

## ПОВЕДЕНИЕ ВОДОРОДА В РАЗЛИЧНЫХ СТРУКТУРНЫХ СОСТАВЛЯЮЩИХ УГЛЕРОДСОДЕРЖАЩИХ СПЛАВОВ И СТАЛЕЙ

Целью исследования явилось изучение закономерностей поведения водорода в сталях, определяющих их водородную хрупкость. С использованием физико-химической модели металлических расплавов с ОЦК – подобной структурой проанализировано поведение водорода в различных структурных составляющих углеродсодержащих сплавов и сталей. Установлена на численном уровне связь растворимости водорода, коэффициента его диффузии и водородопроницаемости с параметрами межатомного взаимодействия в многокомпонентных фазах и сплавах.

**Сталь, структурные составляющие, водород, растворимость, проницаемость, хрупкость, параметры межатомного взаимодействия**

**Постановка задачи.** Параметры диффузии, растворимости и водородопроницаемости, определяющие поведение водорода в сталях, зависят не только от температуры и химического состава, но и от их структурного состояния. Известно, что даже в небольших микрообъемах стали при одной и той же температуре могут наблюдаться различные структурные составляющие: аустенит, феррит, мартенсит, карбиды и др. Вследствие неодинаковой способности растворять в себе водород, содержание его в каждой из структур будет различно. Поэтому процессы поглощения и выделения водорода, происходящие при нагреве и охлаждении сталей в процессе их термообработки, вследствие их микронеоднородности будут протекать в этих структурах не одновременно и с различными скоростями даже в пределах одного зерна. Экспериментальные данные показывают неравномерное распределение атомов водорода в стали, обусловленное наличием границ зерен, различного рода дефектов и различных фазовых составляющих [1].

**Целью исследования** явилось изучение закономерностей поведения водорода в сталях, определяющих их водородную хрупкость. В этой связи, изучение локализации примесей водорода в металле и основных факторов, определяющих водородную хрупкость, является актуальной задачей.

**Методика исследования.** Изучение влияния структурных составляющих сталей проводили методом физико-химического моделирования с использованием модели металлических расплавов с ОЦК– подобной структурой [2]. При этом интегральные параметры межатомного взаимодействия в сталях с неоднородной структурой (перлит, сорбит, троостит и др.), получаемой в процессе термообработки, определили по аддитивной схеме, считая, что основными фазовыми составляющими являются феррит и карбиды различного состава –  $\text{Fe}_3\text{C}$ ,  $(\text{FeCr})_{23}\text{C}_6$ ,  $(\text{FeCr})_{23}\text{C}_7$ .

При расчете фазового состава исходили из того, что практически весь углерод входил в состав карбидов, а его доля в ферритной части составляла 0,02%. Интегральные параметры сталей рассчитывали по выражениям (1)–(3):

$$d_{ст} = d_{\phi} \cdot [\Phi] + d_{к} \cdot [К] \quad (1)$$

$$Z_{ст.}^Y = Z_{\phi}^Y \cdot [\Phi] + Z_{к}^Y [К] \quad (2)$$

$$tg\alpha_{ст.} = tg\alpha_{\phi} \cdot [\Phi] + tg\alpha_{к} \cdot [К], \quad (3)$$

где  $d_{\phi}$ ,  $Z_{\phi}^Y$ ,  $tg\alpha_{\phi}$ ,  $d_{к}$ ,  $Z_{к}^Y$  и  $tg\alpha_{к}$  – интегральные параметры феррита и карбидов;  $[\Phi]$  и  $[К]$  – массовая доля феррита и карбидов.

**Изложение основных материалов исследования.** Экспериментальные исследования влияния структуры различных сталей на растворимость и диффузию в них водорода, приведенные в [3], показали, что с изменением состава и структуры сталей изменяется и растворимость в них водорода (табл. 1).

Таблица 1. Химический состав сталей (масс. %) и растворимость в них водорода [3] при комнатной температуре

| Сталь                  | Содержание элементов, масс. % |      |      |       |      | Фазовый состав                                 | [H],<br>см <sup>3</sup> /100г |
|------------------------|-------------------------------|------|------|-------|------|--|-------------------------------|
|                        | C                             | Mn   | Si   | Cr    | Ni   |  |                               |
| Армкожелезо            | 0,05                          | –    | –    | –     | –    | Феррит   | 51,1                          |
| Трансформаторная сталь | 0,08                          | 0,11 | 3,92 | –     | –    | Кремнистый феррит                              | 89,3                          |
| Нержавеющая сталь 18–8 | 0,10                          | 0,48 | 0,57 | 18,48 | 8,42 | Аустенит                                       | 62,2                          |
| Углеродистая сталь     | 0,84                          | 0,32 | 0,42 | –     | –    | Мартенсит<br>Троостит<br>Сорбит<br>Норм.стр–ра | 6,9<br>15,9<br>46,5<br>25,0   |

Растворимость водорода в кремнистом феррите, как видно из табл.1, выше, чем в феррите и аустените. Углеродистая сталь со структурой сорбита характеризуется максимальной растворимостью водорода, а сталь с мартенситной структурой – минимальной.

