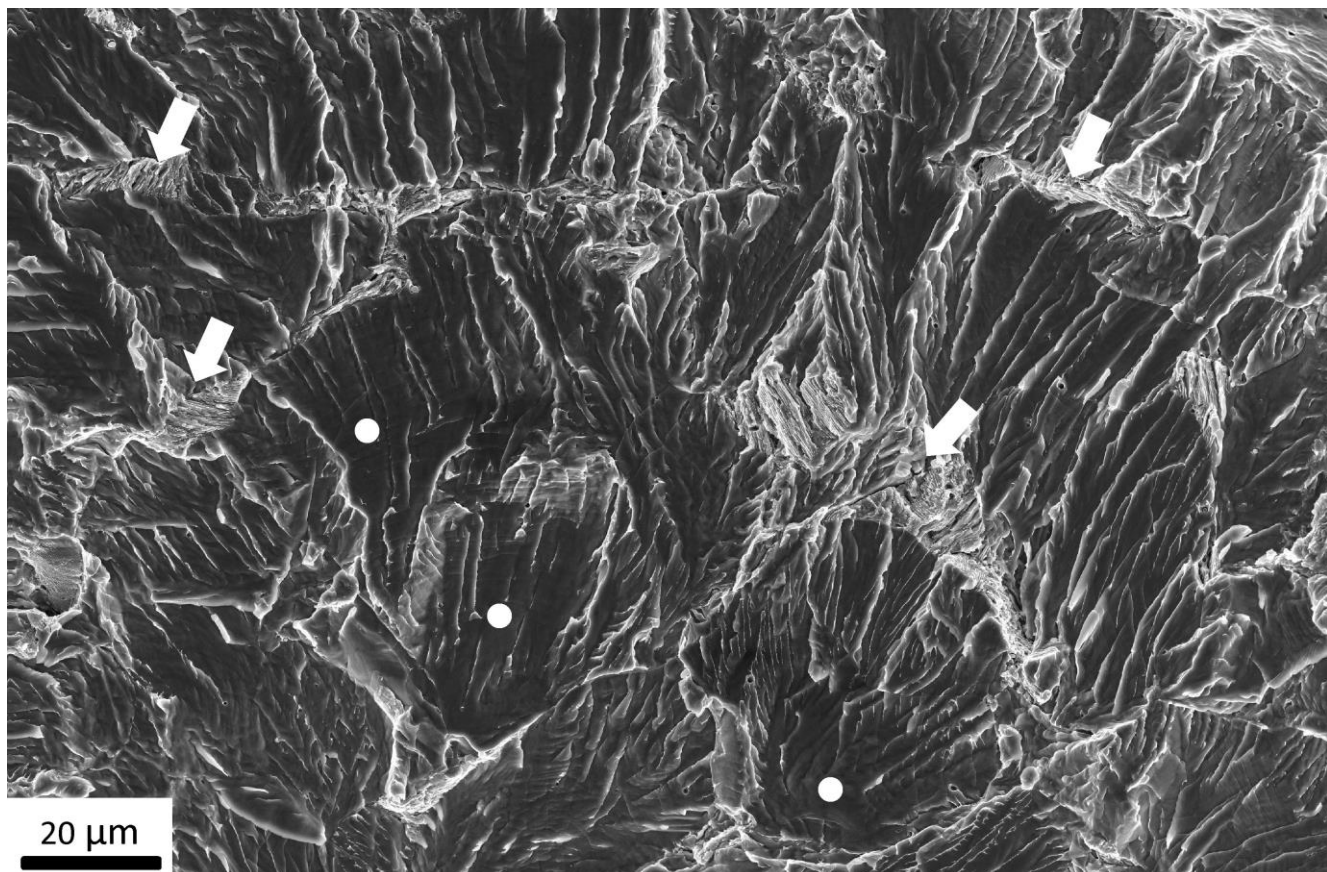


Рисунок 5.7 – Поверхность разрушения наводороженного образца в пределах дефекта «рыбий глаз». СЭМ

Углы между соседними фасетками в наводороженной стали не превышают  $60^\circ$ , а среднее их значение составляет  $19,1^\circ$ , что в 2 раза ниже, чем для фасеток скола (таблица 5.1). Существенно отличается и вид распределения углов разориентировки фасеток, в данном случае оно логнормальное (рис. 5.8б). В результате, когда в поле зрения находится несколько фасеток, поверхность дефектов «рыбий глаз», существенно более плоская, чем поверхность скола (рис. 5.9а). Шероховатость в этом случае, примерно, в 3 раза ниже (таблица 5.1), профиль более гладкий, а ярко выраженная угловатость, как на рис. 5.3а отсутствует. В то же время четких прямых отрезков на профиле, соответствующих отдельным сколоподобным фасеткам, как это было в случае скола, практически нет. Вместо этого некоторые фасетки имеют достаточно

сильно искривленный профиль (рис. 5.9б). Средняя дисперсия при аппроксимации плоскостью сколоподобных фасеток в изломе наводороженного образца составила 1,01, что в 3 раза больше, чем для фасеток скола. Таким образом, в масштабе одной фасетки поверхность разрушения наводороженной стали, наоборот, значительно менее плоская, по сравнению с поверхностью излома образца, испытанного в жидком азоте.

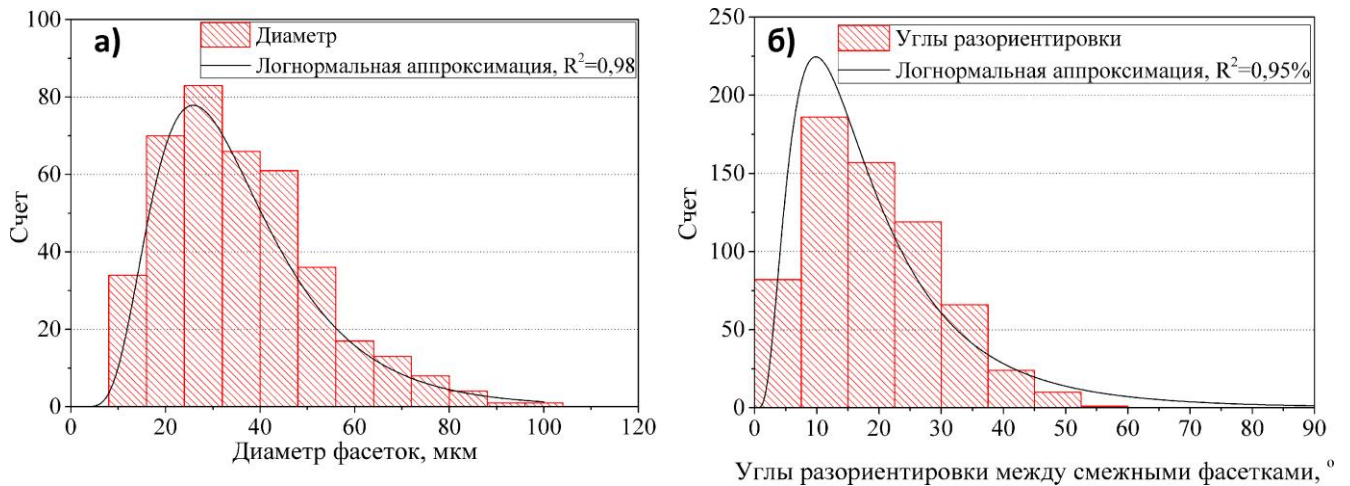


Рисунок 5.8 – Распределения диаметров – а) и углов разориентировки – б) фасеток в изломе наводороженной стали

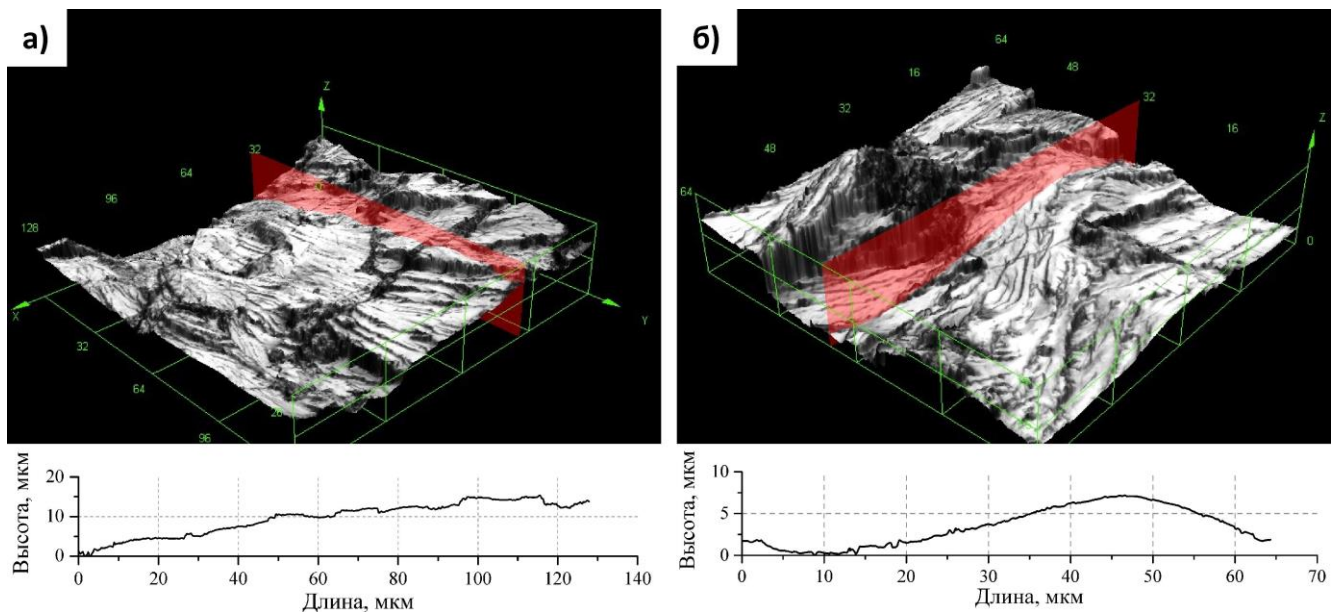


Рисунок 5.9 – 3D изображения и профили поверхности разрушения наводороженного образца в масштабе нескольких фасеток – а) и одной фасетки – б). КЛСМ

Поверхность таких фасеток декорирована сложным по строению речным узором, состоящим из большого количества различного вида гребней, террас, ступеней и полос. Благодаря всевозможным комбинациям данных элементов, фасетки в изломе наводороженной стали отличаются огромным многообразием морфологий речного узора (рис. 5.10, 5.11). На снимках, полученных с помощью СЭМ, речной узор выглядит как набор квази-параллельных светлых линий – ручейков, отстоящих друг от друга на расстоянии от 0,8 до 10 мкм. Их исток

может находиться как на границе фасетки (например, рис. 5.10а), так и внутри нее (например, рис. 5.10в, г). Хотя ориентация линий речного узора немного отличается от фасетки к фасетке, в среднем она совпадает с направлением распространения трещины (от очага в центре к периферии «рыбьего глаза»). В некоторых случаях в пределах одной фасетки все линии речного узора примерно параллельны друг другу (рис. 5.10а), как на фасетках скола. Однако достаточно часто речной узор на поверхности сколоподобных фасеток состоит из двух-трех кластеров линий, таких, что внутри кластера линии параллельны, но пересекаются с линиями из других кластеров (см. стрелки на рис. 5.10б-е).

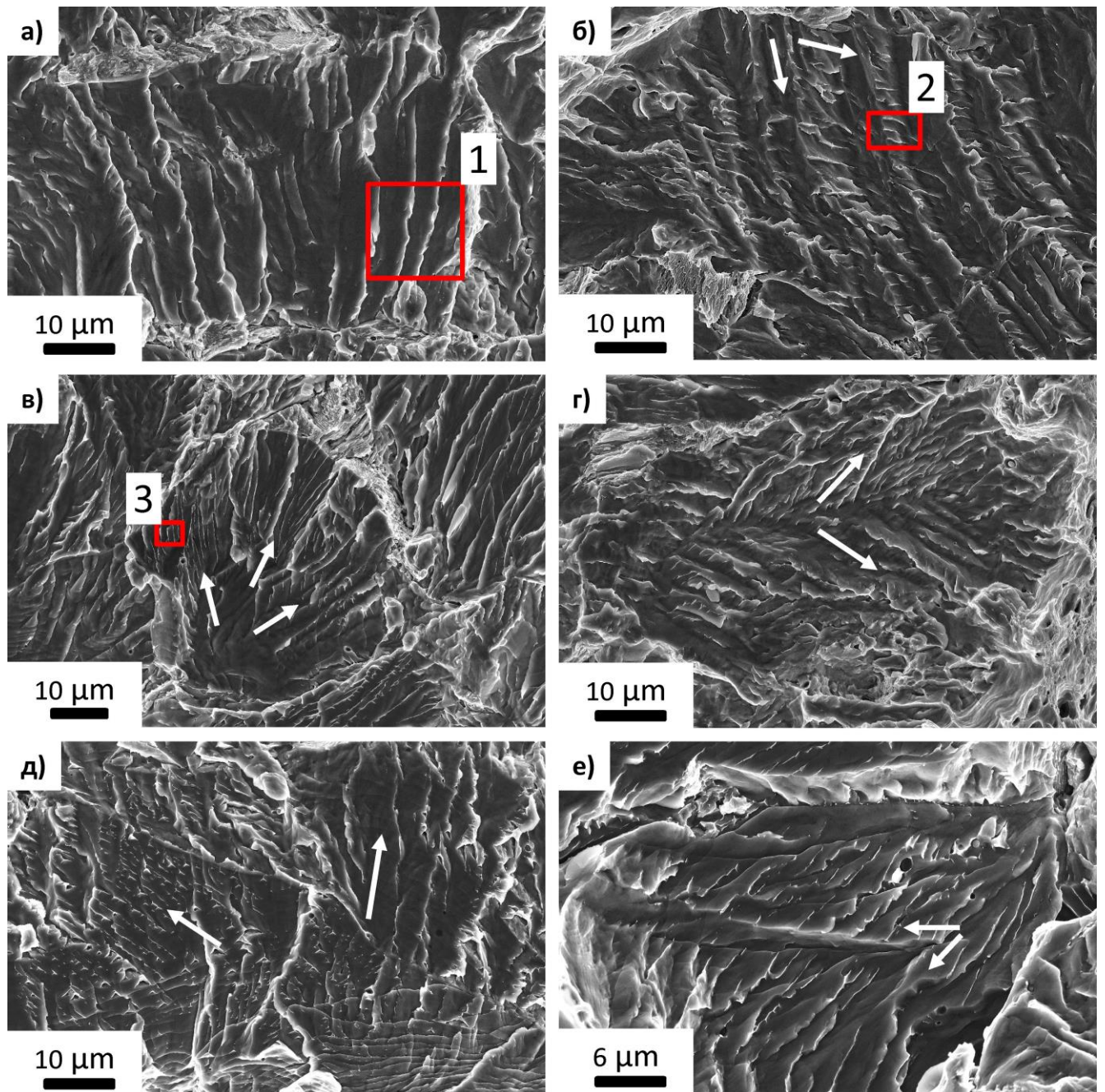


Рисунок 5.10 – Примеры морфологий речного узора на поверхности фасеток в изломе наводороженного образца. Стрелками указано направление линий речного узора в разных кластерах. СЭМ

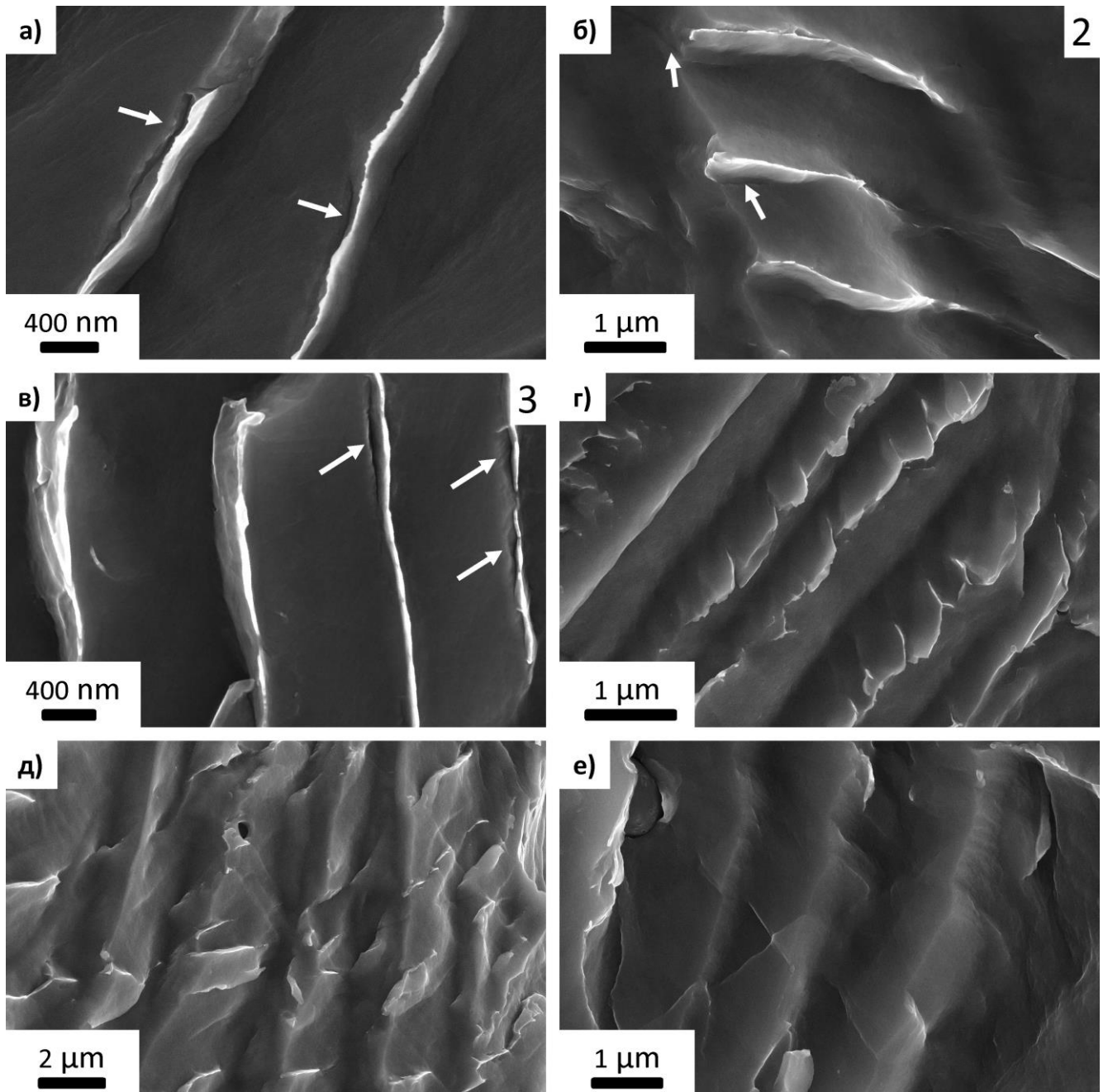


Рисунок 5.11 – Различные структуры линий речного узора на сколоподобных фасетах в изломе наводороженного образца. Стрелками указаны вторичные трещины. Рисунки б и в – это увеличенные области под номером 2 и 3, отмеченные на рис. 5.10 б и в. СЭМ

При ближайшем рассмотрении поверхности фасеток, в том числе, в областях, отмеченных прямоугольниками на рис. 5.10б и в, видно, что линии речного узора в разных кластерах и фасетках имеют разную структуру (рис. 5.11). Чаще всего – это гребни отрыва, представляющие собой очень узкие пилообразные пластины (рис. 5.11а-в), которые имеют тонкое строение (рис. 5.12), очевидно сформированное в результате пластической деформации. Попеременно чередуясь с плоскими террасами, они образуют регулярную структуру речного узора. В большинстве случаев, террасы между гребнями располагаются уступами. Каждая

ступень состоит из двух плоских, как правило, неравных по площади граней – субфасеток, обе из которых имеют разный наклон относительно горизонта. Причем большей шириной обычно обладает та грань, которая расположена «более горизонтально». Наглядный пример такой структуры в изометрии и ее профиль можно наблюдать на рис. 5.13. Указанное изображение было получено с помощью КЛСМ при съемке области под номером 1 на рис 5.10а. Если речь идет об одном кластере линий речного узора, то в каждой ступени соотношение размеров и ориентация граней в среднем сохраняются. В то же время в разных кластерах размеры субфасеток, углы их пересечения и наклона к горизонту могут достаточно сильно отличаться. В том случае, когда происходит пересечение линий речного узора, относящихся к разным кластерам, образуются сложные геометрические конфигурации, являющиеся результатом наложения, по-разному ориентированных ступеней (рис. 5.11б, д). Гребни отрыва располагаются на выступающих ребрах ступеней, являясь как бы продолжением тех граней, которые расположены «более вертикально» (рис. 5.11б-г). Иногда гребни отрыва, вообще, отсутствуют и в качестве линий речного узора воспринимаются сами ребра ступеней (рис. 5.11е). Очень часто, у подножия и на вершинах ступеней можно наблюдать вторичные трещины, уходящие под поверхность излома параллельно одной из субфасеток (см. стрелки на рис. 5.11а-в).

