

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ВОДОРОДА С ДЕФОРМИРОВАННЫМ МЕТАЛЛОМ

А. П. ПАЛЬЦЕВИЧ, В. С. СИНЮК, А. В. ИГНАТЕНКО

ИЭС им. Е. О. Патона НАНУ. 03680, г. Киев-150, ул. Боженко, 11. E-mail: synyukv@gmail.com

В работе исследованы особенности формирования остаточного водорода в результате пластической деформации металла, содержащего диффузионный водород. Характерной особенностью этого процесса является увеличение содержания водорода, связанного с дислокациями, $[H]_{\text{деф}}$. Об этом свидетельствует появление пика в спектре термодесорбции с максимальной скоростью удаления при температуре 150...170 °С, а также увеличение $[H]_{\text{деф}}$ при увеличении степени пластической деформации. Также экспериментально показано, что с течением длительного времени хранения деформированных образцов при комнатной температуре наблюдается уменьшение $[H]_{\text{деф}}$, что подтверждает обратимый характер дислокаций как ловушек водорода. Величина коэффициента диффузии водорода в пластически деформированном металле шва определяется взаимодействием водорода с дислокациями и на три порядка меньше, чем для недеформированного металла. Как показали эксперименты, с повышением прочности металла величина пластической деформации, при которой происходит разрушение, уменьшается под действием диффузионного водорода. При этом содержание $[H]_{\text{деф}}$ в момент разрушения также значительно уменьшается с повышением прочности металла. Библиогр. 12, табл. 3, рис. 5.

Ключевые слова: диффузионный водород, остаточный водород, деформационный водород, пластическая деформация, термодесорбционный анализ водорода

Поведение водорода в металлах рассматривают обычно с точки зрения его растворимости, диффузии и взаимодействия с дефектами структуры [1, 2]. Одним из несовершенств кристаллического строения металла сварных швов и сталей являются дислокации, представляющие собой линейные дефекты кристаллической структуры [3, 4]. В отожженных кристаллах содержится от 10^4 до 10^6 дислокаций на 1см^2 . Пластическая деформация кристаллических материалов осуществляется путем зарождения и движения дислокаций, при этом их плотность возрастает до $10^{10}...10^{12}\text{ см}^{-2}$ [5]. В железе и сталях под влиянием полей напряжения дислокаций происходит закрепление и перераспределение атомов внедрения (водорода, углерода, азота), среди которых водород имеет наименьшую энергию связи и наибольший коэффициент диффузии [3, 6–8]. Поэтому на образовавшихся «свежих» дислокациях [8] в результате пластической деформации водород закрепляется первым.

При дуговой сварке сталей происходит поглощение водорода металлом сварочной ванны. Для

высокопрочных сталей актуальной задачей является предупреждение образования холодных трещин [9]. Механизм образования трещин во многих случаях связывают со взаимодействием водорода с дислокационной структурой металла швов и околошовной зоны, обусловленной термодеформационным циклом сварки. В то же время при наличии теоретических предпосылок связи водорода с дислокациями и его роли в образовании холодных трещин недостаточно экспериментальных данных, указывающих на характерные особенности взаимодействия водорода с дислокациями в сталях и сварных швах. Поэтому настоящая работа посвящена исследованию взаимодействия водорода с пластически деформированным металлом сварных швов.

В качестве материала для исследований использовали сталь ВСтЗсп, а также металл шва, полученный в результате односторонней сварки низководородными электродами УОНИ-13/55 и опытными электродами ИП (табл. 1).

Таблица 1. Химический состав экспериментальных материалов, мас. %

Материал	C	Si	Mn	S	P	Cr	Ni	Ti	Mo	V	Al
Сталь ВСтЗсп	0,12	0,139	0,37	0,022	0,012	0,12	0,1	-	-	-	-
Металл шва (УОНИ-13/55)*	0,062	0,274	0,96	0,008	0,0019	-	-	0,024	-	-	-
Металл шва (ИП)*	0,04	0,270	0,98	0,007	0,015	0,88	2,36	0,005	0,45	0,18	0,007

* Химический состав определялся спектральным анализом на многослойной наплавке.