Анализ параметров межатомного взаимодействия в этих сталях, имеющих различный фазовый состав (табл. 2), показал, что существует их связь с растворимостью водорода и его проницаемостью в виде уравнений:

$$[H]_{\text{раст., см}^3/100\text{г}} = 3156,1 + 823,85d + 815,14Z^Y - 526,26tg\alpha \quad r=0,945 \quad (4)$$

$$V[H]_{\text{прон., см}^3} = 1008,17 + 142,67d + 80,04Z^Y + 5931,94tg\alpha \quad r=0,78 \quad (5)$$

Сопоставительное сравнение экспериментальных и рассчитанных по уравнениям (4) и (5) значений приведены на рис.1 и 2.

В работах [4–7] приведены исследования по влиянию режимов термообработки на диффузию водорода в сталях 20Х13Ш, 35, 34ХМ и Fe–Ni–Mn сплавах с различной структурой (феррит, мартенсит, сорбит, перлит) и фазовым составом при температурах 30–400<sup>0</sup>С.

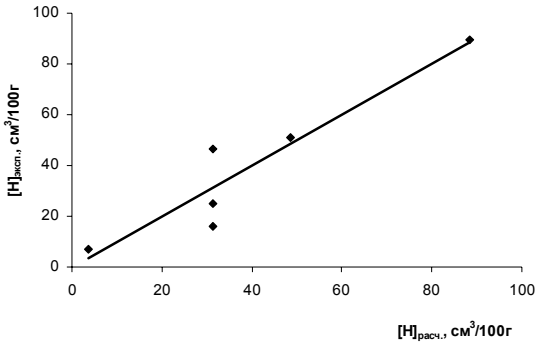


Рис. 1. Сравнение экспериментальных и рассчитанных значений растворимости водорода в сталях

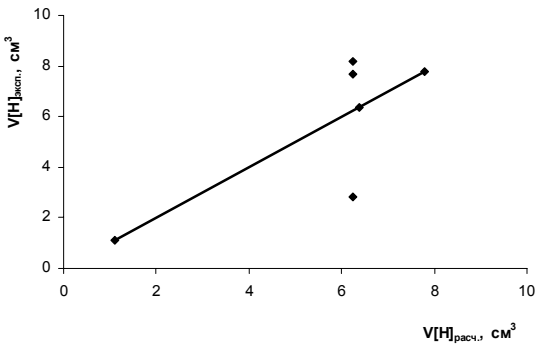


Рис. 2. Сопоставительное сравнение экспериментальных и рассчитанных значений проницаемости водорода через образцы сталей (72 ч)

Таблица 2. Параметры межатомного взаимодействия стали, растворимость и выделение водорода

| Сталь    | $d \cdot 10^{-1}$ ,<br>нм | $Z^2$ ,<br>е | $\text{tg}\alpha$ | $[H]_{\text{эксп.}}$ ,<br>$\text{см}^3/100\text{г}$ | $[H]_{\text{расч.}}$ ,<br>$\text{см}^3/100\text{г}$ | $V[H]_{\text{эксп.}}$ ,<br>$\text{см}^3$ | $V[H]_{\text{расч.}}$ ,<br>$\text{см}^3$ |
|----------|---------------------------|--------------|-------------------|---|---|--|--|
| Армко    | 2,8184                    | 1,1398       | 0,0881            | 51,1  | 48,6  | 7,78                                     | 7,78                                     |
| Трансф.  | 2,7128                    | 1,2956       | 0,0883            | 89,3  | 88,5  | 6,37                                     | 6,37                                     |
| Углерод. | 2,6849                    | 1,2202       | 0,0891            | 6,9   | 3,6   | 1,10                                     | 1,10                                     |
| Перлит   | 2,7391                    | 1,1994       | 0,0889            | 25  | 31,4  | 2,84                                     | 6,23                                     |
| Троостит | 2,7391                    | 1,1994       | 0,0889            | 15,9  | 31,4  | 7,70                                     | 6,23                                     |
| Сорбит   | 2,7391                    | 1,1994       | 0,0889            | 46,5  | 31,4  | 8,16                                     | 6,23                                     |
| Нержав.  | 2,8030                    | 1,7514       | 0,9854            | 62,2  | 62,2  | –  | –  |

Коэффициент диффузии водорода связан с параметрами межатомного взаимодействия в этих сталях (табл. 3) выражением:

$$\ln D = 13,489 + 0,0029t_{\text{изм.}} - 5,94d - 2,065Z^Y \quad r=0,881 \quad (6)$$

Как видно из рис.3а, связь рассчитанных и экспериментальных значений  $\lg D$  характеризуется значительным разбросом точек, что можно объяснить как различным составом фаз, так и степенью завершенности процесса структуризации сталей и размера карбидных выделений.