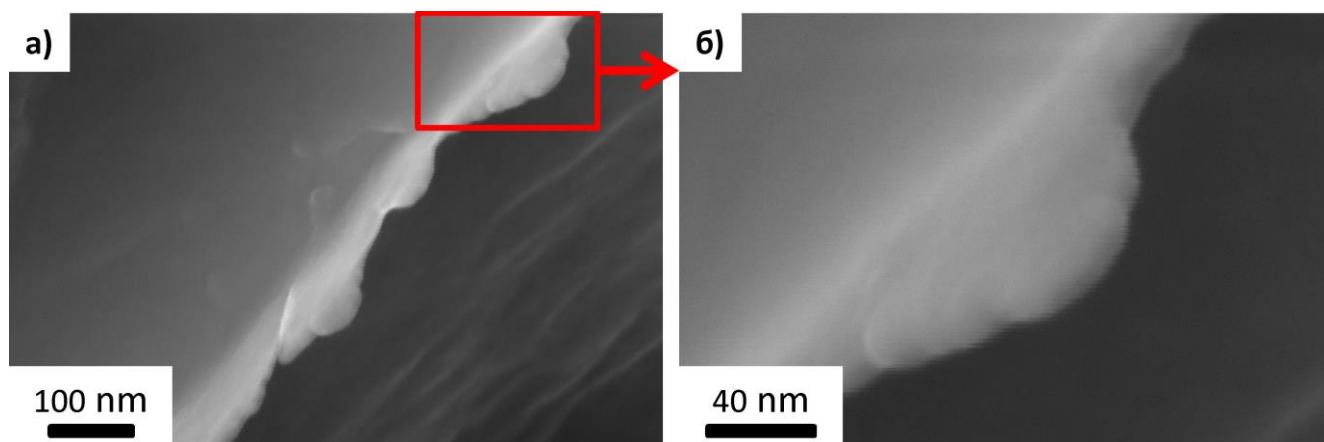


Рисунок 5.12 – Структура гребней отрыва на фасетках в изломе наводороженного образца. СЭМ

Другой характерной особенностью сколоподобных фасеток является наличие полос, располагающихся, приблизительно, перпендикулярно направлению распространения трещины, и, как следствие, линиям речного узора. Внешне они напоминают бороздки, которые можно наблюдать при росте усталостной трещины. Примеры таких полос приведены на рис. 5.14. Расстояние между ними варьируется от 0,5 до 2 мкм. Наиболее ярко они проявляются в периферийной части «рыбьего глаза», где поверхность сколоподобного разрушения плавно переходит в стенку вязкого разрушения. Также как и линии речного узора, данные полосы в

большинстве случаев являются ступенями (рис. 5.14б), однако их отличие, в том, что на них никогда не бывает гребней отрыва.

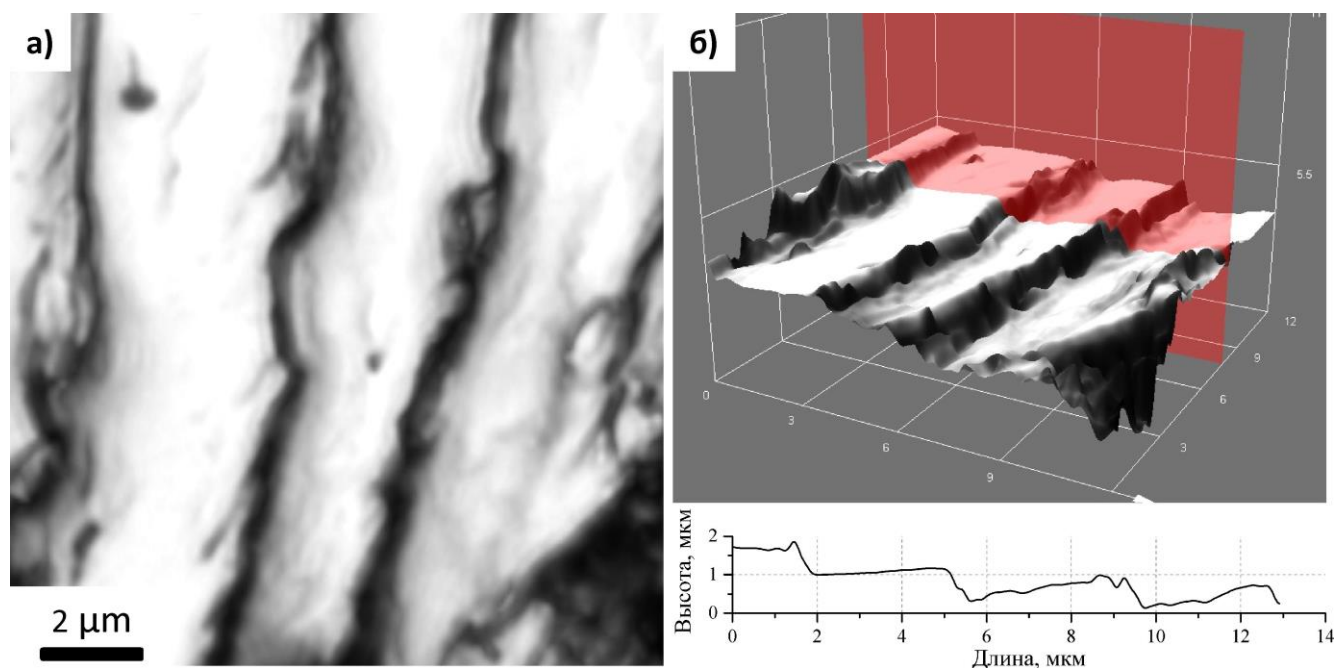


Рисунок 5.13 – Увеличенное изображение области под номером 1 на рис. 5.10а, полученное с помощью КЛСМ: а) – 2D, б) – 3D и профиль

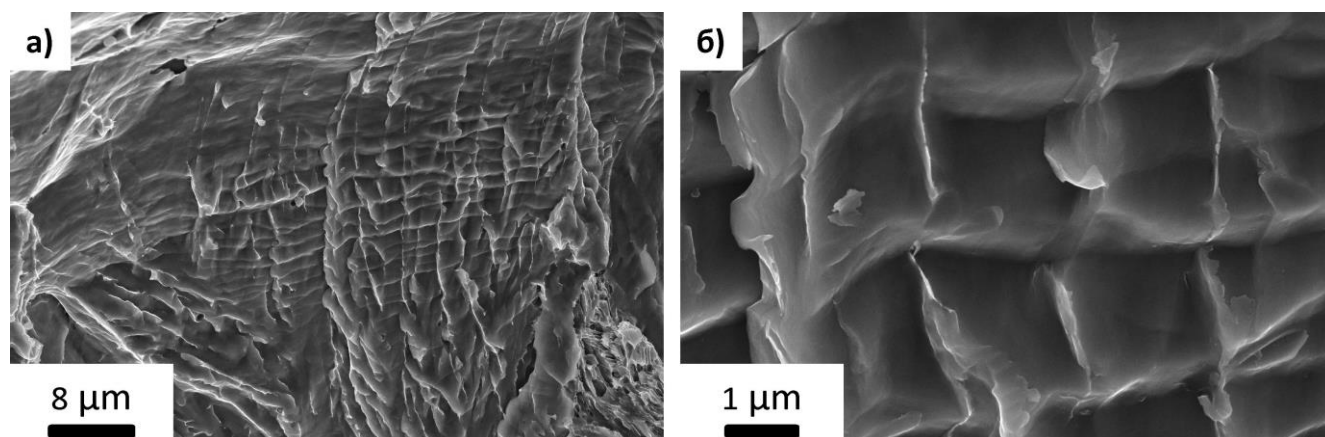


Рисунок 5.14 – Полосы перпендикулярные к линиям речного узора на поверхности сколоподобных фасеток в изломе наводороженного образца, располагающихся перпендикулярно к гребням. СЭМ

Помимо крупных сколоподобных фасеток, на поверхности дефектов «рыбий глаз» присутствуют также небольшие светлые области, отмеченные стрелками на рис. 5.7. Подобно зернам перлита на металлографических снимках (рис. 3.1г-д) они проявляются в изломе в виде узких прослоек и небольших островков между фасетками. При большем увеличении видно, что в микростроении данных участков и перлитных зерен на травленном металлографическом шлифе также наблюдается очевидная аналогия: и те и другие состоят из параллельных пластинок, характерные размеры которых в обоих случаях совпадают (рис. 5.15). Так, например, при измерении как на фрактографическом (рис. 5.15а), так и на металлографическом

(рис. 5.15б) снимках, расстояние между пластинами на участках под номером 1 составляет  $\sim 170$  нм, а на участках под номером 3 –  $\sim 700$  нм. Таким образом, без сомнений можно заключить, что рассматриваемые участки излома соответствуют разрушенным перлитным зернам.

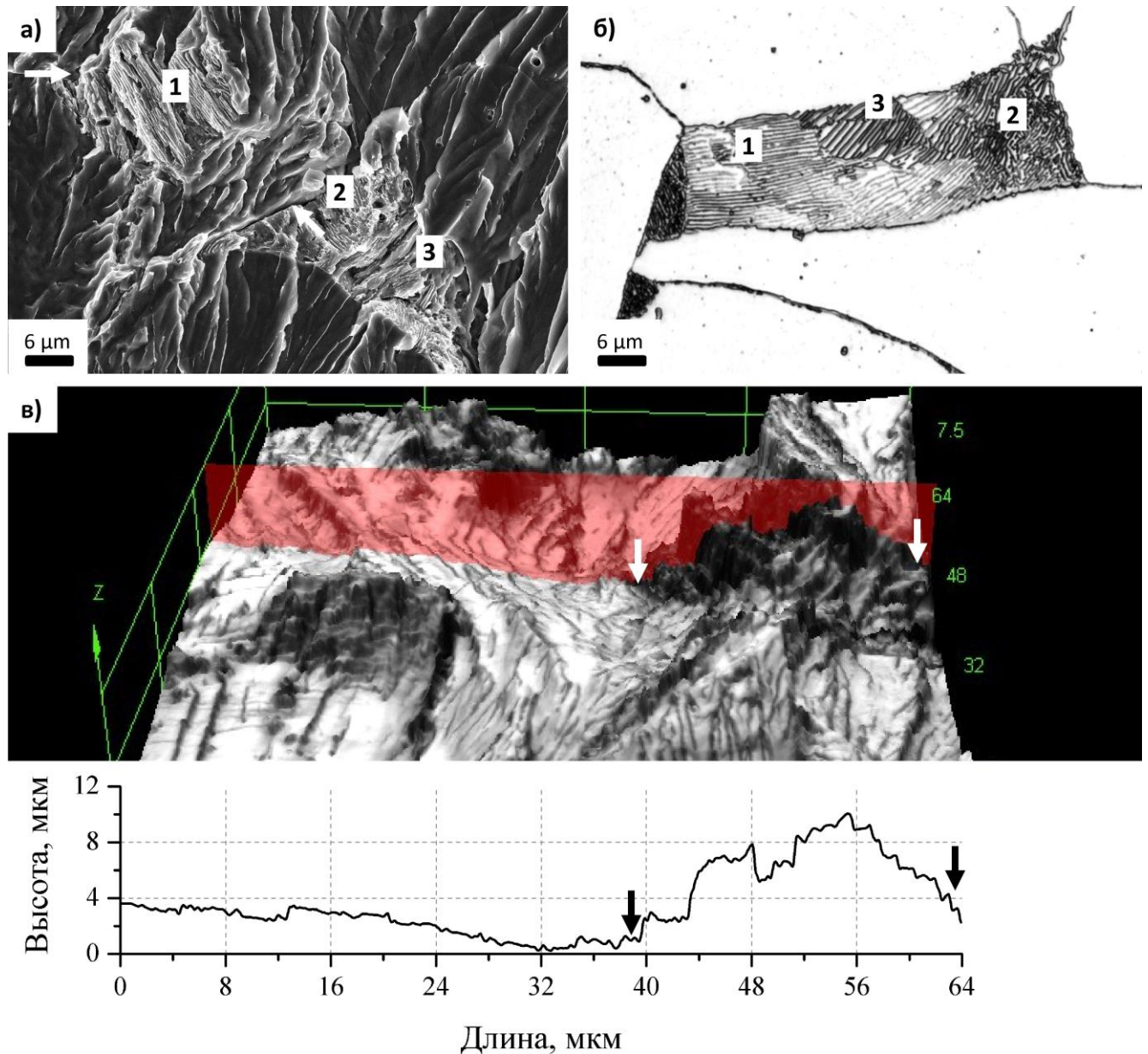


Рисунок 5.15 – Перлитное зерно на фрактографических – а, в) и металлографическом – б) снимках, полученных с помощью СЭМ – а) и КЛСМ – б, в). Цифрами 1, 2, 3 отмечены схожие по микроструктуре области. Стрелками отмечены одинаковые точки на изображениях

Вместе с тем, следует заметить, что при разрушении перлитных зерен в наводороженной стали образования как таковой фасетки не происходит. Об этом свидетельствует 3D изображение и профиль поверхности того же перлитного зерна, что и на рис. 5.15а, полученные с помощью КЛСМ и приведенные на рис. 5.15в. На профиле хорошо видно, что разрушенное перлитное зерно на поверхности дефекта «рыбий глаз» представляет собой неровный выступ с «рваным» профилем, а не плоскость, как это было в случае скола. В связи с этим, такие участки не учитывались в процессе количественного анализа фасеток. Вероятно, по этой причине



распределение диаметров фасеток в наводороженной стали сдвинуто вправо, а их среднее значение немного выше, по сравнению с теми же характеристиками у зерен и фасеток скола.

### 5.3.2. Анализ микроструктуры под изломом и механизма роста трещины

При помощи метода EBSD была получена ориентационная карта микроструктуры на поперечном шлифе разрушенного наводороженного образца вблизи его излома. Как видно на полученном изображении (рис. 5.16а), в процессе испытания микроструктура стали претерпевает существенные искажения: зерна сильно деформированы и вытянуты вдоль оси растяжения. В случае испытания той же стали без водорода в жидком азоте таких изменений не наблюдалось (рис. 5.6). Действительно, наводороженный образец, поверхность разрушения и микроструктура которого рассматривается в данной главе, претерпевал почти в три раза большую деформацию перед разрушением, чем образец, испытанный в жидком азоте (таблица 5.1). Поэтому можно предположить, что фасетки, наблюдаемые на поверхности дефектов «рыбий глаз», являются фасетками КС, образованными по механизму скола в сильно деформированной структуре (см. раздел 1.2.3). Так, например, Штремель отмечает, что плоские фасетки скола в таких структурах невозможны, поскольку при большой плотности дислокаций кристаллографические плоскости скола развернуты на большой угол, что превращает фасетку скола в гладкую криволинейную поверхность [10]. Фактически, именно такую поверхность, как было показано выше, имеют фасетки в наводороженной стали в настоящей работе (рис. 5.9б). В свою очередь малую разориентировку фасеток мог вызвать разворот зерен в процессе деформации. Впрочем, последнее предположение легко опровергается. Как показывает EBSD-анализ, несмотря на сильное искажение микроструктуры наводороженного образца, распределение углов разориентировки зерен меняется незначительно (рис. 5.16б), а их среднее значение снижается всего на 3 градуса по сравнению с исходным состоянием до испытания (таблица 5.1). Такое небольшое уменьшение разориентировки зерен, вряд ли может объяснить сокращение среднего угла разориентировки фасеток на 20°. Однако чтобы полностью проверить гипотезу «скола в деформированной структуре» были проведены дополнительные эксперименты.

Электролитически наводороженный образец деформировали до 15% удлинения, разгрузили и охлаждали до температуры жидкого азота, после чего испытывали до разрушения. При такой схеме эксперимента низкотемпературный скол развивался в уже деформированном образце, содержащем трещины «рыбий глаз». Таким образом, можно было провести прямое сравнение рельефа скола и «рыбьего глаза». Полученные фраттографические снимки приведены на рис. 5.17.

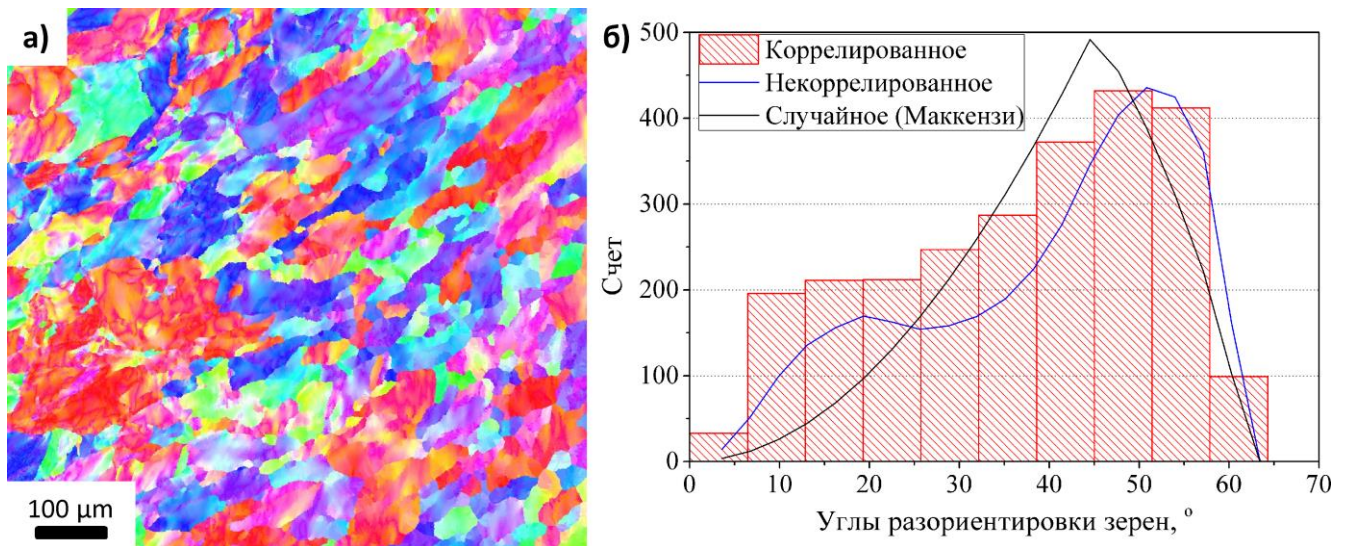


Рисунок 5.16 – Карта ориентации зерен – а) и распределение их углов разориентировки – б) в области под изломом наводороженного образца. EBSD