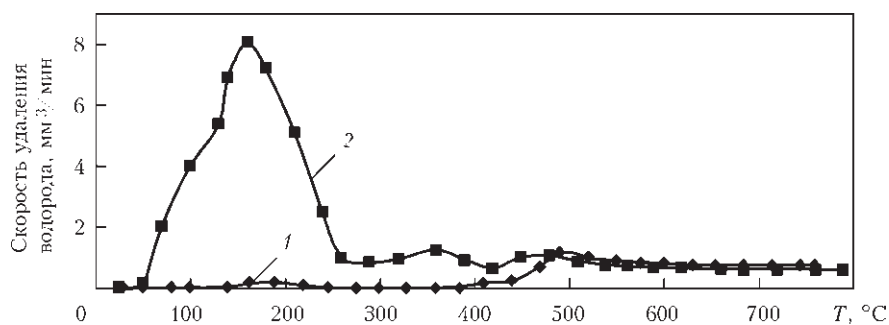


Рис. 1. Термодесорбция остаточного водорода из деформированного и недеформированного металла шва: 1 — образец без деформации; 2 — образец с деформацией 6 %

Для определения влияния холодной пластической деформации на поведение водорода в металле однослойного шва сравнивали его состояние остаточного водорода после удаления $[H]_{диф}$ в деформированном и недеформированном образцах. Деформацию образцов, которые представляли собой наплавленный валик на заготовку с размерами $10 \times 15 \times 45$ мм в тисках с медными водоохлаждаемыми губками, выполняли изгибом в оправке спустя 2...5 мин после охлаждения в воде. Величину пластической деформации в центральной части шва задавали радиусом кривизны оправок. После хранения в течение 5 сут при комнатной температуре из верхней части наплавленного металла вырезали образцы с размерами $15 \times 4 \times 1$ мм. Измерение содержания остаточного водорода выполняли при помощи термодесорбционного анализа (ТДА) [10], усовершенствованного для измерения содержания фракций водорода в металле, выделяющихся в процессе нагрева до 900 °С с регулируемой скоростью, которая в процессе анализа составляла 5 °С/мин.

Результаты ТДА недеформированного и деформированного изгибом на 6 % металла шва, наплавленных электродами ИП (табл. 1), представлены на рис. 1. По приведенным данным видно, что в спектре ТДА обоих образцов есть остаточный водород, который начинает удаляться при достижении температуры около 500 °С. Для деформированного

образца характерным является наличие пика водорода $[H]_{деф}$ с температурой максимума $150...170$ °С, причина появления которого обусловлена связью водорода с дислокационной структурой деформированного металла, из которой он удаляется при нагреве. Такой же пик водорода при ТДА из чистого железа после термического насыщения, холодной пластической деформации

и удаления диффузионного водорода был получен в работе [11].

Влияние степени пластической деформации металла однослойного шва, выполненного электродами УОНИ-13/55, на перераспределение водорода показано на рис. 2. По представленным данным видно, что с уменьшением степени пластической деформации снижается концентрация водорода в деформированном металле $[H]_{деф}$.

Дислокации относятся к обратимым ловушкам водорода из-за низкой энергии связи [3, 6, 7]. В этом случае при десорбции диффузионного водорода из образца водород, удерживаемый дислокациями, должен переходить в кристаллическую решетку и, таким образом, концентрация $[H]_{деф}$ должна снижаться. С целью проверки уменьшения концентрации $[H]_{деф}$ серия сварных образцов, выполненных электродами УОНИ-13/55, была деформирована на 6 % и находилась в лабораторном помещении при $T = 16...25$ °С. Через промежуток времени, указанные на рис. 3, из сварных образцов вырезали образцы и выполняли ТДА для определения концентрации $[H]_{деф}$. Наблюдается снижение концентрации водорода от $1,4$ до $0,2$ $см^3/100$ г в деформированных швах в течение длительного времени (рис. 3). Особенностью этого снижения является смещение максимума пика удаления $[H]_{деф}$ от 120 к 170 °С. Таким образом,