В связи с отсутствием данных по размерам карбидных включений для повышения тесноты связей была введена в качестве параметра температура отпуска, которая косвенно связана с ними. Зависимость коэффициента диффузии при введении этого параметра от интегральных параметров описывается выражением:

$$\lg D = 3,472 + 0,0025t_{\text{изм.}} - 2,216d - 2,107Z^Y - 0,00064t_{\text{отп.}} \quad r=0,949 \quad (7)$$

при этом разброс точек при сопоставлении рассчитанных и экспериментальных значений (рис.3б), уменьшился.

Выполнен анализ водородопроницаемости сталей 20X13Ш, ст.35, 20X13, 34XНМ и 80XАМ в различных температурных интервалах и структурных состояниях [4, 5, 8]. Учитывая несопоставимые условия измерений, анализ экспериментальных данных по водородопроницаемости, которые приведены в этих работах, проведен выборочно. Так, водородопроницаемость сталей 34XНМ и 80XНМ [8] при температуре 650<sup>0</sup>С (табл. 4) описывается уравнением:

$$-\ln P = 6,538 + 0,00057t_{\text{отп.}} - 0,428d + 2,248Z^Y \quad r=0,975 \quad (8),$$

а водородопроницаемость сталей 20X13Ш, ст. 35 и 20X13 [4, 5] в различных структурных состояниях описывается уравнением

$$-\lg P = 9,022 + 0,0055t - 0,694d + 0,785Z^Y \quad r=0,774 \quad (9)$$

Следует отметить, что для каждой стали в отдельности коэффициент корреляции выше 0,93. Столь точные корреляции получены впервые.

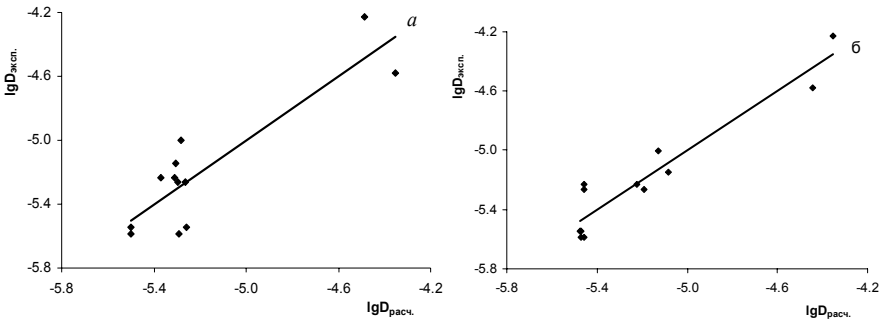


Рис.3. Сопоставительное сравнение экспериментальных и рассчитанных по уравнению (6)–(а) и (7)–(б) значений коэффициента диффузии.

Таблица 3. Параметры диффузии водорода в сталях с различной структурой и интегральные параметры межатомного взаимодействия в них