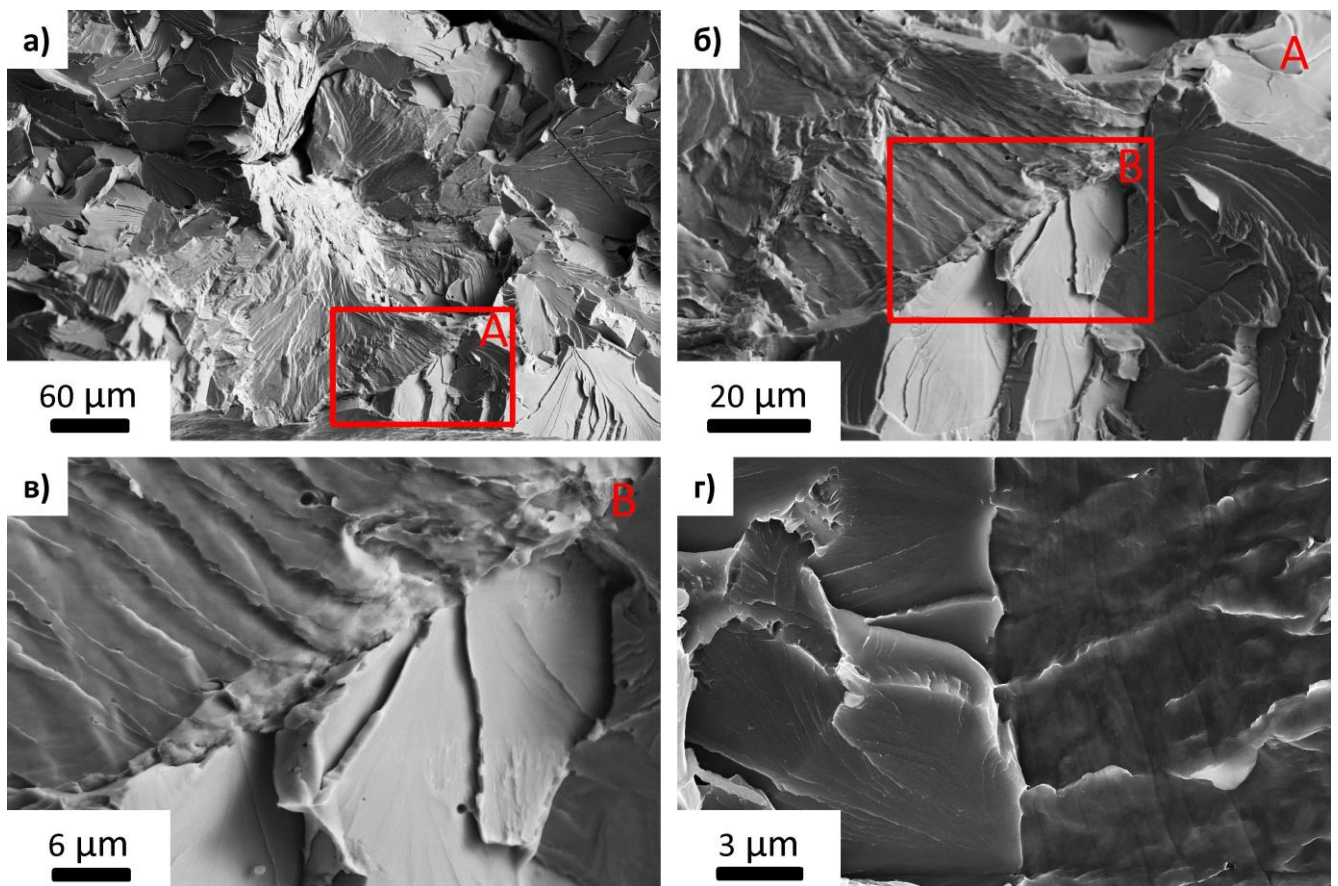


Рисунок 5.17 – Дефект «рыбий глаз» в окружении фасеток низкотемпературного скола – а) и переходные области – б, в, г)

Как видно дефект «рыбий глаз» хорошо выделяется на фоне общего рельефа скола (рис. 5.17а). При ближайшем рассмотрении видно отчетливую границу между поверхностью «рыбьего глаза» и низкотемпературного скола (рис. 5.17б-г). Рельеф сколоподобных фасеток в данном случае имеет все те же отличия от фасеток скола, которые были описаны выше: их поверхность более неровная, изрезанная бороздками, гребнями и террасами. При этом

морфология фасеток скола практически не изменилась вследствие деформации структуры образца. Следовательно, можно заключить, что обнаруженные особенности поверхности дефектов «рыбий глаз» связаны исключительно со специфическим механизмом роста трещины в присутствии водорода, который принципиально отличается от механизма транскристаллитного скола.

Низкая разориентировка сколоподобных фасеток свидетельствует о том, что трещина при переходе через границы зерен мало отклоняется от своего основного направления. Этот вывод подтверждается снимками, полученными с помощью EBSD на поперечном шлифе, непосредственно под поверхностью разрушения наводороженного образца (рис. 5.18а) и вблизи отдельной трещины типа «рыбий глаз», развивавшейся в этом же образце немного ниже излома (рис. 5.18б).

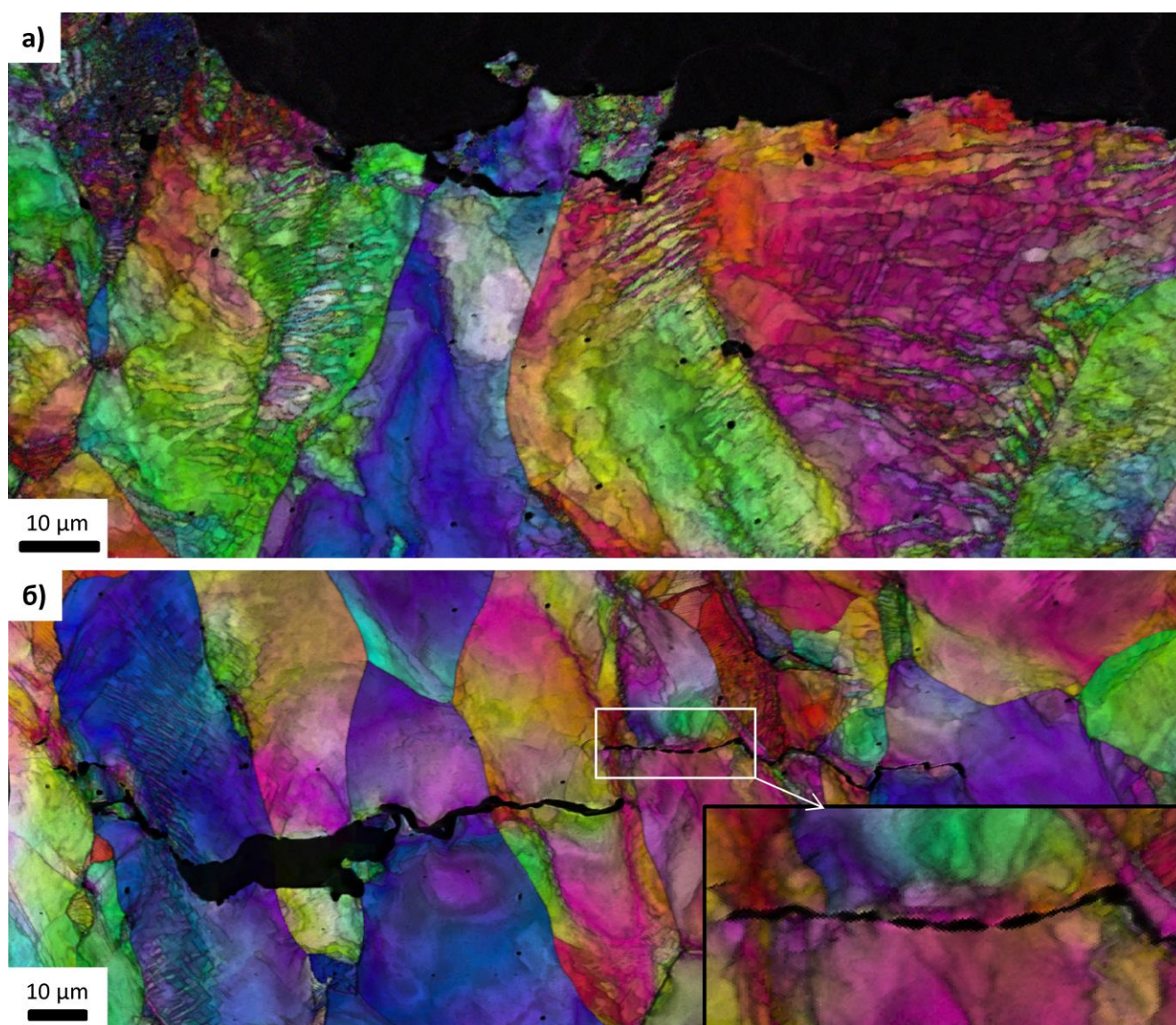


Рисунок 5.18 – Ориентационные карты, полученные методом EBSD на поперечном шлифе, в области непосредственно под поверхностью излома наводороженного образца – а) и вблизи трещины «рыбий глаз» - б)

Из полученных изображений следует, что в отличие от трещин скола, трещины в наводороженном образце: во-первых, не обязательно меняют свое направление при прохождении через высокоугловые границы зерен, во-вторых, могут расти по криволинейной траектории внутри зерна. Таким образом, создается впечатление, что их распространение происходит независимо от кристаллографической ориентации зерен. Полученные результаты хорошо объясняют изогнутый профиль и малые углы разориентировки сколоподобных фасеток в изломе наводороженных образцов. На рис. 5.17 и 5.18 также видно, что вблизи таких трещин наблюдается сильное искажение микроструктуры в результате образования множества малоугловых дислокационных границ. Это в очередной раз указывает на существенную роль пластической деформации в механизме роста трещин «рыбий глаз». Наконец, при ближайшем рассмотрении участка, отмеченного прямоугольником на рис. 5.18б, видно, что рост трещины «рыбий глаз», по крайней мере, на некоторых ее участках, происходит путем образования и слияния микропор (см. врезку на рис. 5.18б).

#### **5.4. Механизм формирования рельефа поверхности дефектов «рыбий глаз»**

Результаты подробного фрактографического исследования, проведенного в рамках настоящей работы, полностью подтверждают *сделанное в главе 4 предположение, о том, что рост трещин, приводящих к формированию дефектов «рыбий глаз», происходит за счет образования и слияния микропор.* В связи с этим, теории ВХ, согласно которым разрушение происходит по сколоподобному механизму, т.е. за счет раскрытия хрупкой трещины отрыва, можно считать неприменимыми для объяснения ВХ отожженной низкоуглеродистой стали. К таким теориям, в частности, относятся: декогезионная, теория водородо-гидридных кластеров и теория вязко-хрупкого перехода вблизи устья трещины. Их описание было приведено в главе 1. Если бы процесс формирования дефектов «рыбий глаз» протекал по одному из этих механизмов, он должен был бы сопровождаться интенсивной АЭ, чего не наблюдалось. Кроме того, было показано, что рельеф дефектов «рыбий глаз» не является результатом скола в структуре с высокой плотностью дислокаций. Учитывая вышесказанное, а также ряд других отличительных особенностей механизма разрушения наводороженного образца, установленных в данной работе при помощи методов СЭМ, КЛСМ и EBSD, можно утверждать, что фасетки, составляющие поверхность дефектов «рыбий глаз» в отожженной низкоуглеродистой стали, не являются фасетками скола. Строго говоря, даже использование термина «фасетка» в контексте описания дефектов "рыбий глаз" видится не вполне корректным. Поскольку эти, кажущиеся плоскими, участки поверхности разрушения наводороженной стали, как было установлено при помощи КЛСМ, на самом деле имеют достаточно сильно искривленную поверхность, такую, что средняя дисперсия при аппроксимации их плоскостью в 3 раза выше, чем для фасеток

скола. Поэтому, вероятно более правильно считать, что *поверхность дефектов типа «рыбий глаз» в охрупченной водородом отожженной низкоуглеродистой стали состоит из транскристаллитных "псевдо-фасеток" "псевдо-хрупкого" разрушения, представляющих собой искривленные, декорированные речным узором, участки поверхности излома, площадь и форма которых определяется границами ферритных зерен.*

Вопросы вызывает природа речного узора «псевдо-фасеток». Очевидно, что использовать классическое объяснение формирования речного узора на их поверхности (как известно, образование ступенек речного узора происходит в момент, когда фронт трещины скола пересекает, существующие в структуре дислокации) нельзя. Кроме того, по сравнению с фасетками скола, фасетки в наводороженной стали имеют значительно более сложный речной узор, состоящий из пересекающихся линий. Пока не вполне ясно как именно происходит образование такой морфологии и как она связана с нижележащей микроструктурой стали. С одной стороны, показано, что трещины в наводороженной стали растут путем образования и слияния микропор при участии интенсивной пластической деформации в окружающей их матрице, т.е., фактически, как при обычном вязком разрушении. С другой стороны данный процесс приводит к образованию в изломе совершенно несвойственной для такого механизма, фасетированной поверхности разрушения с хорошо выраженным речным узором. Последний, в свою очередь, имеет упорядоченную регулярную структуру, которая состоит из гребней отрыва, чередующихся с относительно плоскими, по-разному ориентированными, субфасетками. Очевидно, что формирование такой морфологии не может быть результатом слияния микропор, например, от неметаллических включений, случайным образом распределенных в металлической матрице. Пускай даже в относительно небольшом ее объеме, ограниченном размером пластической зоны впереди трещины. Для образования фасеток такого вида, необходимо, чтобы зарождение пор происходило вдоль некоторых элементов микроструктуры стали с такими же характерными размерами и также регулярно упорядоченных как те, что наблюдаются на поверхности фасеток. Однако до начала испытания ферритные зерна в отожженной низкоуглеродистой стали полностью однородны. Следовательно, возникновение структуры, определяющей впоследствии путь трещины, должно происходить непосредственно в процессе деформации. На это также указывает и тот факт, что формирование дефектов «рыбий глаз» начинается одновременно с пластической деформацией в стали. Принимая сказанное во внимание, можно предположить, что разрушение происходит вдоль полос скольжения. Такое явление иногда наблюдается, например, в аустенитных сталях, а также в никелевых, титановых и алюминиевых сплавах, т.е. в материалах, в которых затруднено поперечное скольжение. Считается, что, если, по каким-то причинам, в узкой полосе скольжения накапливается высокая степень деформации, и связанное с этим большое

количество дефектов, то две части кристалла разъединяются отрывом вдоль этой полосы скольжения [209]. При этом в изломе наблюдаются сколоподобные фасетки, ориентация которых соответствует кристаллографической плоскости скольжения [209]. Такой механизм разрушения в указанных сплавах может наблюдаться как с участием водорода, так и без него [110]. Хотя, по-видимому, водород может вносить некоторые изменения в механизм разрушения. Например, отмечено, что при наличии водорода в Fe-Ni-Co суперсплаве, разрушению вдоль полос скольжения предшествовало, зарождение пор на пересечении полос скольжения [210], чего в обычных условиях не наблюдается.

В железе и сталях с ОЦК решеткой легко активируется поперечное скольжение и в нормальных условиях они не склонны к такому виду разрушения. Тем не менее, в ряде случаев было показано, что плоские сколоподобные участки на поверхности разрушения железа и сталей, насыщенных водородом, могут иметь кристаллографическую ориентацию, соответствующую плоскостям скольжения  $\{110\}$  и  $\{112\}$  [105,108,132,133]. Механизм образования и роста трещин вдоль полос скольжения с участием водорода обсуждается в литературе. Водород может перемещаться на дислокациях (см. главу 1), поэтому повышенная его концентрация вдоль полос скольжения вполне ожидаема. Установлено, что благодаря специфике взаимодействия водорода с дислокациями он может в некоторой степени блокировать поперечное скольжение и усиливать планарное скольжение [110,113]. Линч считает, что этот эффект способствует зарождению пор на пересечениях полос скольжения [110]. Как только пор становится достаточно много, деформация локализуется еще сильнее, способствуя зарождению еще большего количества пор, т.е. процесс становится автокаталитическим [110]. Образование пор на пересечении полос скольжения, ориентированных параллельно ступенькам на поверхности разрушения наводороженного железа, было обнаружено в работах Нагумо [29]. Авторы работы [211] также считают, что сколоподобный рельеф наводороженной аустенитной стали с высоким содержанием азота мог быть сформирован в результате образования пор на пересечении полос скольжения. Вместе с тем установлено, что террасы на поверхности разрушения при ВХ, необязательно образуются по сколоподобному механизму. Как показывают детальные исследования рельефа таких, на первый взгляд, плоских бесструктурных участков в микромасштабе они могут иметь относительно развитую морфологию. Мартин предположила, что эта «холмистая» структура является либо результатом релаксации напряжений уже после прохождения фронта трещины, либо просто отражает путь трещины, пролегающий через область с максимальной локальной концентрацией водорода [212]. В комментариях к этой работе Линч заметил, что эта структура, на самом деле, может состоять не из выпуклостей, а из впадин, образованных в результате разрушения наноразмерных пор [213]. Позже это подтвердили авторы работы [214] исследовав

фасетки на поверхности разрушения наводороженных сталей X65 и X80 при помощи АСМ. Они считают, что формирование пор на поверхности фасеток происходит по механизму водородно-индуцированных вакансий. Согласно же представлениям Линча, это следствие роста трещины по механизму адсорбционно-индуцированной дислокационной эмиссии (см. главу 1).

Таким образом, существует достаточно фактов, указывающих на то, что разрушение может происходить вдоль полос скольжения, причем за счет образования и слияния микро- и нанопор. В главе 1 была рассмотрена схема формирования поверхности КС в наводороженной ферритной стали, предложенная авторами работы [139] (рис. 1.3), предусматривающая образование пор на пересечении полос скольжения. При такой схеме на поверхности разрушения должны наблюдаться гребни в виде зубцов с треугольным сечением, грани которых ориентированы параллельно полосам скольжения, а вершины декорированы пилообразными гребнями отрыва, что и наблюдали авторы в своей работе. Однако в настоящем исследовании геометрия поверхностей сколоподобного разрушения в большинстве случаев была иной. Как было показано выше, гребни на фасетках имели вид ступенек, а не зубцов (рис. 5.11, 5.13). Хотя на их вершинах также наблюдались пилообразные пластины, как и в работе [139], объяснить формирование таких ступенек с помощью схемы, представленной на рис. 1.3 нельзя. В связи с этим следует рассмотреть другой возможный вариант формирования такого типа поверхностей. Для любого твердого тела макроплоскость излома определяется плоскостью максимальных сдвиговых или нормальных напряжений. В то же время в микромасштабе разрушение происходит вдоль наиболее «слабых» элементов структуры этого твердого тела, но с минимально возможным отклонением траектории трещины от плоскости максимальных напряжений. Предположив, что в наводороженной стали разрушение осуществляется, преимущественно, вдоль полос скольжения, каким-либо образом ослабленных водородом, формирование морфологии фасеток на поверхности дефектов «рыбий глаз» в процессе одноосного растяжения можно представить в виде схемы, изображенной на рис. 5.19.

Первоначально, вблизи области максимальных напряжений (условно отмечена пунктирной линией) вдоль полос скольжения или на их пересечениях образуются микропоры (рис. 5.19а). Они постепенно сливаются друг с другом вдоль полос скольжения, ориентированных «более нормально» по отношению к оси растяжения. При этом образуются вязкие микротрещины (рис. 5.19б). По мере увеличения длины таких трещин влияние касательных напряжений усиливается и начинается сдвиг кристалла вдоль полос скольжения, ориентация которых ближе к вектору напряжений сдвига (рис. 5.19в). Наконец, когда перемычки «живого» металла между порами достигают критического размера, финальное разделение двух поверхностей разрушения происходит за счет вязкого разрушения с образованием гребней отрыва. В итоге формируется рельеф речного узора, изображенный

схематично на рис. 5.19г, который реально наблюдался в изломе наводороженного образца (рис. 5.13б).

При такой схеме разрушения, все разнообразие морфологий речного узора фасеток, составляющих поверхность дефектов «рыбий глаз», можно объяснить различной ориентацией зерен относительно оси растяжения и наличием нескольких систем скольжения. Например, отличия в структуре линий речного узора, представленных на рис. 5.11, могут быть обусловлены разным расстоянием между полосами скольжения, а также их различной ориентацией в зерне относительно оси растяжения. В то же время, если разрушение происходит вдоль полос скольжения, принадлежащих разным системам скольжения, то на поверхности фасеток должны присутствовать кластеры пересекающихся линий речного узора, как на рис. 5.10б-е. При этом гребни вязкого отрыва должны быть ориентированы в направлении финального сдвига одной части кристалла относительно другой.