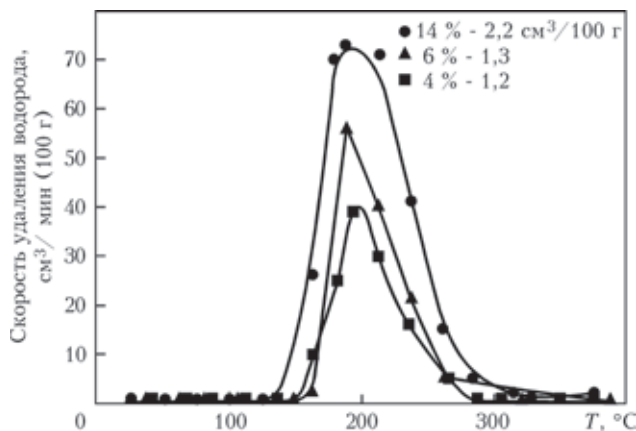


Рис. 2. Влияние степени пластической деформации на содержание $[H]_{деф}$

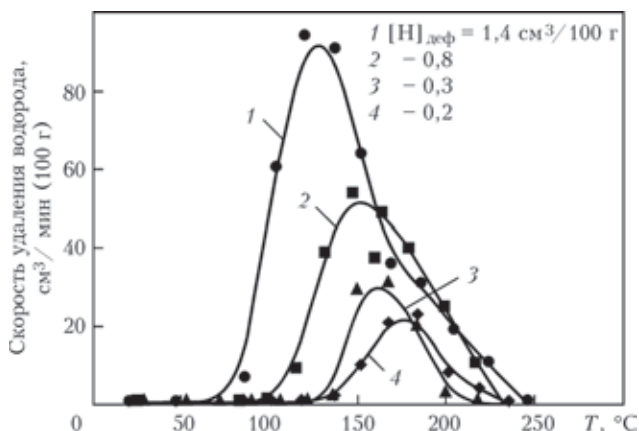


Рис. 3. Термодесорбция водорода из образцов после сварки: 1 — через 5 сут; 2 — 64; 3 — 95; 4 — 124

при комнатной температуре происходит удаление водорода из дислокационной структуры деформированного металла.

Для исследования влияния пластической деформации на диффузию водорода при комнатной температуре использовали цилиндрические образцы, полученные отбором проб металла из сварочной ванны в кварцевую трубку при сварке электродами УОНИ-13/55 диаметром 5 мм. Исходный образец диаметром 4,8 мм и длиной 15 мм деформировали давлением (деформация около 30 %) и обтачивали до цилиндрической формы. Для проведения опытов применяли камеру, которая позволяла собирать из образца выделяющийся водород примерно до 16 ч для одного цикла измерения, что позволило увеличить чувствительность измерения. Сравнение кинетики удаления водорода при комнатной температуре для деформированного и недеформированного образца приведено на рис. 4.

ТДА образцов после окончания этапа измерения кинетики удаления водорода показал, что в деформированном образце присутствует $[H]_{\text{деф}}$ в количестве 0,6 мл/100 г с максимальной скоростью удаления при $T = 150\text{ }^{\circ}\text{C}$, а в недеформированном образце $[H]_{\text{деф}}$ отсутствует. В пластически деформированном металле практически весь водород связан с дислокационной структурой. Для того, чтобы атом водорода смог выйти из металла, ему сначала необходимо преодолеть энергетический барьер и оторваться от удерживающей его дислокации. Поэтому в деформированном металле значение коэффициента диффузии определяется связью водорода с дислокациями и составляет $3,2 \cdot 10^{-8}\text{ см}^2/\text{с}$. Для недеформированного металла величина эффективного коэффициента диффузии в начале дегазации составляет $10^{-5}\text{ см}^2/\text{с}$, а после удаления 90 % диффузионного водорода эта величина постепенно уменьшается до $3 \cdot 10^{-8}\text{ см}^2/\text{с}$.

Влияние водорода на разрушение стали ВСтЗсп и металла шва, полученного переплавом опытного электрода ИП в медный водоохлаждаемый кокиль, определяли по испытаниям на одноосное растяжение предварительно наводороженных образцов на сервогидравлической машине «INSTRON-1251» со скоростью деформации 10^{-3} с^{-1} . Насыщение образцов водородом осуществлялось электролитически в 5 %-м растворе серной кислоты с добавкой 0,05 % тиосульфата натрия при плотности тока $10\text{ мА}/\text{см}^2$ в течение четырех часов. Результаты механических испытаний приведены в табл. 2. После механических испытаний $[H]_{\text{диф}}$ из разрушенных образцов удалялся при ком-

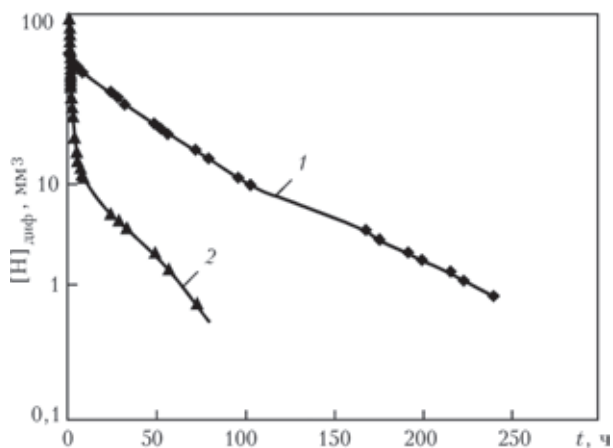


Рис. 4. Кинетика удаления водорода из деформированного (1) и недеформированного (2) образцов