| Сталь        | Структура   |  | $\lg D$ | $t$ ,<br>°C | $d \cdot 10^{-1}$ ,<br>нм | $Z^y$ ,<br>е | $\operatorname{tg} \alpha$ | $t_{\text{отп.}}$ | $D \cdot 10^7$ ,<br>см <sup>2</sup> /с | $\lg D_{\text{расч.}}$<br>(6) | $\lg D_{\text{расч.}}$<br>(7) | Ис-<br>точ-<br>ник |
|--------------|-------------|--|---------|-------------|---------------------------|--------------|----------------------------|-------------------|--|-------------------------------|-------------------------------|--------------------|
| 20X13Ш       | Мартенсит   |  | -5,00   | 353         | 2,785                     | 1,573        | 0,0855                     | 390               | 100                                    | -5,28                         | -5,13                         | [4]                |
|              | Сорбит      |  | -5,23   | 358         | 2,798                     | 1,558        | 0,0854                     | 570               | 58,5                                   | -5,31                         | -5,22                         |                    |
|              | Феррит      |  | -5,59   | 352         | 2,803                     | 1,526        | 0,0856                     | 1000              | 25,8                                   | -5,29                         | -5,46                         |                    |
| 20X13        | Фер.+карб.  | $\alpha\text{-Fe}+(\text{Fe,Cr})_{23}\text{C}_6$ | -5,55   | 350         | 2,789                     | 1,547        | 0,0885                     | 1000              | 28,5                                   | -5,26                         | -5,48                         | [5]                |
|              | Сорбит      | $\alpha\text{-Fe}+(\text{Fe,Cr})_{23}\text{C}_6$ | -5,26   | 350         | 2,801                     | 1,531        | 0,0853                     | 570               | 54,8                                   | -5,29                         | -5,19                         |                    |
|              | Отп.мартен. | $\alpha\text{-Fe}+(\text{Fe,Cr})_7\text{C}_3$    | -5,15   | 350         | 2,803                     | 1,530        | 0,0853                     | 390               | 71,2                                   | -5,31                         | -5,08                         |                    |
| Ст.35        | Фер.+перлит | $\alpha\text{-Fe}+\text{Fe}_3\text{C}$           | -4,58   | 349         | 2,758                     | 1,194        | 0,0885                     | 640               | 263,3                                  | -4,35                         | -4,44                         |                    |
|              | Сорбит      | $\alpha\text{-Fe}+\text{Fe}_3\text{C}$           | -4,23   | 350         | 2,786                     | 1,183        | 0,0884                     | 450               | 592,6                                  | -4,49                         | -4,35                         |                    |
| Ст.34ХНМ     | Мартенсит   |  | -5,23   | 30          | 2,763                     | 1,228        | 0,0882                     | 850               | 2,8                                    | -5,37                         | -5,46                         | [6]                |
|              | Зерн.перл.  |  | -5,59   | 30          | 2,793                     | 1,203        | 0,0881                     | 850               | 6,3                                    | -5,50                         | -5,47                         |                    |
|              | Пласт.перл. |  | -5,55   | 30          | 2,793                     | 1,203        | 0,0881                     | 850               | 4,5                                    | -5,50                         | -5,47                         |                    |
| Fe-Ni-Mnспл. | Мартенсит   |  | -5,26   | 400         | 2,826                     | 1,514        | 0,0923                     | 1150              | 160                                    | -5,26                         | -5,46                         | [7]                |

Таблица 4. Водородопроницаемость сталей при температуре 650 °C

| Сталь | Структура | $t_{\text{отп.}}$ ,<br>°C | $d \cdot 10^{-1}$ , нм | $Z^y$ , е | $\operatorname{tg} \alpha$ | $-\ln P_{\text{эксп.}}$ | $-\ln P_{\text{расч.}}$ |
|-------|-----------|---------------------------|------------------------|-----------|----------------------------|-------------------------|-------------------------|
| 34ХНМ | Мартенсит | 320                       | 2,7698                 | 1,2413    | 0,0884                     | 8,3                     | 8,32                    |
|       | Бейнит    | 315                       | 2,7319                 | 1,2393    | 0,0886                     | 8,35                    | 8,31                    |
|       | Перлит    | 650                       | 2,7319                 | 1,2393    | 0,0886                     | 8,49                    | 8,50                    |
| 80ХНМ | Мартенсит | 300                       | 2,7053                 | 1,2431    | 0,0890                     | 8,35                    | 8,34                    |
|       | Бейнит    | 280                       | 2,6486                 | 1,2245    | 0,0888                     | 8,3                     | 8,32                    |
|       | Перлит    | 650                       | 2,6486                 | 1,2245    | 0,0888                     | 8,54                    | 8,53                    |

Согласно [9] водородопроницаемость структур отпуска закаленной стали определяется содержанием углерода в твердом растворе, а поведение углерода и водорода в железных сплавах является взаимообусловленным. Так, водородопроницаемость сталей с различным содержанием углерода Ст.20, 30, 40, У8 и 20Х [10] в температурном интервале 400–930°С (табл. 5) достаточно тесно связаны с интегральными параметрами межатомного взаимодействия в сталях уравнением:

$$q \cdot 10^2 = 20447,2 + 1996d + 1412,8Z^Y + 149275,6tg\alpha + 0,0711t \quad r=0,95 \quad (10)$$