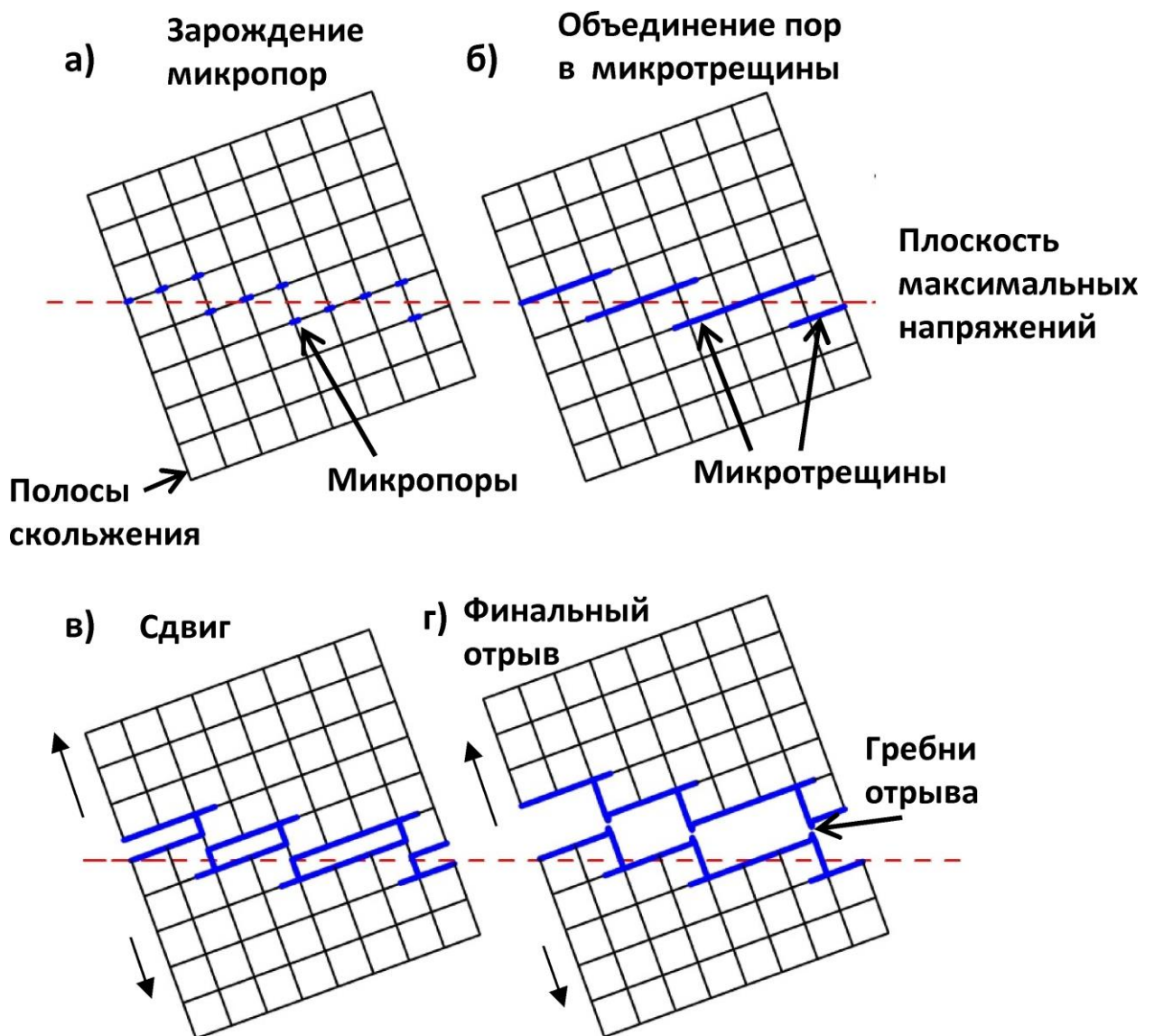


Рисунок 5.19 – Схематическое изображение механизма формирования рельефа фасеток, составляющих поверхность дефектов «рыбий глаз»



В настоящий момент, опираясь на полученные в данной работе результаты, нельзя сказать какой из «вязких» механизмов ВХ (см. раздел 1.2.4) играет решающую роль в формировании рельефа дефектов «рыбий глаз». Например, формирование зародышевых микро- и нанопор вдоль полос скольжения могло происходить как вследствие избыточных вакансий, стабилизированных молекулярным водородом, так и по механизму адсорбционно-индуцированной эмиссии дислокаций, предложенному Линчем, так и в результате локализации деформации в первичных плоскостях скольжения по механизму HELP.

### **5.5. Выводы по главе 5**

1. Рост трещин «рыбий глаз» в наводороженной низкоуглеродистой стали осуществляется за счет образования и слияния микропор, а механизм образования «псевдо-фасеток» на их поверхности не имеет отношения к сколу, в том числе в структурах с высокой плотностью дислокаций.

2. Поверхность дефектов типа «рыбий глаз» в охрупченной водородом отожженной низкоуглеродистой стали состоит из транскристаллитных «псевдо-фасеток» «псевдо-хрупкого» разрушения, представляющих собой искривленные, декорированные речным узором, участки поверхности излома, площадь и форма которых определяется границами ферритных зерен.

3. Морфология и рельеф поверхность дефектов «рыбий глаз» имеет ряд характерных особенностей, отличающих ее от поверхности скола: 1) средний угол разориентировки псевдо-фасеток в два раза ниже, чем у фасеток скола; 2) распределение углов разориентировки псевдо-фасеток логнормальное, а не нормальное как у фасеток скола, при практически одинаковой разориентировке зерен под изломом в обоих случаях; 3) в масштабе нескольких ферритных зерен шероховатость поверхности дефектов «рыбий глаз» в 3 раза ниже, чем у поверхности скола; 4) в то же время в масштабе одного ферритного зерна поверхность разрушения дефекта «рыбий глаз», наоборот, имеет гораздо менее плоский рельеф; 5) под поверхностью излома наблюдается сильное искажение микроструктуры стали и наличие множества малоугловых дислокационных границ.

## 6. ОСОБЕННОСТИ МЕХАНИЗМА ВОДОРОДНОЙ ХРУПКОСТИ И ПОВЕДЕНИЯ АКУСТИЧЕСКОЙ ЭМИССИИ ПРИ ИСПЫТАНИИ ВЫСОКОУГЛЕРОДИСТОЙ СТАЛИ В ВЫСОКОПРОЧНОМ СОСТОЯНИИ

Несмотря на то, что настоящее диссертационное исследование, главным образом, посвящено изучению ВХ низкоуглеродистой вязкой стали, представляло также интерес установить, в чем заключаются отличия механизма разрушения и поведения АЭ при ВХ высокоуглеродистой стали в высокопрочном состоянии. В связи с этим, с целью проведения такого сравнительного анализа в данной главе приведены результаты испытаний образцов стали 70 в высокопрочном состоянии, охрупченных водородом. Насыщение стали водородом происходило в процессе электролитического цинкования. Концентрацию водорода определяли методом плавления. Механические испытания производили по схеме трехточечного изгиба при различных скоростях деформации с одновременной регистрацией АЭ. Результаты данных исследований опубликованы в работах [215–220]

### 6.1. Влияние концентрации водорода и скорости деформации на механические свойства стали

В исходном состоянии (после закалки и отпуска) сталь 70 имеет структуру отпускаемого троостита (рис. 6.1а, б). В микроструктуре также наблюдается множество вытянутых неметаллических включений, которые согласно результатам рентгеноспектрального микроанализа являются сульфидами типа MnS (рис. 6.1в). Твердость стали составляет  $49 \pm 2$  HRC.

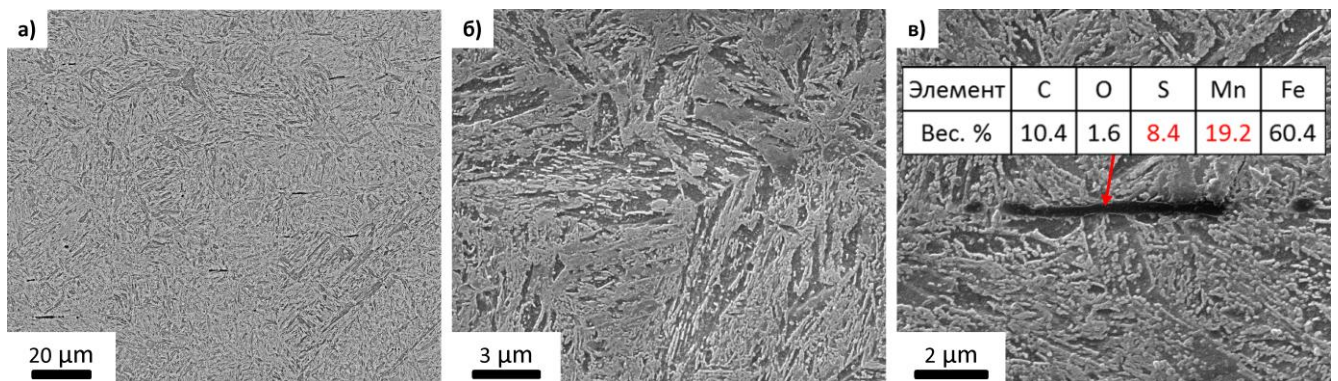


Рисунок 6.1 – Микроструктура стали 70 в высокопрочном состоянии, представляющая собой троостит отпуска – а, б) с множеством сульфидов типа MnS – в). СЭМ

Согласно данным, полученным методом газового анализа, электролитическое цинкование приводит к увеличению содержания водорода в стали с 1,1 до 12,4 ppm. Пластичность образцов (в данном случае испытания проводили по схеме трехточечного изгиба, поэтому в качестве основной характеристики пластичности использовали максимальный

прогиб до разрушения  $\Delta_{\max}$ ) при этом существенно падает (рис. 6.2). Потеря пластичности наводороженной стали усиливается с уменьшением скорости деформирования. Таким образом, можно заключить, что в результате электролитического цинкования в стали развилась обратимая ВХ.

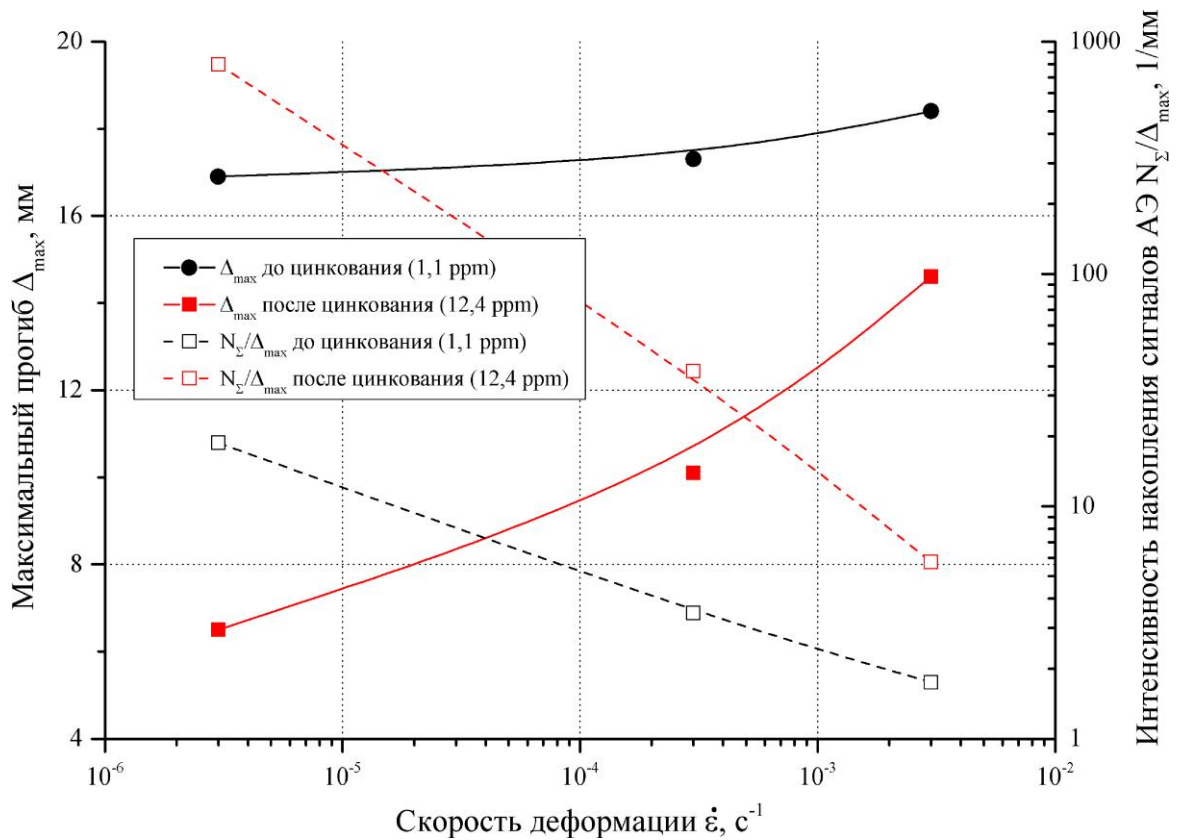


Рисунок 6.2 – Влияние состояния образца (концентрации водорода) и скорости деформации на пластичность (максимальный прогиб до разрушения  $\Delta_{\max}$ ) стали

## 6.2. Влияние концентрации водорода и скорости деформирования на поверхность разрушения

Поверхность разрушения образцов, не подвергавшихся цинкованию, при всех скоростях деформирования имеет преимущественно вязкий ямочный характер (рис. 6.3). Помимо этого в изломе встречаются отдельные фасетки межзеренного разрушения (отмечены точкой на рис. 6.3), а также присутствует множество больших и глубоких пор вытянутой формы (отмечены стрелкой на рис. 6.3б). Согласно химическому анализу стенок таких пор, они являются местами залегания сульфидов (рис. 6.3г). Последние, по-видимому, служат концентраторами напряжений и в процессе разрушения могут формировать характерные террасы, расположенные уступами (рис. 6.3в). В центральной части излома, как правило, наблюдается протяженная вторичная макротрещина, образованная в результате такого ступенчатого разрушения вдоль сульфидов (рис. 6.3а, в). Тем не менее, края трещины вязкие (рис. 6.3в).

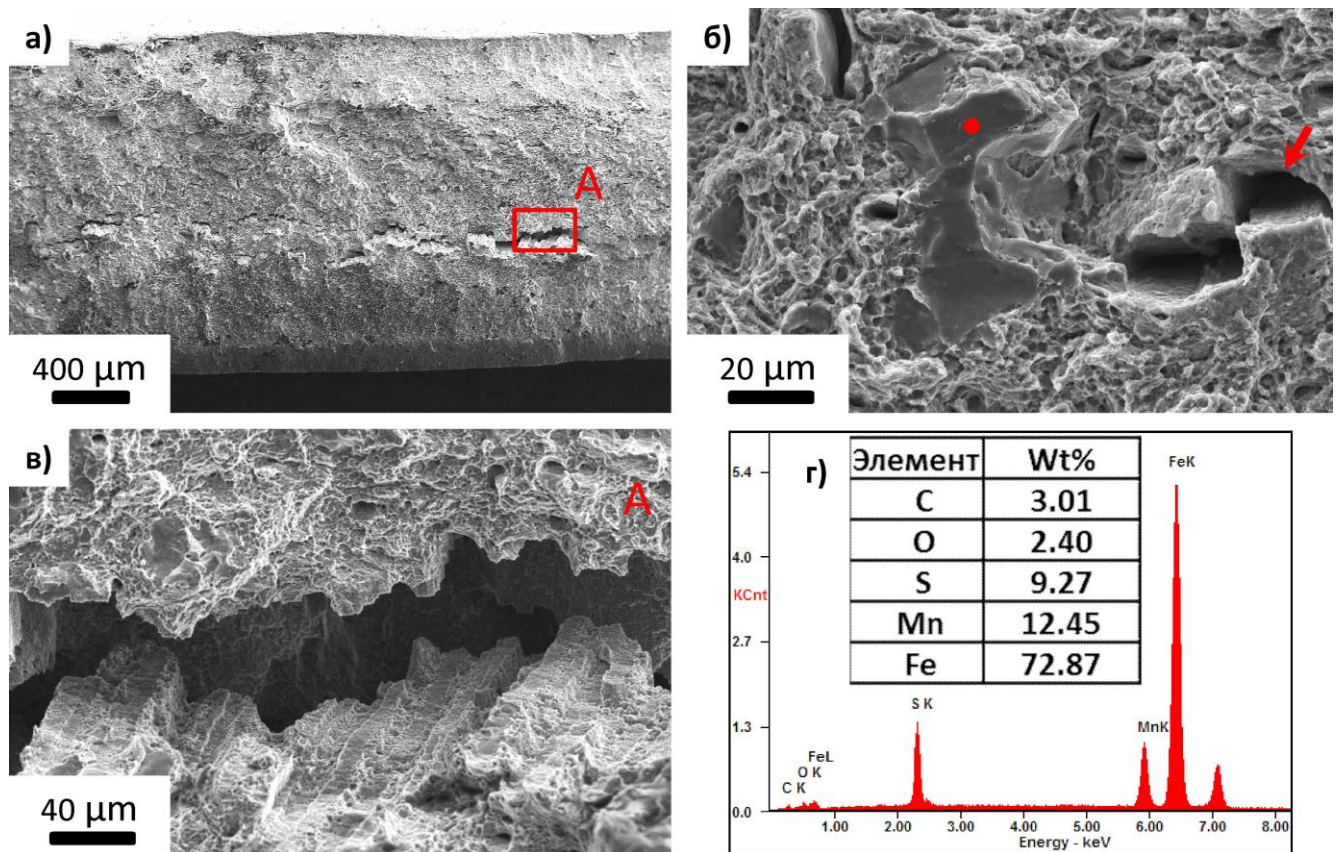


Рисунок 6.3 – Излом образца в исходном состоянии, разрушенного при высокой скорости деформации: а) – общий вид, б) – ямки, межзеренные фасетки и поры, в) – область ступенчатого разрушения вдоль сульфидов в области А, г) – химический состав стенок пор.

### СЭМ

Характер разрушения оцинкованных образцов имеет ряд отличий. В центральной части их изломов наблюдается область хрупкого межзеренного разрушения эллипсоидной формы (см. пунктирные линии на рис. 6.4а, д). В случае испытания при низкой скорости деформирования она простирается на всю толщину образца и на 5,5 мм в продольном направлении (рис. 6.4а). Ее границы в области А (рис. 6.4а) хорошо видны на снимке с большим увеличением, сделанном в режиме обратноотраженных электронов (рис. 6.4б). Как видно на рис. 6.4в морфология охрупченной зоны, главным образом, представлена участками межзеренного разрушения, перемежающимися с прослойками вязкого транскристаллитного типа. Поверхность разрушения, находящаяся вне зоны охрупчивания, имеет вязкий характер, аналогичный излому образца без покрытия (рис. 6.3б). Вдоль большой оси эллипса охрупченной зоны проходит макротрещина, уходящая вглубь образца перпендикулярно плоскости снимка (рис. 6.4а). Однако в отличие от транскристаллитного растрескивания в изломе образца без покрытия (рис. 6.3а, в), в данном случае трещина имеет ярко выраженный межзеренный характер (рис. 6.4г, область С на рис. 6.4а). Вместе с тем следы растрескивания по сульфидам в пределах охрупченной зоны отсутствуют. С увеличением скорости деформации

размер данной области уменьшается (рис. 6.4д). Например, в продольном направлении ее длина сокращается до 3 мм. Кроме того, увеличивается количество вязкой составляющей в самой охрупченной зоне (рис. 6.4е, область D на рис. 6.4а).