натной температуре в течение пяти суток и затем проводился ТДА (рис. 5). По приведенным данным видно, что разрушение металла высокопрочного шва, содержащего водород, происходит при значительно меньшей величине пластической деформации, чем стали ВСтЗсп. При этом содержание $[H]_{\text{деф}}$ в момент разрушения для высокопрочного металла шва заметно ниже, чем для стали ВСтЗсп. При разрушении образца стали ВСтЗсп образуется водород, связанный с пластической деформацией, содержание которого составляет $[H]_{\text{деф}} = 1,2\text{ см}^3/100\text{ г}$. При этом $0,65\text{ см}^3/100\text{ г}$ водорода содержится на дислокациях (пик $150\text{ }^{\circ}\text{C}$), а $0,55\text{ см}^3/100\text{ г}$ — в молекулярном виде в микропустотах (пик $250\text{ }^{\circ}\text{C}$) [12].

Структура и свойства пластически деформированных сталей восстанавливаются нагревом при $0,4 \dots 0,5 T_{\text{пл}}$ (рекристаллизационный отжиг). Термообработка до указанных температур влияет на

Таблица 2. Механические свойства экспериментальных материалов

Материал	$\sigma_{0,2}$, МПа	σ_B , МПа	δ , %	ψ , %	$[H]_{\text{диф}}$, $\text{см}^3/100\text{ г}$	$[H]_{\text{деф}}$, $\text{см}^3/100\text{ г}$
Сталь ВСтЗсп	270	420	33,4	54	0	0
	250	420	15,6	15	8,5	1,2
Металл шва (ИП)	670	930	15,3	55	0	0
	720	830	0,7	1	8,0	0,15

Таблица 3. Влияние термообработки деформированного металла шва (УОНИ-13/55) на электролитическое насыщение водородом

Номер опыта	Состояние образца	Термообработка*, $^{\circ}\text{C}$	Содержание $[H]_{\text{диф}}$, мл/100г	Содержание $[H]_{\text{дисл}}$, мл/100 г
1	Недеформированное	Без т. о.	2,2...3,0	0
2	Деформированное 16 %	20	7,4...7,7	0,2
3	->-	950	4,2	0
4	->-	850	2,3	0
5	->-	700	4,3	0
6	->-	550	8,4	0
7	->-	400	7,0	0,2

* Длительность термообработки 0,5 ч.

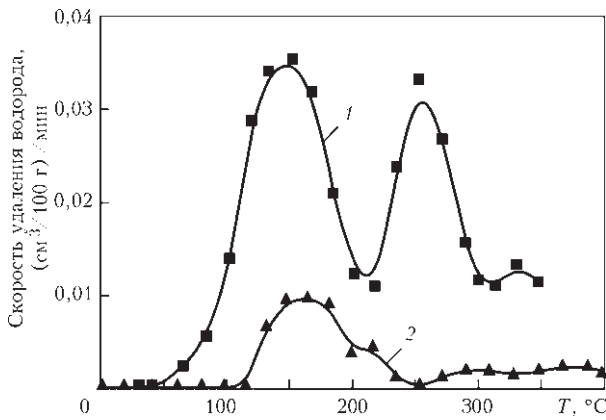


Рис. 5. Спектр термодесорбции остаточного водорода из образцов после разрушения: 1 — сталь ВСт3сп, $[H]_{\text{деф}} = 1,2 \text{ см}^3/100 \text{ г}$; 2 — металл шва ИП, $[H]_{\text{деф}} = 0,15 \text{ см}^3/100 \text{ г}$

дислокационную структуру [8] и может влиять на ее взаимодействие с растворенным водородом. В связи с этим были проведены исследования влияния температуры обработки деформированного металла шва на его взаимодействие с растворенным водородом.