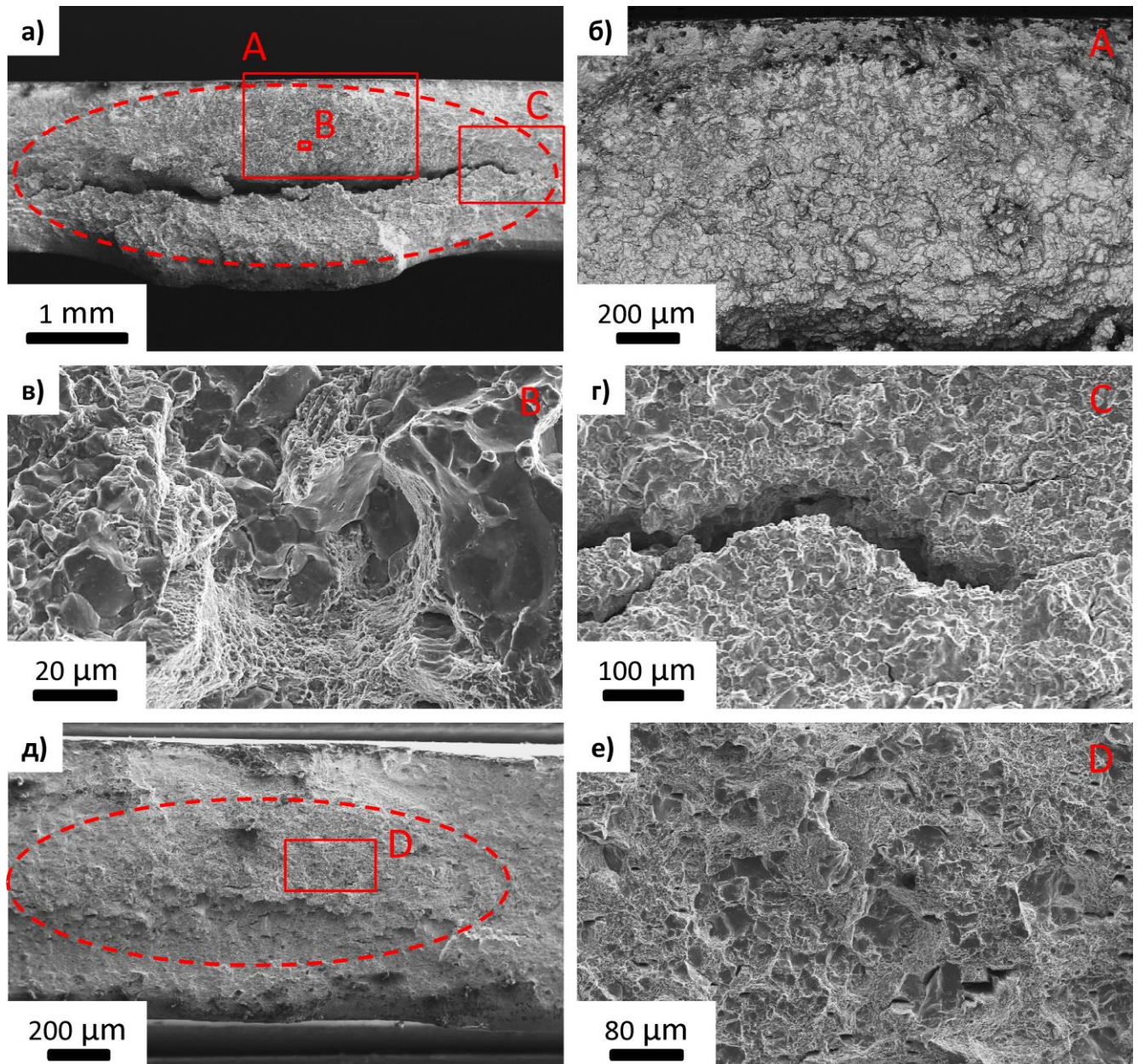


Рисунок 6.4 – Изломы оцинкованных образцов, разрушенных при низкой – а-г) и высокой – д, е) скоростях деформирования: а, д) – общий вид, б, в, г, е) – увеличенные области А, В, С, D соответственно. СЭМ

### 6.3. Влияние концентрации водорода и скорости деформации на поведение акустической эмиссии

При средней ( $3 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$ ) и высокой ( $3 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$ ) скоростях деформирования поведение АЭ при испытании исходных и оцинкованных образцов стали 70 на трехточечный изгиб, в целом, схоже с тем, что наблюдалось при растяжении отожженной низкоуглеродистой стали (рис. 6.5а-

г): вначале АЭ практически отсутствует; далее наблюдается хорошо выраженный пик  $U_{rms}$ , сменяющийся постепенным снижением уровня АЭ; наконец, перед разрушением происходит резкое возрастание активности АЭ, сопровождаемое высокоэнергетичными всплесками  $U_{rms}$ .

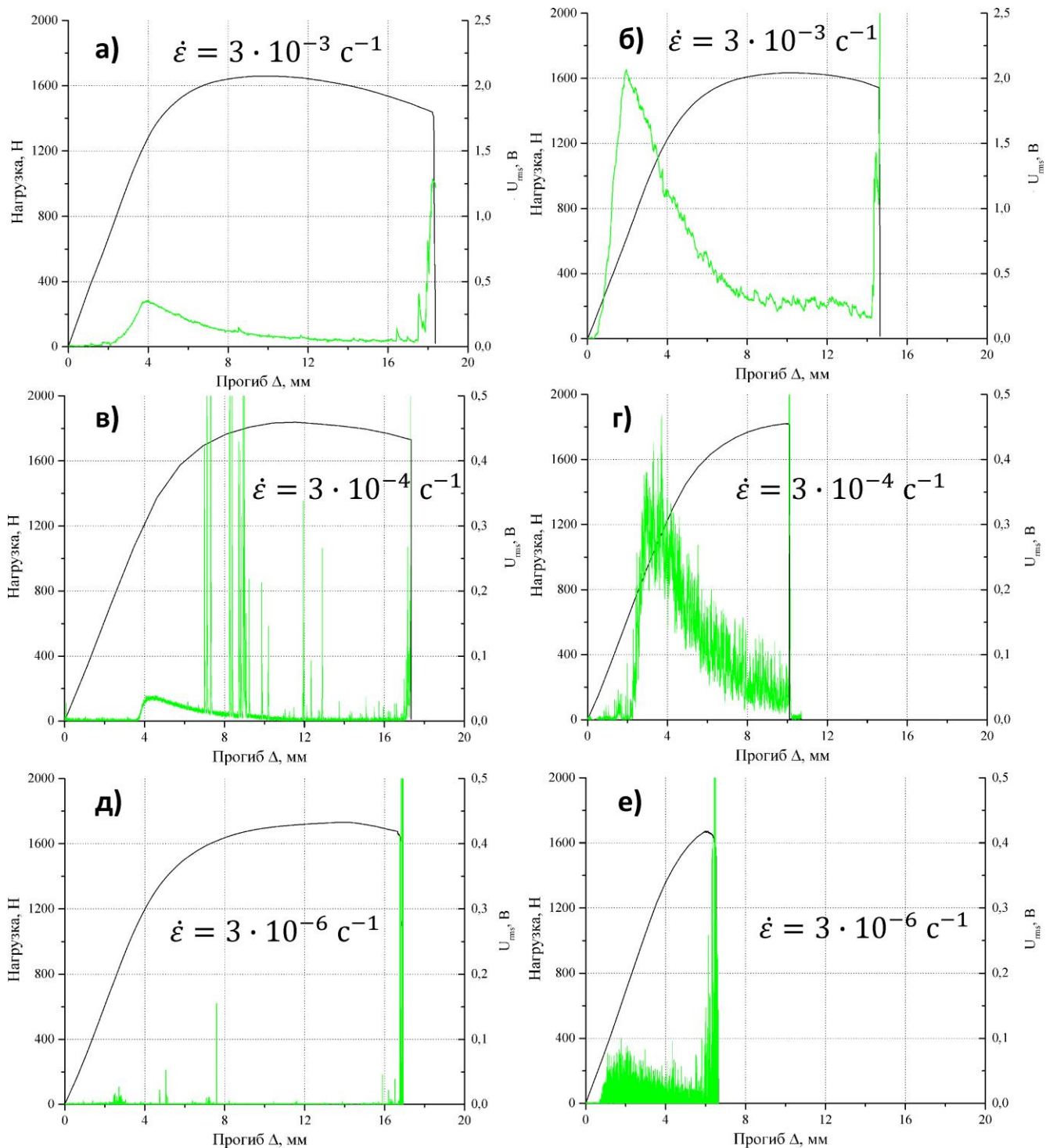


Рисунок 6.5 – Кривые изгиба и диаграммы изменения  $U_{rms}$  для образцов стали 70 до – а, в, д) и после – б, г, е) наводороживания, испытанных при разных скоростях деформирования

В случае образцов в исходном состоянии АЭ имеет, скорее, непрерывный вид (рис. 6.5а, в), хотя при  $\dot{\epsilon} = 3 \cdot 10^{-3} \text{ c}^{-1}$  можно заметить отдельные мощные всплески  $U_{rms}$ , по величине значительно превышающие средний уровень АЭ (рис. 6.5в). Пик  $U_{rms}$  в этих образцах в

точности соответствует условному пределу текучести стали. Его высота снижается пропорционально уменьшению скорости деформирования, так что при  $\dot{\epsilon} = 3 \cdot 10^{-6} \text{ с}^{-1}$  пик полностью исчезает (рис. 6.5д). Тем не менее, отдельные дискретные сигналы АЭ присутствуют и при низкой скорости деформирования.

Поведение АЭ в процессе испытания образцов, охрупченных водородом, имеет ряд характерных отличий (рис. 6.5б, г, е). Во-первых, при всех скоростях деформирования пик  $U_{rms}$  наблюдается в области квазиупругих деформаций, а не около условного предела текучести. Во-вторых, высота пика, а также средний уровень  $U_{rms}$  на протяжении всего испытания в 5-10 раз больше. В-третьих, пик  $U_{rms}$  можно наблюдать и при низкой скорости деформирования, однако в этом случае он представлен большим количеством отдельных дискретных импульсов АЭ (рис. 6.5е).

Помимо  $U_{rms}$  регистрировали сигналы АЭ классическим способом – по превышению порога. В ходе всех испытаний присутствовали события АЭ с волновой формой как непрерывного (рис. 6.6а), так и дискретного импульсного характера (рис. 6.6б). Вместе с тем сигналов АЭ последнего типа при испытании наводороженных образцов было существенно больше. Средняя интенсивность накопления сигналов АЭ в ходе эксперимента ( $N_{\Sigma}/\Delta_{max}$ ) также была значительно выше в случае образцов, охрупченных водородом (рис. 6.2). Кроме того, она росла с уменьшением скорости деформирования.

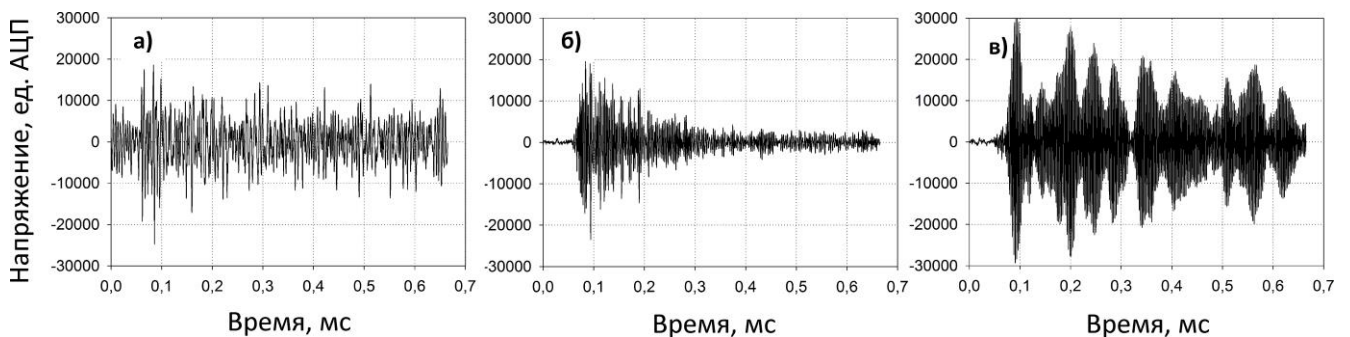


Рисунок 6.6 – Сигналы АЭ непрерывного – а) и дискретного импульсного – б, в) типов, зарегистрированных в ходе испытаний образцов стали 70

#### 6.4. Природа акустической эмиссии и стадийность разрушения высокопрочной стали, охрупченной водородом

Известно, что пластическая деформация, осуществляемая путем скольжения дислокаций, является источником АЭ непрерывного шумоподобного типа [163]. В настоящей работе, преимущественно, такой характер имеет АЭ в образцах, не подвергавшихся наводороживанию. При относительно высоких скоростях деформирования ее можно наблюдать в виде отчетливого пика  $U_{rms}$  в области условного предела текучести, высота которого уменьшается с понижением

скорости деформации (рис. 6.5а, в). Такое поведение АЭ свойственно для многих материалов, в том числе сталей, и указывает на дислокационную природу ее источника [163].

В качестве источников АЭ дискретного импульсного типа, как правило, рассматривают различные процессы разрушения: хрупкое растрескивание, декогезия вдоль различных границ раздела и т.д. В частности, неоднократно было показано, что межзеренное растрескивание при ВХ также сопровождается интенсивной АЭ дискретного типа [170–176]. Данные сведения хорошо согласуются с результатами, полученными в настоящем исследовании. Действительно, было установлено, что увеличение хрупкой межзеренной составляющей в изломе стали 70, обусловленное развитием в ней обратимой ВХ, сопровождается увеличением количества зарегистрированных сигналов АЭ и высоты пика  $U_{rms}$ . Фактически, при низкой скорости деформирования наводороженного образца, когда наблюдается максимальная степень охрупчивания и, соответственно, наибольшее количество межзеренной составляющей в изломе, пик  $U_{rms}$  полностью сформирован дискретными сигналами АЭ (рис. 6.5е). Следовательно, можно заключить, что основным источником дискретной АЭ при испытании высокопрочной стали 70 на трехточечный изгиб является межзеренное растрескивание. Как было показано, отдельные участки межзеренного разрушения были обнаружены и в изломах образцов, не подвергавшихся наводороживанию (рис. 6.3б). Это может объяснить наличие дискретных импульсов АЭ на соответствующих диаграммах  $U_{rms}$ , представленных на рис. 6.5в, д. Кроме того, как следует из литературы [221–223], источником дискретной АЭ также может быть разрушение сульфидов или отслаивание вдоль их границ с матрицей. Учитывая большое количество разрушенных сульфидов и, образованных вдоль них трещин, которые были обнаружены в изломах исходных образцов (рис. 6.3в, г), данный вариант тоже выглядит вполне вероятным. Тем не менее, вклад в общую АЭ от разрушения сульфидов, по-видимому, небольшой.

Таким образом, при испытании образцов высокопрочной стали 70 до и после цинкования имеются два основных источника АЭ: 1) пластическая деформация скольжением, вызывающая АЭ непрерывного типа и 2) межзеренное растрескивание, сопровождающееся, АЭ импульсного характера. При низкой скорости деформирования пластическая деформация сильно растянута во времени и вклад от нее в общий уровень АЭ небольшой, поэтому, если других источников сигналов мало, как в случае образцов в исходном состоянии, то и активность АЭ минимальная (рис. 6.5д). В то же время в наводороженных образцах при данной скорости деформирования наблюдается интенсивная дискретная АЭ, т.к. разрушение идет преимущественно по межзеренному механизму (рис. 6.5е). С увеличением скорости деформирования вклад непрерывной АЭ, связанной с пластической деформацией, становится ощутимым и высота пика  $U_{rms}$  растет (рис. 6.5а-г). В то же время в наводороженных образцах на нее накладывается



дискретная АЭ от межзеренного растрескивания, поэтому высота пика в них значительно выше (рис. 6.5б, г). Судя по тому, что пик  $U_{rms}$  при этом смещается в область квазиупругих деформаций, растрескивание начинается задолго до условного предела текучести. Следовательно, механизм этого процесса напрямую не связан с равномерной пластической деформацией в образце, в отличие от ВХ низкоуглеродистой стали. Как будет показано далее кинетика накопления повреждений в высокопрочной стали, охрупченной водородом, тоже сильно отличается.

Зная, что при низкой скорости деформирования АЭ в наводороженных образцах связана, в основном, с межзеренным растрескиванием, можно установить стадийность и кинетику разрушения стали (рис. 6.7).

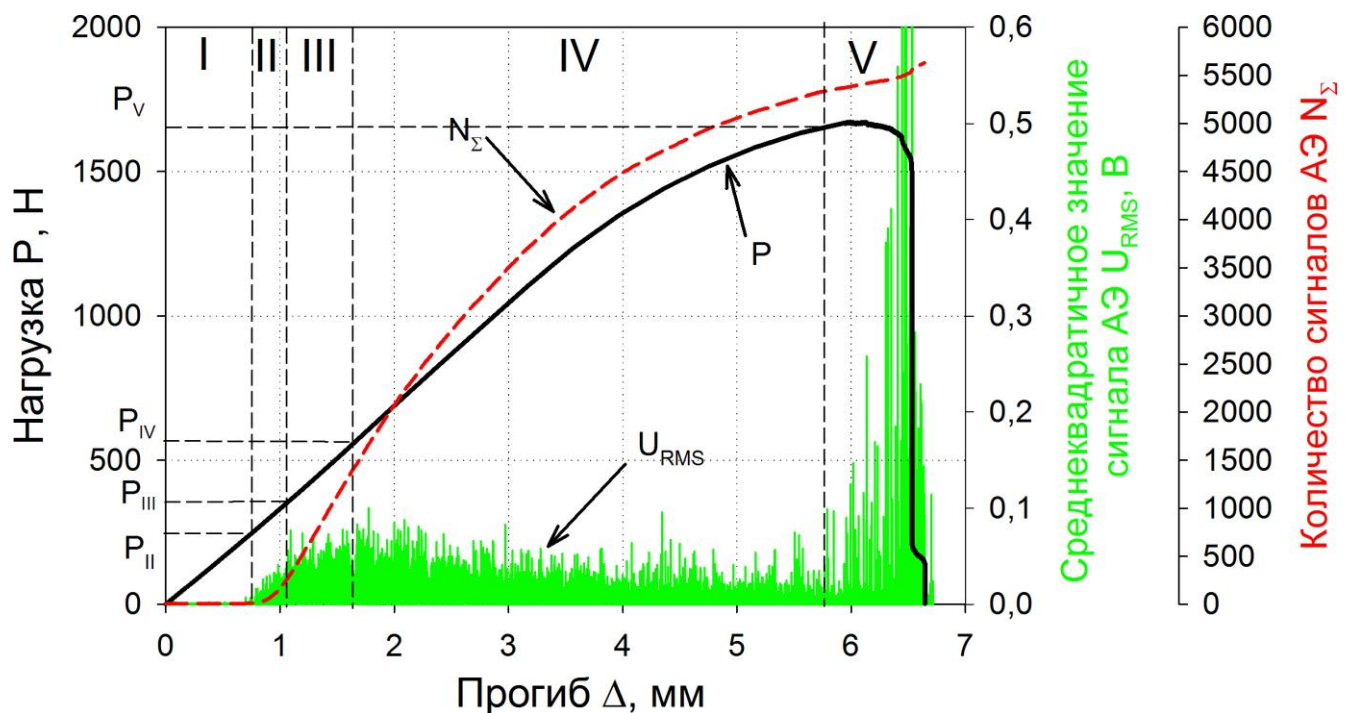


Рисунок 6.7 – Стадийность разрушения в процессе испытания на трехточечный изгиб образцов высокопрочной стали 70, охрупченной водородом

На начальном этапе нагружения, до нагрузки  $P_{II}$  (см. таблицу 6.1, стадия I) наблюдается «тихая» зона, т.е. АЭ практически отсутствует (рис. 6.7). Известно, что при испытаниях на замедленное разрушение (при статической нагрузке) наводороженных образцов с надрезом из высокопрочной стали, в начальный момент времени наблюдается т.н. «инкубационный» период. Согласно [141,175] на этом этапе в образце активируется процесс перераспределения водорода под действием градиента напряжений, который приводит к скоплению водорода в области максимальных трехосных растягивающих напряжений вблизи надреза, и, как следствие, к образованию магистральной трещины. Поскольку данные процессы протекают достаточно медленно, а их масштаб сравнительно мал, активность АЭ на данном этапе минимальна [175]. «Тихая» зона, наблюдаемая в настоящей работе, в некотором смысле

аналогична инкубационному периоду. Отличие заключается в том, что в случае монотонно возрастающей нагрузки, при отсутствии искусственно созданного концентратора напряжений, но при наличии большого числа естественных концентраторов напряжений и ловушек водорода (сульфидов типа MnS, границ зерен и др.), должно происходить зарождение нескольких микротрещин, и, по-видимому, только дальнейшее их развитие и объединение может привести к образованию магистральной трещины.

Таблица 6.1 – Параметры АЭ на различных стадиях разрушения оцинкованных образцов стали 70

Стадия	Средняя скорость		
	накопления сигналов, сигнал/с	накопления энергии сигналов, у. е./с	приращения $U_{rms}$ , мВ/с
I	0,05	0,65	0,01
II	3,01	624,10	15,03
III	8,30	1716,85	72,49
IV	3,53	79,43	22,32
V	1,29	143,16	44,07

Действительно, при достижении некоторой критической нагрузки  $P_{II}$  (стадия II) резко интенсифицируется процесс растрескивания, о чем свидетельствует появление сигналов АЭ, скорость накопления которых быстро растет до тех пор, пока не достигнет некоторого постоянного значения при нагрузке  $P_{III}$  (рис. 6.7). Кроме этого, наблюдается рост  $U_{rms}$  (см. таблицу 6.1). Объяснить такое поведение АЭ можно следующим образом. На стадии II ( $P_{II} < P < P_{III}$ ) напряжения в зонах, обогащенных водородом, по-видимому, достигают критических значений, что приводит к началу множественного трещинообразования. Этот процесс, по всей видимости, начинается с поверхности образца, вследствие высокой концентрации здесь водорода, а также максимальных напряжений (растягивающих с одной стороны и сжимающих с другой). Из-за большого числа концентраторов напряжений, обогащенных водородом, растрескивание может начаться сразу в нескольких местах поверхности и приповерхностного слоя. При этом с ростом напряжений по толщине образца в процессе увеличения нагрузки число очагов разрушения и, соответственно, количество сигналов АЭ будет расти. По этой причине скорость накопления сигналов АЭ на стадии II существенно зависит от величины действующей нагрузки.

Начиная с нагрузки  $P_{III}$  (стадия III) процесс растрескивания происходит с постоянной высокой скоростью независимо от действующих напряжений и, вероятно, контролируется диффузией водорода (по аналогии со стадией метастабильного роста трещины [141]). Акты микроразрушения следуют один за другим с высокой частотой, о чем свидетельствует кривая

накопления и форма сигналов АЭ (см. рис. 6.7 и таблицу 6.1), регистрируемых на данном этапе (рис. 6.6в).

При нагрузке  $P_{IV}$  происходит спад активности АЭ (стадия IV): снижаются скорости накопления энергии и количества дискретных сигналов АЭ, уменьшается и скорость приращения  $U_{rms}$  (см. таблицу 6.1 и рис. 6.7).

Фактически, с самого начала испытаний конкурируют два механизма формоизменения (или накопления остаточной деформации) – собственно пластическая деформация и деструкция, выражающаяся в зарождении микротрещин и их дальнейшем закритическом росте. При этом изменение скорости накопления  $N_{\Sigma}$ , по-видимому, является следствием изменения скорости образования и роста микротрещин, т.к. пластическая деформация при данной скорости деформирования практически не дает вклада в АЭ. Постоянное снижение площади эффективного поперечного сечения образца в результате деструкции материала активизирует на стадии IV механизм локализованной пластической деформации между уже образовавшимися дефектами, посредством которого начинается формирование магистральной трещины. Об этом могут свидетельствовать также островки вязкого разрушения между участками межзеренного растрескивания (рис. 6.4г). Одновременное слияние микротрещин и снижение активности АЭ на стадии образования магистральной трещины наблюдали также в работе [224] при испытании ненаводороженной низкоуглеродистой стали.

При нагрузке  $P_V$  наступает стадия V (предразрушения и разрушения), соответствующая стадии III (нестационарного роста трещины) в работе [141]. Она характеризуется резким возрастанием энергии АЭ, что явным образом отражается на скорости накопления энергии сигналов АЭ и скорости приращения  $U_{rms}$  (см. таблицу 6.1 и рис. 6.7). Данный факт, вероятно, объясняется образованием магистральной трещины критического размера и ее ускоренным распространением по вязкому механизму через живое сечение образца. Следует отметить, что скорость накопления сигналов АЭ на стадии V продолжает снижаться, при этом их энергия растет (см. таблицу 6.1). Поэтому для идентификации стадии V целесообразно руководствоваться скоростью накопления  $U_{rms}$  или энергии сигналов АЭ.

Полученные результаты показывают, что кинетика разрушения наводороженных гладких образцов высокопрочной стали в условиях монотонно возрастающей нагрузки имеет ряд особенностей по сравнению со случаем статического нагружения образцов с надрезом в работах [141,175]. Наличие надреза на образце приводит к тому, что уже к концу инкубационного периода (стадии I) формируется магистральная трещина. По этой причине стадии множественного зарождения и роста микротрещин – II и III, которые наблюдаются при испытании гладких образцов (рис. 6.7), в этом случае фактически отсутствуют. Если же надреза нет, то образование магистральной трещины и дальнейший ее рост на стадии IV происходит

путем объединения микротрещин, достигших критического размера на стадии III. При этом нагружение с постоянной скоростью приводит к тому, что объединение микротрещин происходит посредством локализованной пластической деформации. Поскольку вклад пластической деформации в общий уровень АЭ, по сравнению с хрупким разрушением, незначителен, активность АЭ на данном этапе снижается. В то же время под действием статической нагрузки рост зародившейся магистральной трещины контролируется диффузией водорода к ее устью, поэтому движение трещины происходит по хрупкому механизму с постоянной скоростью. Это в свою очередь приводит к накоплению сигналов АЭ с практически постоянной скоростью, что и наблюдали авторы работы [175] на стадии II – метастабильного роста трещины по версии Трояно [141].

Из описанных в настоящей главе результатов и приведенных выше рассуждений следует, что кинетика и механизм разрушения при ВХ сталей в высокопрочном и вязком состояниях сильно отличаются. Как было показано в главе 4, необходимым условием для образования и роста трещин «рыбий глаз» является протекание пластической деформации в образце. В то же время данные, описанные в настоящей главе, свидетельствуют о том, что в высокопрочной стали этого не требуется: межзеренное растрескивание инициируется под действием водорода в квазиупругой области деформации при сравнительно невысоких нагрузках. При этом разрушение, по-видимому, происходит по «хрупкому» механизму отрыва вдоль границ аустенитных зерен, о чем свидетельствует высокоэнергетичная АЭ, сопровождающая рост трещин в такой стали.

### **6.5. Выводы по главе 6**

1. В процессе трехточечного изгиба образцов высокопрочной стали 70 до и после наводороживания с постоянной скоростью деформирования имеются два основных активных источника акустической эмиссии: 1) пластическая деформация скольжением, вызывающая акустическую эмиссию непрерывного типа и 2) межзеренное растрескивание, сопровождающееся, акустической эмиссией импульсного характера.

2. Наводороживание образцов и уменьшение скорости деформирования стимулирует развитие межзеренного хрупкого разрушения и, как следствие, приводит к увеличению интенсивности и активности акустической эмиссии импульсного типа.

3. Процесс разрушения гладких образцов стали в высокопрочном состоянии, охрупченной в процессе цинкования водородом, в условиях медленного активного нагружения включает пять характерных стадий, которые надежно идентифицируются по поведению АЭ: I – инкубационный период, когда активность АЭ минимальна и происходит зарождение микротрещин; II – стадия ускоренного накопления повреждений, сопровождающаяся

возрастанием скорости накопления сигналов АЭ, их энергии и среднеквадратичного напряжения  $U_{rms}$ ; III – стадия стационарного накопления повреждений, при которой активность АЭ практически неизменна; IV – стадия завершения формирования индивидуальных трещин, начала их коагуляции с участием пластической деформации и формирования магистральной трещины, сопровождающаяся снижением скорости накопления сигналов АЭ и значений  $U_{rms}$ ; V – стадия нестабильного роста магистральной трещины критических размеров и катастрофического разрушения.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Результаты, полученные в ходе проведенного исследования, позволили глубже взглянуть на физическую природу ВХ низкоуглеродистых сталей. В работе показано, что потеря макропластичности стали под действием растворенного в ней водорода, на микро уровне вызывается процессом сильно локализованного вязкого разрушения, который включает интенсивную пластическую деформацию в ограниченном объеме металла с последующим ростом в этой области трещин по механизму образования и слияния микро пор. В результате чего в изломе появляются характерные дефекты типа «рыбий глаз». При этом специфическая фасетированная морфология их поверхности, часто описываемая термином «квазискол», к, собственно, сколу, равно как и к другим механизмам хрупкого разрушения, по-видимому, не имеет никакого отношения. На это, в частности, указывает отсутствие ощутимого отклика АЭ в процессе роста трещин «рыбий глаз». Данный факт еще раз доказывает высокую опасность явления ВХ, поскольку из результатов работы фактически следует, что возможность АЭ контроля роста трещин, развивающихся под действием водорода в низкоуглеродистых сталях, находится под сомнением. Даже, несмотря на чрезвычайно высокую чувствительность метода АЭ к процессам перестройки внутренней структуры материала и современную аппаратуру, примененную в настоящей работе. Вероятно, дальнейшие разработки в области обработки и фильтрации сигналов АЭ, позволяющие выделять полезную составляющую из слабых шумоподобных сигналов и проводить идентификацию ее источников, могли бы исправить в лучшую сторону обозначенную ситуацию. Полученные результаты хорошо согласуются с одной из популярных на сегодняшний день точек зрения о механизме ВХ. Согласно группе теорий, в основе которых лежит эта идея, водород локально интенсифицирует процессы пластической деформации и инициирует специфический механизм вязкого разрушения. Однако для того, чтобы выяснить какая из предложенных теорий подобного типа (HELP, AIDE или HESIV) имеет превалирующее значение для процесса роста трещин при ВХ вязких сталей, все же требуются дополнительные исследования.

Важным с практической точки зрения для дальнейших научных исследований в области ВХ является надежно установленный в данной работе вид зависимости концентрации водорода от плотности тока наводороживания. Используя полученные результаты, в лабораторных исследованиях можно задавать необходимые концентрации водорода в стали, зная ее свойства и параметры электролиза.

## ВЫВОДЫ

1. Формирование дефектов типа «рыбий глаз» в отожженной низкоуглеродистой стали, обусловленное наличием в ней диффузионно-подвижного водорода, активируется одновременно с началом пластической деформации, интенсифицируется на стадии локализованной деформации и происходит в результате роста транскристаллитных трещин по механизму образования и слияния микропор.

2. Поверхность дефектов типа «рыбий глаз» в охрупченной водородом отожженной низкоуглеродистой стали состоит из транскристаллитных «псевдо-фасеток» «псевдо-хрупкого» разрушения, представляющих собой искривленные, декорированные речным узором, участки поверхности излома, площадь и форма которых определяется границами ферритных зерен, а средний угол разориентировки составляет  $19 \pm 11^\circ$ , что, примерно, два раза ниже, чем у фасеток скола.

3. Средняя интенсивность акустической эмиссии в процессе одноосного растяжения отожженной низкоуглеродистой стали может уменьшаться или увеличиваться в зависимости от концентрации предварительно введенного в сталь водорода, однако эти эффекты не связаны напрямую с процессом роста трещин «рыбий глаз», который не сопровождается одномоментным высвобождением большого количества энергии и не вызывает акустической эмиссии с амплитудой, достаточной для ее регистрации при помощи стандартной аппаратуры.

4. Эффект снижения энергии акустической эмиссии на начальном участке диаграммы растяжения отожженной низкоуглеродистой стали в результате ее наводороживания связан с сокращением протяженности площадки текучести.

5. Процесс разрушения высокоуглеродистой высокопрочной стали, охрупченной водородом, начинается в квазиупругой области деформации и включает 5 характерных стадий: I – инкубационный период (активность АЭ минимальна, происходит зарождение микротрещин), II – стадия возрастания активности АЭ (скорость накопления повреждений растет), III – стадия постоянной активности АЭ (скорость накопления повреждений неизменна), IV – стадия снижения активности АЭ (интенсивность растрескивания снижается), V – стадия предразрушения и разрушения (образование магистральной трещины и разрушение).

6. Зависимость концентрации диффузионно-подвижного водорода  $C_H^{Диф}$  в низкоуглеродистой стали от плотности тока электролитического наводороживания  $i$  при постоянном времени электролиза имеет сигмоидальный вид с тремя хорошо выраженными участками: 1) – практически линейный и относительно медленный рост  $C_H^{Диф}$  при  $i < i_b$ , где  $i_b$  – плотность тока начала блистеринга, зависящая от прочности стали 2) – ускоренный рост  $C_H^{Диф}$  в

интервале  $i_s > i > i_b$ , контролируемый процессом блистеринга, 3) – постоянный уровень  $C_H^{Диф}$  и степени поврежденности поверхности стали при  $i > i_s$ .

7. Блистеры и трещины, возникающие в процессе наводороживания, сами по себе, практически, не оказывают влияния на пластичность низкоуглеродистой отожженной стали. Вместо этого, они играют роль центров локализации диффузионно-подвижного водорода и очагов зарождения дефектов «рыбий глаз».



## БЛАГОДАРНОСТИ

Выражаю искреннюю благодарность своему научному руководителю Алексею Юрьевичу Виноградову за время, посвященное моей работе, большую помощь в подготовке публикаций и переданный мне бесценный опыт проведения научных исследований. Отдельное спасибо хочу сказать моему отцу и наставнику Дмитрию Львовичу Мерсону за постоянный интерес к моей работе, многочисленные рекомендации, ценные замечания и проявленную заботу. Кроме того, хотелось бы выразить признательность всему коллективу НИО-2 и, в особенности, Полуянову Виталию Александровичу, Данюку Алексею Валерьевичу и Ясникову Игорю Станиславовичу за помощь в проведении экспериментов, многие часы дискуссий и обсуждений. Слова благодарности, также выражаю сотрудникам НИТУ МИСиС профессору Кудре Александру Викторовичу и Траченко Виктору Александровичу за предоставленное программное обеспечение, без которого часть работы выполнить было бы невозможно. Спасибо моей маме и моей девушке, которые все это время подбадривали меня и терпеливо выслушивали мои «увлекательные» истории про водородную хрупкость. Без их поддержки я бы не справился.

**СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ**

1. Шрейдер А. В. Водород в металлах / А. В. Шрейдер. – М. : Знание, 1979. – 64 с.
2. Карпенко Г. В. Влияние водорода на структуру и свойства стали / Г. В. Карпенко, Р. И. Крипякевич. – М. : Metallurgizdat, 1962. – 198 с.
3. Арчаков Ю. И. Водородная коррозия стали / Ю. И. Арчаков. – М. : Metallurgiya, 1985. – 192 с.
4. Арчаков Ю. И. Водородоустойчивость стали / Ю. И. Арчаков. – М. : Metallurgiya, 1978. – 152 с.
5. Коттерилл П. Водородная хрупкость металлов / П. Коттерилл. – М. : Metallurgizdat, 1963. – 117 с.
6. Колачев Б. А. Водородная хрупкость металлов / Б. А. Колачев. – М. : Metallurgiya, 1985. – 216 с.
7. Галактионова Н. А. Водород в металлах / Н. А. Галактионова. – М.: Metallurgiya, 1967. – 302 с.
8. Гельд П. В. Водород в металлах и сплавах / П. В. Гельд, Р. А. Рябов. – М. : Metallurgiya, 1974. – 272 с.
9. Спивак Л. В. Водород и механическое последствие в металлах и сплавах / Л. В. Спивак, Н. Е. Скрябина, М. Я. Кац. – Пермь: Издательство Пермского университета, 1993. – 343 с.
10. Штремель М. А. Разрушение. В 2 кн. Кн. 2. Разрушение структур / М. А. Штремель. М. : МИСиС, 1997. 527 с.
11. Turnbull A. Hydrogen diffusion and trapping in metals // Gaseous hydrogen embrittlement of materials in energy technologies / ed. by R. P. Gangloff, B. P. Somerday. Philadelphia: Woodhead Publishing Limited, 2012. P. 89–128.
12. Мороз Л. С. Водородная хрупкость металлов / Л. С. Мороз, Б. Б. Чечулин. – М. : Metallurgiya, 1967. – 255 с.
13. Oriani R. A. The diffusion and trapping of hydrogen in steel / R. A. Oriani // Acta Metall. 1970. Vol. 18, № 1. P. 147–157.
14. Krom A. Hydrogen trapping models in steel / A. Krom, A. Bakker // Metall. Mater. Trans. B. 2000. Vol. 31, № 6. P. 1475–1482.
15. Condon J. B. Hydrogen bubbles in metals / J. B. Condon, T. Schober // J. Nucl. Mater. 1993. Vol. 207. P. 1–24.
16. Wert C. A. Trapping of Interstitials in Metals / C. A. Wert, R. C. Frank // Annu. Rev. Mater. Sci. 1983. Vol. 13, № 1. P. 139–172.
17. Lee J. Y. A trapping theory of hydrogen in pure iron / J. Y. Lee, J. L. Lee // Philos. Mag. A.

1987. Vol. 56, № 3. P. 293–309.
18. Choo W. Y. Thermal analysis of trapped hydrogen in pure iron / W. Y. Choo, J. Lee // *Metall. Trans. A*. 1982. Vol. 13, № 1. P. 135–140.
  19. Choo W. Y. Hydrogen trapping phenomena in carbon steel / W. Y. Choo, J. Lee // *J. Mater. Sci.* 1982. Vol. 17, № 7. P. 1930–1938.
  20. Hong G. W. The interaction of hydrogen and the cementite-ferrite interface in carbon steel / G. W. Hong, J. Y. Lee // *J. Mater. Sci.* 1983. Vol. 18, № 1. P. 271–277.
  21. Lee J. Y. Hydrogen trapping phenomena in metals with B.C.C. and F.C.C. crystals structures by the desorption thermal analysis technique / J. Y. Lee, S. M. Lee // *Surf. Coatings Technol.* 1986. Vol. 28, № 3–4. P. 301–314.
  22. Pressouyre G. M. A classification of hydrogen traps in steel // *Metall. Trans. A*. 1979. Vol. 10, № 10. P. 1571–1573.
  23. Lee H. G. Hydrogen trapping by TiC particles in iron / H. G. Lee, J. Y. Lee // *Acta Metall.* 1984. Vol. 32, № 1. P. 131–136.
  24. Kedzierzawski P. Hydrogen Trapping in Iron and Iron Alloys // *Hydrogen Degradation of Ferrous Alloys* / ed. by R. A. Oriani, J. P. Hirth, M. Smialowski. New Jersey : Noyes Publications. 1985. P. 271–288.
  25. Lee J. L. The effect of lattice defects induced by cathodic hydrogen charging on the apparent diffusivity of hydrogen in pure iron / J. L. Lee, J. Y. Lee // *J. Mater. Sci.* 1987. Vol. 22, № 11. P. 3939–3948.
  26. Choo W. Effect of cathodic charging current density on the apparent hydrogen diffusivity through pure iron // *J. Mater. Sci.* 1984. Vol. 19, № 8. P. 2633–2638.
  27. Griesche A. Three-dimensional imaging of hydrogen blister in iron with neutron tomography / A. Griesche [et al.] // *Acta Mater.* 2014. Vol. 78. P. 14–22.
  28. Kedzierzawski P. Diffusivity of hydrogen and its isotopes in iron alloys // *Hydrogen Degradation of Ferrous Alloys* / ed. by R. A. Oriani, J. P. Hirth, M. Smialowski. New Jersey : Noyes Publications. 1985. P. 271–288.
  29. Nagumo M. *Fundamentals of hydrogen embrittlement* / M. Nagumo. – Singapore: Springer Singapore, 2016. – 241 p.
  30. Tien J. Hydrogen transport by dislocations / J. Tien [et al.] // *Metall. Mater. Trans. A*. 1976. Vol. 7, № 6. P. 821–829.
  31. Louthan Jr M. R. Hydrogen embrittlement of metals / Jr M. R. Louthan [et al.] // *Mater. Sci. Eng.* 1972. Vol. 10. P. 357–368.
  32. Donovan J. Sorption of tritium by nickel during plastic deformation // *Metall. Mater. Trans. A*. 1976. Vol. 7, № 1. P. 145–149.

33. Foster L. Structures revealed in zone refined aluminum by tritium decoration / L. Foster, T. Jack, W. Hill // *Metall. Mater. Trans. B.* 1970. Vol. 1, № 11. P. 3117–3124.
34. Walter R. J. On the mechanism of hydrogen-environment embrittlement of iron- and nickel-base alloys / R. J. Walter, R. P. Jewett, W. T. Chandler // *Mater. Sci. Eng.* 1970. Vol. 5, № 2. P. 99–110.
35. Williams D. Embrittlement of 4130 steel by low-pressure gaseous hydrogen / D. Williams, H. Nelson // *Metall. Mater. Trans. B.* 1970. Vol. 1, № 1. P. 63–68.
36. Thompson A. Hydrogen performance of precipitation-strengthened stainless steels based on A-286 / A. Thompson, J. Brooks // *Metall. Mater. Trans. A.* 1975. Vol. 6, № 7. P. 1431–1442.
37. Thompson A. Hydrogen embrittlement of stainless steels by lithium hydride // *Metall. Mater. Trans. B.* 1973. Vol. 4, № 12. P. 2819–2825.
38. Thompson A. Hydrogen compatibility of dispersion-strengthened alloys // *Metall. Mater. Trans. B.* 1974. Vol. 5, № 8. P. 1855–1861.
39. Thompson A. W. The behavior of sensitized 309S stainless steel in hydrogen // *Mater. Sci. Eng.* 1974. Vol. 14, № 3. P. 253–264.
40. Thompson A. W. Deformation and fracture of dispersion-strengthened nickel charged with hydrogen / A. W. Thompson, B. A. Wilcox // *Scr. Metall.* 1972. Vol. 6, № 8. P. 689–696.
41. Никольский И.В. Наводороживание стали при кислотном травлении / И. В. Никольский. – М. : Просвещение, 1968. – 135 с.
42. Максимчук В. П. Водородное растрескивание высокопрочных сталей после нанесения гальвано-химических покрытий / В. П. Максимчук, С. П. Половников. – М. : Энергоатомиздат, 2002. – 320 с.
43. Giuliani L. Embrittlement kinetics of N 80 steel in H<sub>2</sub>S environment / L. Giuliani, M. Mirabile, M. Sarracino // *Metall. Mater. Trans. B.* 1974. Vol. 5, № 9. P. 2069–2073.
44. Tsai S. Y. Correlation between acoustic emission signals and hydrogen permeation in high strength, low alloy steel cracking in wet H<sub>2</sub>S / S. Y. Tsai, H. C. Shih // *J. Electrochem. Soc.* 1998. Vol. 145, № 6. P. 1968–1976.
45. de Moraes F. D. Influence of dynamic straining on hydrogen embrittlement of UNS-G41300 and UNS-S31803 steels in a low H<sub>2</sub>S concentration environment / F. D. de Moraes, F. L. Bastian, J. A. Ponciano // *Corros. Sci.* 2005. Vol. 47, № 6. P. 1325–1335.
46. Gafarov A. Methods of checking corrosion of pipes and equipment / A. Gafarov [et al.] // *Chem. Pet. Eng.* 1997. Vol. 33, № 2. P. 220–229.
47. Кузнецов В. В. Наводороживание металлов в электролитах / В. В. Кузнецов, Г. В. Халдеев, В. И. Кичигин. – М. : Машиностроение, 1993. – 244 с.
48. Seabrook J. B. Hydrogen embrittlement of SAE 1020 steel / J. B. Seabrook, N. J. Grant, D.