В качестве образцов металла использовали однослойные швы на стали ВСт3сп, наплавленные электродами УОНИ-13/55, которые вылеживались после сварки при $T = 20 \dots 25 \text{ }^\circ\text{C}$ в течение месяца и затем деформировались изгибом примерно на 16%. Из верхнего слоя металла шва вырезали образцы размерами $15 \times 5 \times 1 \text{ мм}$, которые термообработывали в диапазоне температур $20 \dots 950 \text{ }^\circ\text{C}$ в среде аргона и затем электролитически наводороживали по приведенной выше методике. После наводороживания измеряли содержание $[H]_{\text{диф}}$ при $T = 20 \dots 25 \text{ }^\circ\text{C}$ хроматографическим методом. После окончания десорбции $[H]_{\text{диф}}$ выполняли ТДА $[H]_{\text{ост}}$. Результаты опытов приведены в табл. 3. Из приведенных данных видно, что термообработка образцов при $T > A_3$ ($950 \text{ }^\circ\text{C}$) и ниже A_1 включая $550 \text{ }^\circ\text{C}$ устраняет дислокационную структуру, способную взаимодействовать с растворенным водородом, за счет снижения плотности дислокаций и, возможно, также образования облаков Коттрелла атомами азота и углерода, имеющими большую энергию связи, чем водород. При температурной обработке при $400 \text{ }^\circ\text{C}$ и ниже способность дислокационной структуры взаимодействовать с водородом в процессе электролитического насыщения еще сохраняется. Таким образом, температура термообработки, при которой происходит изменение влияния дислокационной структуры на поглощение водорода, совпадает с температурой рекристаллизационной обработки деформированной стали.

Выводы

Экспериментально установлено взаимодействие растворенного водорода с дислокационной структурой, образующейся в результате пластической деформации сталей и сварных швов. Характерная температура удаления фракции водорода, связанной с дислокационной структурой $100 \dots 200 \text{ }^\circ\text{C}$ с максимальной скоростью удаления при $150 \dots 170 \text{ }^\circ\text{C}$.

Содержание в металле водорода, связанного с дислокациями, непостоянно и снижается со временем при комнатной температуре, что свидетельствует об обратимом характере дислокаций как ловушек водорода.

Удаление водорода из кристаллической решетки и дислокаций является общим процессом, характеризующимся переменной величиной коэффициента диффузии. Коэффициент диффузии, который определяется связью водорода с дислокациями, на три порядка меньше коэффициента диффузии водорода в кристаллической решетке.

С повышением прочности металла величина пластической деформации, при которой происходит разрушение, уменьшается под действием диффузионного водорода. При этом содержание водорода, связанного с дислокациями, в момент разрушения также значительно уменьшается с повышением прочности металла.

1. Гельд П. В., Рябов Р. А. Водород в металлах и сплавах. — М.: Metallургия, 1974. — 272 с.
2. Гельд П. В., Рябов Р. А., Кодес Е. С. Водород и несовершенство структуры металла. — М.: Metallургия, 1979. — 272 с.
3. Новиков И. И. Дефекты кристаллического строения металлов. — М.: Metallургия, 1975. — 208 с.
4. Роль дислокаций в упрочнении и разрушении металлов / В. С. Иванова, Л. К. Гороdienko, В. Н. Геминев и др. / Под ред. В. С. Ивановой — М.: Наука, 1965. — 180 с.
5. Гуляев А. П. Metallоведение. — 5-е изд. — М.: Metallургия, 1978. — 647 с.
6. Колачев Б. А. Водородная хрупкость металлов. — М.: Metallургия, 1985. — 216 с.
7. Hydrogen trapping in ferritic steel weld metal / I. Maroef, D. L. Olson, M Eberhart, G. R. Edwards // Intern. Materials Reviews. — 2002. — 47, № 4. — P.191–223.
8. Комтерилл П. Водородная хрупкость металлов. Успехи физики металлов. — Т.9. — М.: Metallургиздат, 1963. — 117 с.
9. Metallургия дуговой сварки. Взаимодействие металла с газами / И. К. Походня, И. Р. Явдошин, А. П. Пальцевич и др. — Киев: Наук. думка, 2004. — 445 с.
10. Пальцевич А. П. Хроматографический способ определения содержания водорода в компонентах электродных покрытий // Автомат. сварка. — 1999. — № 6. — С. 45–48.
11. Choo W. Y., Jai Yong Lee. Thermal analysis of trapped hydrogen in pure iron // Metallurgical Transaction A. — 1982. — Vol. 13. — P. 135–140.
12. Moreton G., Coe F. R., Boniszewski T. Part1. Hydrogen movement in weld metal // Metal Construction and British Welding J. — 1971. — 3, № 5. — P. 185–187.

Поступила в редакцию 25.04.2014