- Carney // *Trans. AIME*. 1950. Vol. 188. P. 1317–1321.
49. Pfeil L. B. The effect of occluded hydrogen on the tensile strength of iron // *Proc. R. Soc. Lond. A*. 1926. Vol. 112, № 760. P. 182–195.
50. Morlet J. G. A new concept of hydrogen embrittlement in steel / J. G. Morlet, H. H. Johnson, A. R. Troiano // *J. Iron Steel Inst.* 1958. Vol. 189. P. 37.
51. Абрамов К. А. Связь акустической эмиссии с водородопроницаемостью и степенью повреждаемости стали 08кп при электролитическом наводороживании / К. А. Абрамов, И. Н. Бурнышев // *Химическая физика и мезоскопия*. 2008. Vol. 10, № 4. С. 475–481.
52. Гладышев С. А. Исследование водородной хрупкости высокопрочной стали методом амплитудно-зависимого внутреннего трения / С. А. Гладышев, А. И. Скворцов, В. М. Кондратов // *Интеркристаллитная хрупкость сталей и сплавов: тез. докл. Всесоюз. науч. - техн. конф. Ижевск*, 1984. С. 260–261.
53. Ефименко Л. А. [et al.] Оценка степени водородного охрупчивания низкоуглеродистых сталей / Л. А. Ефименко [et al.] // *Альтернативная энергетика и экология*. 2004. № 9. С. 22–25.
54. Ткачев В. И. Водородная усталость сталей / В. И. Ткачев, В. И. Холодный, В. И. Витвицкий // *Int. Sci. J. Altern. Energy Ecol.* 2004. Vol. 3, № 11. С. 34–36.
55. Бурнышев И. Н. Об акустической эмиссии при наводороживании малоуглеродистой стали / И. Н. Бурнышев, К. А. Абрамов // *Письма в ЖТФ*. 2009. Vol. 35, № 2. С. 90–94.
56. Забильский В. В. Влияние водорода на акустическую эмиссию и характеристики трещиностойкости высоковязкой стали / В. В. Забильский, С. Г. Ильина // *ФММ*. 2000. Vol. 6, № 90. С. 105–107.
57. Srinivasan K. N. Hydrogen permeation during zinc-manganese alloy plating / K. N. Srinivasan, M. Selvam, S. Venkata Krishna Iyer // *J. Appl. Electrochem.* 1993. Vol. 23, № 4. С. 358–363.
58. Vasilenko I. I. Effect of electrodeposited coatings upon the strength of heat treated steel in air and in corrosive media liable to cause hydrogen embrittlement / I. I. Vasilenko, G. V. Karpenko, N. N. Tkachenko // *Mater. Sci.* 1966. Vol. 1, № 6. P. 476–478.
59. Еремеев И. В. Распределение водорода, абсорбированного при хромировании в осадке и приповерхностных слоях стали / И. В. Еремеев, С. М. Белоглазов // *Вестник Балтийского федерального университета им. И. Канта*. 2011. № 11. С. 95–98.
60. Hillier E. M. K. Hydrogen embrittlement of high strength steel electroplated with zinc-cobalt alloys / E. M. K. Hillier, M. J. Robinson // *Corros. Sci.* 2004. Vol. 46, № 3. P. 715–727.
61. Mirkova L. Hydrogen evolution and permeation into steel during zinc electroplating; effect of organic additives / L. Mirkova [et al.] // *J. Appl. Electrochem.* 2001. Vol. 31, № 6. P. 647–654.
62. Wei F. Precise determination of the activation energy for desorption of hydrogen in two Ti-

- added steels by a single thermal-desorption spectrum / F. Wei, T. Hara, K. Tsuzaki // *Metall. Mater. Trans. B*. 2004. Vol. 35, № 3. P. 587–597.
63. Pérez Escobar D. Internal and surface damage of multiphase steels and pure iron after electrochemical hydrogen charging / D. Pérez Escobar [et al.] // *Corros. Sci.* 2011. Vol. 53, № 10. P. 3166–3176.
64. Hoshihira T. Visualization of hydrogen distribution around blisters by tritium radio-luminography / T. Hoshihira, T. Otsuka, T. Tanabe // *J. Nucl. Mater.* 2009. Vol. 386-388. P. 776–779.
65. Bernstein I.M. Hydrogen-induced cracking in iron: morphology and crack path dependence // *Metall. Trans.* 1970. Vol. 1, № 11. P. 3143–3150.
66. Kim Y. The nature of quasicleavage fracture in tempered 5.5Ni steel after hydrogen charging / Y. Kim, J. Morris // *Metall. Mater. Trans. A*. 1983. Vol. 14, № 9. P. 1883–1888.
67. Koyama M. Hydrogen-assisted quasi-cleavage fracture in a single crystalline type 316 austenitic stainless steel / M. Koyama [et al.] // *Corros. Sci.* 2013. Vol. 75. P. 345–353.
68. Cialone H., Hydrogen assisted fracture of spheroidized plain carbon steels / H. Cialone, R. J. Asaro // *Metall. Trans. A*. 1981. Vol. 12, № 8. P. 1373–1387.
69. Boniszewski T., Smith G. C. The influence of hydrogen on the plastic deformation ductility, and fracture of nickel in tension / T. Boniszewski, G. C. Smith // *Acta Metall.* 1963. Vol. 11, № 3. P. 165–178.
70. Белоглазов С. М. Наводороживание стали при электрохимических процессах / С. М. Белоглазов. – Л. : Издательство Ленинградского университета, 1975. – 412 с.
71. Brown J. T. Hydrogen embrittlement of steels / J. T. Brown, W. M. J. Baldwin // *J. Trans AIME*. 1954. Vol. 203. P. 298–304.
72. Dong C. F. Effects of hydrogen-charging on the susceptibility of X100 pipeline steel to hydrogen-induced cracking / C. F. Dong [et al.] // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2009. Vol. 34, № 24. P. 9879–9884.
73. Jin T. Y. Effect of non-metallic inclusions on hydrogen-induced cracking of API5L X100 steel / T. Y. Jin, Z. Y. Liu, Y. F. Cheng // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2010. Vol. 35, № 15. P. 8014–8021.
74. Lee J. L. A theoretical model on the generation of the hydrogen induced defects during cathodic charging / J. L. Lee, J. Y. Lee // *Scr. Metall.* 1985. Vol. 19, № 3. P. 341–346.
75. Du X. S. Effect of microstructures and inclusions on hydrogen-induced cracking and blistering of A537 steel / X. S. Du [et al.] // *Mater. Sci. Eng. A*. 2015. Vol. 642. P. 181–186.
76. Buzzard R. W. Hydrogen embrittlement of steel : review of the literature / R. W. Buzzard, H. E. Cleaves. – Washington: U.S. Government Printing Office, 1951. – 29 p.
77. Нельсон Г. Г. Водородное охрупчивание // Охрупчивание конструкционных сталей и

- сплавов / под ред. К. Л. Брайент, С. К. Бенерджи. М. : Metallurgy, 1988. С. 256–333.
78. Robertson I. M. Dislocation mobility and hydrogen – a brief review / I. M. Robertson, H. K. Birnbaum // Proceedings of 11th International conference on fracture. Turin, Italy, 2005.
  79. Johnson W. H. On some remarkable changes produced in iron and steel by the action of hydrogen and acids / W. H. Johnson // Proc. Roy. Soc. Lond. 1875. Vol. 23. P. 168–179.
  80. Deville H., Troost L. De la densité des vapeurs à des températures très-élevées / H. Deville, L. Troost // Comptes rendus Acad. des Sci. 1863. Vol. 56. P. 977–983.
  81. Cailletet M. L. Note sur la perméabilité du fer pour les gaz à haute température // Comptes rendus Acad. des Sci. 1864. Vol. 58. P. 327–328.
  82. Graham T. On the absorption and dialytic separation of gases by colloid septa // Philos. Trans. R. Soc. 1866. Vol. 156. P. 399–439.
  83. Reynolds O. On the effect of acid on the interior of iron wire // Proc. Manchester Lit. Phil. Soc. 1874. Vol. 13. P. 93.
  84. В. М. Горицкий Диагностика металлов / В. М. Горицкий. – М. : Metallurgizdat, 2004. – 408 с.
  85. Колачев Б. А. Водородная хрупкость цветных металлов / Б. А. Колачев. – М. : Metallurgy, 1966. – 256 с.
  86. Iino M. The extension of hydrogen blister-crack array in linepipe steels // Metall. Trans. A. 1978. Vol. 9, № 11. P. 1581–1590.
  87. Xie S. X. Permeation of hydrogen, trapping, and damage in spheroidized aisi 1090 steel / S. X. Xie, J. P. Hirth // Corrosion. 1982. Vol. 38, № 9. P. 486–493.
  88. Beck W. Hydrogen permeation in metals as a function of stress, temperature and dissolved hydrogen concentration / W. Beck [et al.] // Proc. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci. 1966. Vol. 290, № 1421. P. 220–235.
  89. Hirth J. P. Hydrogen problems in energy related technology / J. P. Hirth, H. H. Johnson // Corrosion. 1976. Vol. 32, № 1. P. 3–26.
  90. Ju C. P. The role of microstructure for hydrogen-induced blistering and stepwise cracking in a plain medium carbon steel / C. P. Ju, J. M. Rigsbee // Mater. Sci. Eng. 1985. Vol. 74, № 1. P. 47–53.
  91. Ren X. C. A nucleation mechanism of hydrogen blister in metals and alloys / X. C. Ren [et al.] // Metall. Mater. Trans. A. 2008. Vol. 39, № 1. P. 87–97.
  92. Ren X. Initiating, growing and cracking of hydrogen blisters / X. Ren [et al.] // Chinese Sci. Bull. 2005. Vol. 50, № 17. P. 1962–1965.
  93. Ren X. The mechanism of nucleation of hydrogen blister in metals / X. Ren [et al.] // Chinese Sci. Bull. 2007. Vol. 52, № 14. P. 2000–2005.

94. Ren X. The effects of inclusions and second phase particles on hydrogen-induced blistering in iron / X. Ren [et al.] // *Mater. Chem. Phys.* 2008. Vol. 107, № 2-3. P. 231–235.
95. Gavriljuk V. G. [et al.] Hydrogen-induced equilibrium vacancies in FCC iron-base alloys / V. G. Gavriljuk [et al.] // *Scr. Mater.* 1996. Vol. 34, № 6. P. 903–907.
96. McLellan R. B. Hydrogen-induced vacancies in the iron lattice / R. B. McLellan, Z. R. Xu // *Scr. Mater.* 1997. Vol. 36, № 10. P. 1201–1205.
97. Fukai Y., Ōkuma N. Formation of superabundant vacancies in Pd hydride under high hydrogen pressures / Y. Fukai, N. Ōkuma // *Phys. Rev. Lett. American Physical Society*, 1994. Vol. 73, № 12. P. 1640–1643.
98. Ōkuma Y. F. Evidence of copious vacancy formation in Ni and Pd under a high hydrogen pressure / Y. Fukai, N. Ōkuma // *Jpn. J. Appl. Phys.* 1993. Vol. 32, № 9A. P. L1256.
99. Iida T. Enhanced diffusion of Nb in Nb–H alloys by hydrogen-induced vacancies / T. Iida [et al.] // *Acta Mater.* 2005. Vol. 53, № 10. P. 3083–3089.
100. Maroevic P., McLellan R. B. Equilibrium vacancy concentration in Pd–H solid solutions / P. Maroevic, R. B. McLellan // *Acta Mater.* 1998. Vol. 46, № 15. P. 5593–5597.
101. Lee J. L., Lee J. Y. Identification of defects generated during cathodic charging in pure iron by thermal analysis technique / J. L. Lee, J. Y. Lee // *Metall. Trans. A.* 1985. Vol. 16, № 3. P. 468–471.
102. Tetelman A. Direct observation and analysis of crack propagation in iron-3% silicon single crystals / A. Tetelman, W. Robertson // *Acta Metall.* 1963. Vol. 11, № 5. P. 415–426.
103. Ботвина Л. П. Разрушение: кинетика, механизмы, общие закономерности / Л. П. Ботвина. – М. : Наука, 2008. – 334 с.
104. Botvina L., Tetyueva T., Ioffe A. Stages of multiple fracture of low-alloy steels in a hydrogen sulfide medium / L. Botvina, T. Tetyueva, A. Ioffe // *Met. Sci. Heat Treat.* 1998. Vol. 40, № 2. P. 61–70.
105. Nakasato F. Crystallographic and fractographic studies of hydrogen-induced cracking in purified iron and iron-silicon alloys / F. Nakasato, I. Bernstein // *Metall. Mater. Trans. A.* 1978. Vol. 9, № 9. P. 1317–1326.
106. Hirth J. Effects of hydrogen on the properties of iron and steel // *Metall. Mater. Trans. A.* 1980. Vol. 11, № 6. P. 861–890.
107. Oriani R. A. Hydrogen embrittlement of steels // *Annu. Rev. Mater. Sci.* 1978. Vol. 8, № 1. P. 327–357.
108. Bernstein I. M. The role of hydrogen in the embrittlement of iron and steel // *Mater. Sci. Eng.* 1970. Vol. 6, № 1. P. 1–19.
109. Hydrogen degradation of ferrous alloys / ed. by R. A. Oriani, J. P. Hirth, M. Smialowski. – New



- Jersey: Noyes Publications, 1985. – 900 p.
110. Lynch S. P. Hydrogen embrittlement phenomena and mechanisms // *Corros. Rev.* 2012. Vol. 30, № 3-4. P. 63–133.
  111. Bernstein I. M., Rath B. B. The role of grain boundary solutes and structure on the yielding and intergranular cracking of iron / I. M. Bernstein, B. B. Rath // *Metall. Trans.* 1973. Vol. 4. P. 1545–1551.
  112. Wang S. Hydrogen-induced intergranular failure of iron / S. Wang [et al.] // *Acta Mater.* 2014. Vol. 69. P. 275–282.
  113. Robertson I. M. Hydrogen embrittlement understood / I. M. Robertson [et al.] // *Metall. Mater. Trans. A.* 2015. Vol. 46, № 6. P. 2323–2341.
  114. Zapffe C. A. Hydrogen embrittlement, internal stress and defects in steel / C. A. Zapffe, C. E. Sims // *Trans. Am. Inst. Min. Met. Engrs.* 1941. Vol. 145. P. 225–271.
  115. Vibrans G. Fisheyes in rolled steel exposed to hydrogen at room temperature // *Metall. Trans. A.* 1977. Vol. 8, № 8. P. 1318–1320.
  116. Borruto A., Borruto T. M. R., Spada A. Hydrogen-steel interaction: hydrogen embrittlement in pipes for power former plant effluents / A. Borruto, T. M. R. Borruto, A. Spada // *Int. J. Hydrogen Energy.* 1999. Vol. 24, № 7. P. 651–659.
  117. Louthan M. R. Hydrogen embrittlement of metals: a primer for the failure analyst // *J. Fail. Anal. Prev.* 2008. Vol. 8, № 3. P. 289–307.
  118. Sojka J. Fish eye formation in A508.3 and 18MND5 steels after hydrogen charging / J. Sojka [et al.] // *Proceedings of 12 European Conference on Fracture.* 1998. P. 1217–1222.
  119. Moser M. Fractography and mechanism of hydrogen cracking – the fisheye concept / M. Moser, V. Schmidt // *Adv. Fract. Res.* 1984. Vol. 4. P. 2459–2466.
  120. Strnadel B. Failure of steels caused by hydrogen induced microcracking // *Eng. Fract. Mech.* 1998. Vol. 61, № 3-4. P. 299–310.
  121. Lynch S. P. A brief history of fractography / S. P. Lynch, S. Moutsos // *J. Fail. Anal. Prev.* 2006. Vol. 6, № 6. P. 54–69.
  122. Takahashi Y. Hydrogen-induced slip localization around a quasi-brittle fatigue crack observed by high-voltage electron microscopy / Y. Takahashi [et al.] // *Scr. Mater.* 2009. Vol. 61, № 2. P. 145–148.
  123. Takahashi Y. An intrinsic effect of hydrogen on cyclic slip deformation around a {110} fatigue crack in Fe-3.2 wt.% Si alloy / Y. Takahashi [et al.] // *Acta Mater.* 2010. Vol. 58, № 6. P. 1972–1981.
  124. Beachem C. D. Electron fractography—a tool for the study of micromechanisms of fracturing processes / C. D. Beachem, R. M. N. Pelloux // *Fracture toughness testing and its applications /*

- ed. by ASTM Committee E-24. – Philadelphia: American society for testing and materials 1965. P. 210–244.
125. Burghard H. C. Cleavage phenomena and topographic features / H. C. Burghard, N. S. Stoloff // *Electron Fractography* / ed. by C. D. Beachem 1968. P. 32–58.
126. Герасимова Л. П. Изломы конструкционных сталей: Справочник / Л. П. Герасимова, А. А. Ежов, М. И. Маресев. – М. : Металлургия, 1987. – 272 с.
127. Beachem C. D. Orientation of cleavage facets in tempered martensite (quasi-cleavage) by single surface trace analysis // *Metall. Trans.* 1973. Vol. 4, № 8. P. 1999–2000.
128. Kumar A. Quasi-cleavage fracture planes in spheroidized A533B steel / A. Kumar, A. J. Wilkinson, S. G. Roberts // *J. Microsc.* 2007. Vol. 227. 2006. P. 248–253.
129. Beachem C. D. Electron fractographic studies of mechanical fracture processes in metals // *J. Basic Eng.* 1965. Vol. 87, № 2. P. 299.
130. Thompson A. W. Fractography and its role in fracture interpretation // *Fatigue Fract. Eng. Mater. Struct.* 1996. Vol. 19, № 11. P. 1307–1316.
131. Kikuta Y. Analysis of fracture morphology of hydrogen-assisted cracking in steel and its welds / Y. Kikuta, T. Araki, T. Kuroda // *Fractography in failure analysis* / ed. by B. M. Strauss, W. H. Cullen. 1978. P. 107–127.
132. Takano N. Fracture surface of hydrogen embrittlement in iron single crystals / N. Takano [et al.] // *Scr. Metall. Mater.* 1993. Vol. 29, № 1. P. 75–80.
133. Kimura A. Hydrogen embrittlement in high purity iron single crystals / A. Kimura, H. Kimura // *Mater. Sci. Eng.* 1986. Vol. 77. P. 75–83.
134. Chen X. Evidence for 1 $\mu$ m size instabilities in hydrogen-assisted cracking of Fe3%Si crystals / X. Chen, W. W. Gerberich // *Scr. Metall.* 1988. Vol. 22, № 9. P. 1499–1502.
135. Chen X. The kinetics and micromechanics of hydrogen- assisted cracking in Fe-3 pct Si single crystals / X. Chen, W. W. Gerberich // *Metall. Trans. A.* 1991. Vol. 22, № 1. P. 59–70.
136. Marrow T. J. [et al.] Hydrogen-assisted stable crack growth in iron-3 wt% silicon steel / T. J. Marrow [et al.] // *Acta Mater.* 1996. Vol. 44, № 8. P. 3125–3140.
137. Hwang C., Bernstein I. M. The effect of strain on hydrogen-induced dislocation morphologies in single crystal iron / C. Hwang, I. M. Bernstein // *Acta Metall.* 1986. Vol. 34, № 6. P. 1011–1020.
138. Le T. D., Bernstein I. M. Effects of hydrogen on dislocation morphology in spheroidized steel / T. D. Le, I. M. Bernstein // *Acta Metall. Mater.* 1991. Vol. 39, № 3. P. 363–372.
139. Martin M. L. On the formation and nature of quasi-cleavage fracture surfaces in hydrogen embrittled steels / M. L. Martin [et al.] // *Acta Mater.* 2011. Vol. 59, № 4. P. 1601–1606.
140. Wang Z. F. Dependence of acoustic emission for low strength steels upon the embrittlement and the plastic zone reduction at the crack tip during corrosion fatigue crack propagation / Z. F.

- Wang [et al.] // *Fatigue Fract. Eng. Mater. Struct.* 1993. Vol. 16, № 4. P. 441–451.
141. Troiano A. R. The role of hydrogen and other interstitials in the mechanical behavior of metals // *Trans. ASM.* 1960. Vol. 52, № 1. P. 54–80.
  142. Oriani R. A. A mechanistic theory of hydrogen embrittlement of steels // *Berichte der Bunsengesellschaft für Phys. Chemie.* 1972. Vol. 76, № 8. P. 848–857.
  143. Petch N. J. Delayed fracture of metals under static load / N. J. Petch, P. Stables // *Nature.* 1952. Vol. 169, № 4307. P. 842–843.
  144. Petch N. J. The lowering of fracture-stress due to surface adsorption // *Philos. Mag.* 1956. Vol. 1, № 4. P. 331–337.
  145. Потак Я. М. Хрупкие разрушения стали и стальных деталей / Я. М. Потак. – М. : Оборонгиз, 1955. – 389 с.
  146. Orowan E. The fatigue of glass under stress // *Nature.* 1944. Vol. 154, № 3906. P. 341–343.
  147. Rehbinder P. A. New physico-chemical phenomena in the deformation and mechanical treatment of solids // *Nature.* 1947. Vol. 159, № 4052. P. 866.
  148. Савченков Э. А., Шашкова Л. В., Манаков Н. 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. Т. 2, № 1. С. 133–137.
  149. Савченков Э. А. Параметр повреждаемости и кластерный механизм водородной хрупкости стали // *Вестник ОГУ.* 2006. Т. 2, № 2. С. 83–86.
  150. Song J., Curtin W. A. Atomic mechanism and prediction of hydrogen embrittlement in iron / J. Song, W. A. Curtin // *Nat. Mater.* 2012. Vol. 12, № 2. P. 145–151.
  151. Beachem C. A new model for hydrogen-assisted cracking (hydrogen “embrittlement”) // *Metall. Mater. Trans.* 1972. Vol. 3, № 2. P. 437–451.
  152. Birnbaum H. K., Sofronis P. Hydrogen-enhanced localized plasticity—a mechanism for hydrogen-related fracture / H. K. Birnbaum, P. Sofronis // *Mater. Sci. Eng. A.* 1994. Vol. 176, № 1–2. P. 191–202.
  153. Robertson I. M. The effect of hydrogen on dislocation dynamics // *Eng. Fract. Mech.* 2001. Vol. 68, № 6. P. 671–692.
  154. Barnoush A., Vehoff H. Recent developments in the study of hydrogen embrittlement: Hydrogen effect on dislocation nucleation / A. Barnoush, H. Vehoff // *Acta Mater.* 2010. Vol. 58, № 16. P. 5274–5285.
  155. Matsui H. The effect of hydrogen on the mechanical properties of high purity iron I. Softening and hardening of high purity iron by hydrogen charging during tensile deformation / H. Matsui, H. Kimura, S. Moriya // *Mater. Sci. Eng.* 1979. Vol. 40, № 2. P. 207–216.

156. Matsui H. The effect of hydrogen on the mechanical properties of high purity iron III. The dependence of softening in specimen size and charging current density / H. Matsui, H. Kimura, A. Kimura // Mater. Sci. Eng. 1979. Vol. 40, № 2. P. 227–234.
157. Moriya S. The effect of hydrogen on the mechanical properties of high purity iron II. Effect of quenched-in hydrogen below room temperature / S. Moriya, H. Matsui, H. Kimura // Mater. Sci. Eng. 1979. Vol. 40, № 2. P. 217–225.
158. Штремель М. А. Прочность сплавов. В 2 частях. Часть 2. Деформация: учебник для вузов / М. А. Штремель. М. : МИСиС, 1997. 527 с.
159. Song J., Curtin W. A. Mechanisms of hydrogen-enhanced localized plasticity: An atomistic study using  $\alpha$ -Fe as a model system / J. Song, W. A. Curtin // Acta Mater. 2014. Vol. 68. P. 61–69.
160. Takahashi Y. On the micromechanism of hydrogen-assisted cracking in a single-crystalline iron-silicon alloy thin sheet / Y. Takahashi [et al.] // Scr. Mater. 2011. Vol. 64, № 6. P. 537–540.
161. Карпенко В.Г. К вопросу о механизме водородной хрупкости / В.Г. Карпенко [и др.] // Физико-химическая механика материалов. 1973. № 4. С. 6–12.
162. ГОСТ 27655-88 Акустическая эмиссия. Термины, определения и обозначения. М. : Издательство стандартов, 1988. 12 с.
163. Мерсон Д. Л. Применение метода акустической эмиссии в физическом материаловедении // Перспективные материалы. Структура и методы исследования : Учебное пособие / под ред. Мерсон Д.Л. Тольятти: ТГУ, МИСиС, 2006. С. 417-456.
164. Pomponi E. Wavelet based approach to signal activity detection and phase picking: Application to acoustic emission / E. Pomponi, A. Vinogradov, A. Danyuk // Signal Processing. 2015. Vol. 115. P. 110–119.
165. Rastegaev I. A. Location of noise-like sources of acoustic emissions using the spectral similarity method / I. A. Rastegaev [et al.] // Russ. J. Nondestruct. Test. 2013. Vol. 49, № 10. P. 553–561.
166. Agletdinov E. A novel bayesian approach to acoustic emission data analysis / E. Agletdinov [et al.] // Ultrasonics. 2016. Vol. 72. P. 89–94.
167. Pomponi E. A real-time approach to acoustic emission clustering / E. Pomponi, A. Vinogradov // Mech. Syst. Signal Process. 2013. Vol. 40, № 2. P. 791–804.
168. Wadley H. N. G. Quantitative acoustic emission source characterisation during low temperature cleavage and intergranular fracture / H. N. G. Wadley, C. B. Scruby, G. Shrimpton // Acta Metall. 1981. Vol. 29, № 2. P. 399–414.
169. Штремель М. А. Разрушение. В 2 кн. Кн. 1. Разрушение материала / М. А. Штремель. – М. : Изд. Дом МИСиС, 2014. – 670 с.
170. Dunegan H. L., Tetelman A. S. Non-Destructive characterization of hydrogen-embrittlement

- cracking by acoustic emission techniques / H. L. Dunegan, A. S. Tetelman // *Eng. Fract. Mech.* 1971. Vol. 2, № 4. P. 387–402.
171. Dedhia D. D. Application of acoustic emission analysis to hydrogen-assisted cracking / D. D. Dedhia, W. E. Wood // *Mater. Sci. Eng.* 1981. Vol. 49, № 3. P. 263–273.
172. Kudryavtsev V. N. [et al.] Detection of Hydrogen Embrittlement of a Carbon Steel by Acoustic Emission / V. N. Kudryavtsev [et al.] // *Corrosion.* 1981. Vol. 37, № 12. P. 690–695.
173. Padmanabhan R., Suriyayothin N., Wood W. Grain size-acoustic emission relationships in hydrogen induced delayed cracking / R. Padmanabhan, N. Suriyayothin, W. Wood // *Metall. Mater. Trans. A.* 1983. Vol. 14, № 11. P. 2357–2362.
174. Carpenter S. The effects of cathodic charging on the acoustic emission generated by intergranular cracking in sensitized 304 stainless steel / S. Carpenter, D. Smith // *Metall. Mater. Trans. A.* 1990. Vol. 21, № 7. P. 1933–1939.
175. Bhattacharya A. K. Monitoring hydrogen embrittlement cracking using acoustic emission technique / A. K. Bhattacharya, N. Parida, P. C. Gope // *J. Mater. Sci.* 1992. Vol. 27, № 6. P. 1421–1427.
176. Clough R. Indentation loading studies of acoustic emission from temper and hydrogen embrittled A533B steel / R. Clough, H. Wadley // *Metall. Mater. Trans. A.* 1982. Vol. 13, № 11. P. 1965–1975.
177. Gerberich W. W. Acoustic emission monitoring of stress corrosion cracking / W. W. Gerberich [et al.] // *Mater. Sci. Eng. A.* 1988. Vol. 103, № 1. P. 185–191.
178. Jones R. Acoustic emission from intergranular subcritical crack growth / R. Jones, M. Friesel, W. Gerberich // *Metall. Mater. Trans. A.* 1989. Vol. 20, № 4. P. 637–648.
179. Vasudevan R. Hydrogen-assisted cracking in hsla pipeline steels / R. Vasudevan, R. D. Stout, A. W. Pense // *Weld. J.* 1981. Vol. 60, № 9. P. 155–168.
180. Caskey G. R. J. Acoustic emission from hydrogen saturated Type 304L stainless steel // *J. Name Scr. Met.* Vol. 137. 1979. P. 583–587.
181. Мерсон Д. Л. Влияние наводороживания статически напряженных трубных сталей на их механические свойства и акустическую эмиссию / Д. Л. Мерсон, А. А. Разуваев, Т. В. Тетюева // *Вестник Тамбовского университета. Серия Естественные и технические науки.* 2000. Т. 5, № 2-3. P. 365–367.
182. Wang Z. F., Zhu Z., Ke W. Behavior of acoustic emission for low-strength structural steel during fatigue and corrosion fatigue / Z. F. Wang, Z. Zhu, W. Ke // *Metall. Mater. Trans. A.* 1991. Vol. 22, № 11. P. 2677–2680.
183. You Y. The effect of hydrogen on the deformation mechanisms of 2.25Cr-1Mo low alloy steel revealed by acoustic emission / Y. You [et al.] // *Mater. Sci. Eng. A.* 2016. Vol. 655. P. 277–282.

184. ISO/DIS 3690. Welding and allied processes — procedure for determining the hydrogen content in arc weld metal. International Institute of Welding, 2008. 24 p.
185. Kissinger H. E. Reaction kinetics in differential thermal analysis // *Anal. Chem.* 1957. Vol. 29, № 11. P. 1702–1706.
186. Merson E. The use of confocal laser scanning microscopy for the 3d quantitative characterization of fracture surfaces and cleavage facets / E. Merson [et al.] // *Procedia Struct. Integr.* 2016. Vol. 2. P. 533–540.
187. Merson E. Quantitative characterization of cleavage and hydrogen-assisted quasi-cleavage fracture surfaces with the use of confocal laser scanning microscopy / E. Merson [et al.] // *Mater. Sci. Eng. A.* 2016. Vol. 665. P. 35–46.
188. Мерсон Е. Д. Влияние плотности тока электролитического наводороживания на состояние и концентрацию водорода в низкоуглеродистой стали // *Сборник научных трудов XV Международной научно-технической уральской школы-семинара металлосведов-молосдых ученых.* Екатеринбург, 2014. С. 176–179.
189. Мерсон Е. Д. Влияние плотности тока электролитического наводороживания на повреждение и концентрацию диффузионно-подвижного водорода в сталях разного уровня прочности / Е. Д. Мерсон [и др.] // *Сборник тезисов докладов 11-й Международной Школы молодых ученых и специалистов им. А.А. Курдюмова «Взаимодействие изотопов водорода с конструкционными материалами».* Петрозаводск, 2016. С. 62.
190. Мерсон Е. Д. Влияние плотности тока электролитического наводороживания на концентрацию диффузионно-подвижного водорода в низкоуглеродистой стали марки / Е. Д. Мерсон [и др.] // *Вектор науки Тольяттинского государственного университета.* 2015. Т. 34, № 4. С. 76–82.
191. Мерсон Е.Д. Особенности механизма разрушения, поведения акустической эмиссии и строения изломов в сталях охрупченных водородом / Е. Д. Мерсон [и др.] // *Сборник трудов VIII Евразийской научно-практической конференции «Прочность неоднородных структур ПРОСТ 2016».* М., 2016. С. 170.
192. Kissinger H.E. Reaction Kinetics in Differential Thermal Analysis // *Anal. Chem.* 1957. Vol. 29, № 11. P. 1702–1706.
193. Nagumo M. Nature of hydrogen trapping sites in steels induced by plastic deformation / M. Nagumo, K. Takai, N. Okuda // *J. Alloys Compd.* 1999. Vol. 293. P. 310–316.
194. Wei F. G. Quantitative analysis on hydrogen trapping of TiC particles in steel / F. G. Wei, K. Tsuzaki // *Metall. Mater. Trans. A.* 2006. Vol. 37A. P. 331–353.
195. Ravi K., Ramaswamy V., Namboodhiri T. K. G. Hydrogen sulphide resistance of high sulphur microalloyed steels / K. Ravi, V. Ramaswamy, T. K. G. Namboodhiri // *Mater. Sci. Eng. A.*

1990. Vol. 129, № 1. P. 87–97.
196. Шрейдер А. В. Влияние водорода на нефтяное и химическое оборудование / А. В. Шрейдер, И. С. Шпарбер, Ю. И. Арчаков. – М.: Машиностроение, 1976. – 144 с.
197. Мерсон Е. Д., Полуянов В. А. Влияние концентрации водорода на механические свойства низкоуглеродистой стали марки S235JR / Е. Д. Мерсон, В. А. Полуянов // Сборник научных трудов XVI Международной научно-технической уральской школы-семинара металлосведов-молдых ученых. Екатеринбург, 2015. С. 340–342.
198. Мерсон Е. Д., Мерсон Д. Л., Виноградов А. Ю. Исследование механизма водородной хрупкости низкоуглеродистой стали с применением метода акустической эмиссии / Е. Д. Мерсон, Д. Л. Мерсон, А. Ю. Виноградов // Сборник трудов VII Евразийской научно-практической конференции «Прочность неоднородных структур ПРОСТ 2014». М., 2014. С. 131.
199. Мерсон Е. Д. Стадийность роста трещин типа «рыбий глаз» при одноосном растяжении низкоуглеродистой стали, насыщенной водородом / Е. Д. Мерсон, В. А. Полуянов // Сборник научных трудов XVI Международной научно-технической уральской школы-семинара металлосведов-молдых ученых. Екатеринбург, 2015. С. 343–346.
200. Merson E. Application of acoustic emission method for investigation of hydrogen embrittlement mechanism in the low-carbon steel / E. Merson, A. Vinogradov, D. L. Merson // J. Alloys Compd. 2015. Vol. 645. P. S460–S463.
201. Полуянов В. А. Влияние степени наводороживания на поведение акустической эмиссии при одноосном растяжении низкоуглеродистой стали / В. А. Полуянов, Е. Д. Мерсон // Сборник конкурсных докладов VII Международной школы «Физическое материаловедение». Тольятти, 2016. P. 226–231.
202. Мерсон Д. Л. Особая роль поверхности в формировании пика акустической эмиссии, наблюдаемого в области предела текучести // Известия РАН. Серия физическая. 2004. Т. 68, № 10. С. 1477–1483.
203. Merson E. Application of Acoustic Emission Method for Investigation of Hydrogen Embrittlement Mechanism in the Low-Carbon Steel / E. Merson, A. Vinogradov, D. L. Merson // Proceedings of 14th International Symposium on Metal-Hydrogen Systems: Fundamentals and Application. Manchester, 2014. P. 318.
204. Мерсон Е. Д., Виноградов А. Ю., Мерсон Д. Л. Исследование особенностей квази-скола в наводороженной стали с применением 3D конфокальной лазерной сканирующей микроскопии и EBSD-анализа / Е. Д. Мерсон, А. Ю. Виноградов, Д. Л. Мерсон // Сборник конкурсных докладов VII Международной школы «Физическое материаловедение». Тольятти, 2016. С. 220–225.

205. Мерсон Е. Д. Применение конфокальной лазерной сканирующей микроскопии для исследования механизма формирования участков квази-скола в изломе стали, охрупченной водородом / Е. Д. Мерсон [и др.] // Сборник тезисов XIX Международной конференции «Физика прочности и пластичности материалов». Самара, 2015. С. 118.
206. Mackenzie J. K. Second Paper on the Statistics Associated with the Random Disorientation of Cubes // *Biometrika*. 1958. Vol. 45, № 1–2. P. 229–240.
207. Davies P.A. Application of electron backscatter diffraction (EBSD) to fracture studies of ferritic steels / P.A. Davies [et al.] // *J. Microsc.* 2002. Vol. 205. P. 278–284.
208. Mohseni P. Application of combined EBSD and 3D-SEM technique on crystallographic facet analysis of steel at low temperature / P. Mohseni [et al.] // *J. Microsc.* 2013. Vol. 251, № 1. P. 45–56.
209. Tobler R. L. Cleavage-like fracture along slip planes in Fe-18Cr-3Ni-13Mn-0.37N austenitic stainless steel at liquid helium temperature / R. L. Tobler, D. Meyn // *Metall. Trans. A*. 1988. Vol. 19, № 6. P. 1626–1631.
210. Moody N. R. Hydrogen-induced slip band fracture in an Fe-Ni-Co superalloy / N. R. Moody, F. A. Greulich // *Scr. Metall.* 1985. Vol. 19, № 9. P. 1107–1111.
211. Maier G. G. The effect of hydrogen on strain hardening and fracture mechanism of high-nitrogen austenitic steel / G. G. Maier [et al.] // *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.* 2016. Vol. 140. P. 1–6.
212. Martin M. L. Interpreting hydrogen-induced fracture surfaces in terms of deformation processes: A new approach / M. L. Martin, I. M. Robertson, P. Sofronis // *Scr. Mater.* 2011. Vol. 59, № 9. P. 3680–3687.
213. Lynch S. P. Interpreting hydrogen-induced fracture surfaces in terms of deformation processes: A new approach // *Scr. Mater.* 2011. Vol. 65, № 10. P. 851–854.
214. Neeraj T. Hydrogen embrittlement of ferritic steels: Observations on deformation microstructure, nanoscale dimples and failure by nanovoiding / T. Neeraj, R. Srinivasan, J. Li // *Acta Mater.* 2012. Vol. 60, № 13–14. P. 5160–5171.
215. Merson E. Acoustic emission monitoring of fracture process stages in Hydrogen embrittled Highcarbon Steel / E. Merson, D. Merson, A. Vinogradov // Conference proceedings of 12th International conference of the slovenian society for non-destructive testing: application of contemporary non-destructive testing in engineering. ICNDT 2013. 2013. P. 657–664.
216. Merson E. D. Effect of strain rate on acoustic emission during hydrogen assisted cracking in high carbon steel / E. D. Merson [et al.] // *Mater. Sci. Eng. A*. 2012. Vol. 550, № 0. P. 408–417.
217. Мерсон Е. Д. Исследование стадийности процесса разрушения высокоуглеродистой стали, охрупченной водородом с применением метода акустической эмиссии / Е. Д. Мерсон [и др.] // *Деформация и разрушение материалов*. 2012. № 9. С. 41–48.



218. Merson E. D. On the strain rate dependence of acoustic emission during hydrogen-assisted cracking of high carbon steel / E. D. Merson [et al.] // *J. Acoust. Emiss.* 2011. Vol. 29. P. 210–219.
219. Merson E. D. On the strain rate dependence of hydrogen embrittlement of high carbon steel assessed by AE / E. D. Merson [et al.] // *Proceedings of World conference on acoustic emission. Beijing, 2011.* P. 223–229.
220. Мерсон Е. Д. Исследование водородной повреждаемости высокоуглеродистой стали после гальванического цинкования с применением метода акустической эмиссии / Е. Д. Мерсон, В. А. Полуянов // *Вестник Тамбовского университета. Серия Естественные и технические науки.* 2010. Т. 15, № 3. С. 1228–1232.
221. Teoh H. B. Effects on interfacial segregation on acoustic emission behavior of A533B steel / H. B. Teoh, K. Ono, E. Kayayashi // *J. Acoust. Emiss.* 1984. Vol. 3, № 3. P. 130–143.
222. Teoh H. B. Fracture-induced acoustic emission during slow bend tests of A533B steel / H. B. Teoh, K. Ono // *J. Acoust. Emiss.* 1987. Vol. 6, № 1. P. 1–12.
223. Ono K. Anisotropic mechanical and acoustic emission behavior of A533B steels / K. Ono, M. Yamamoto // *Mater. Sci. Eng.* 1981. Vol. 47. P. 247–263.
224. Жаркова Н. А. Стадийность накопления повреждений в низкоуглеродистой стали в условиях одноосного растяжения / Н. А. Жаркова, Л. Р. Ботвина, М. Р. Тютин // *Металлы.* 2007. Т. 3. С. 64–71.