Таблица 5. Параметры межатомного взаимодействия в сталях и проницаемость водорода в них

| Сталь | $D \cdot 10^{-1}$ ,<br>нм | $Z^Y$ ,<br>е | $tg\alpha$ | $t$ ,<br>°С | $q \cdot 10^2$ <sub>экс.</sub> ,<br>см <sup>3</sup> /ч | $q \cdot 10^2$ <sub>рас.</sub> ,<br>см <sup>3</sup> /ч |
|-------|---------------------------|--------------|------------|-------------|--|--|
| Ст.20 | 2,7853                    | 1,1896       | 0,0883     | 825         | 31,5   | 32,7   |
| Ст.30 | 2,7697                    | 1,2001       | 0,0884     | 840         | 31,5   | 32,4   |
| Ст.40 | 2,7541                    | 1,2070       | 0,0885     | 840         | 27,8   | 26,0   |
| Ст.У8 | 2,6948                    | 1,2227       | 0,0891     | 840         | 14,6   | 19,3   |
| 20Х   | 2,7864                    | 1,2123       | 0,0881     | 835         | 33,8   | 37,9   |

Сопоставительное сравнение рассчитанных и экспериментальных значений водородопроницаемости приведено на рис.4.

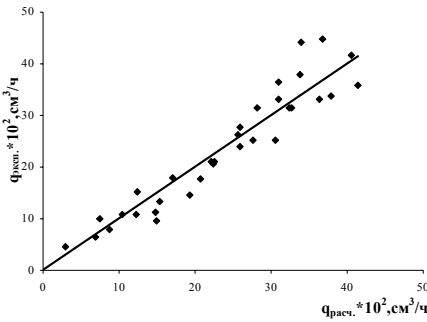


Рис. 4. Сравнение рассчитанных по уравнению (10) и экспериментальных значений водородопроницаемости сталей с различным содержанием углерода

**Выводы.** Проведенными исследованиями установлено, что использование физико–химической модели металлических расплавов и определение параметров межатомного взаимодействия как аддитивных величин структурных составляющих, позволяют описывать в виде полуэмпирических моделей закономерностей поведения водорода в сталях, имеющих различное структурное состояние.

1. *Воврук М.В., Соловьян В.Б.* Локализация примесей водорода в металле // Физико–химическая механика материалов. – 1985. – №4. – С.26–29.

2. *Приходько Э.В.* Эффективность комплексного легирования сталей и сплавов. –К.: Наукова думка, 1995. – 212 с.
3. *Носырева С.С.* Влияние структуры на диффузию водорода в стали // Сталь. – 1948. – №6. – С.542–544.
4. *Борисова Н.С., Аммосова Л.М.* К вопросу об аномальном поведении водорода в сталях при низких температурах // Физико–химическая механика материалов. – 1976. – №5. – С.10–14.
5. *Влияние термообработки на водородопроницаемость конструкционных сталей / А.И.Никонорова, Н.С.Борисова, Л.М.Амосова и др.* // Физико–химическая механика материалов. – 1972. – №3. – С.85–88.
6. *Влияние структуры стали на коэффициент диффузии водорода / В.Е.Волков, Р.А.Рябов, Е.С.Кодц и др.* // Физика металлов и металловедение. – 1970. – Т.29. – С.431–432.
7. *Федоров С.Н., Кунин Л.Л., Сачкова Л.М.* Влияние структурного фактора на диффузию водорода в сплаве Fe–Ni–Mn // В кн. Анализ газов в металлах. –М.: АН СССР, 1960. – Т. 10. – С.46–48.
8. *Влияние структуры на водородопроницаемость стали / П.В.Гельд, В.А.Гольцов, Л.И.Кватер и др.* // Металловедение и термическая обработка металлов. – 1965. – №4. – С.10–14.
9. *Влияние температуры отпуска на водородную проницаемость и хрупкость закаленной стали / А.К.Миндюк, Е.И.Свист, Ю.И.Бабей и др.* // Физико–химическая механика материалов. – 1971. – №6. – С.65–70.
10. *Баталин Г.И., Баясный А.Л.* Влияние содержания углерода на диффузию водорода в углеродистых сталях. // Изв. ВУЗов. Черная металлургия. – 1961. – №3. – С.120–125.

*Статья рекомендована к печати:  
ответственный редактор  
раздела «Металловедение и материаловедение»  
докт.техн.наук, проф. Г.В.Левченко  
рецензент докт.техн.наук, проф. А.М.Нестеренко*

### **В.Ф.Мороз, Е.В.Приходько, Н.Е.Ходотова**

#### **Поведінка водню в різних структурних складових вуглецевих сплавах і сталей**

Метою дослідження є вивчення закономірностей поведінки водню в сталях, що визначає їхню водневу крихкість. З використанням фізико–хімічної моделі металевих розплавів з ОЦК–подібною структурою проаналізовано поведінку водню в різних структурних складових вуглецевих сплавах і сталей. На чисельному рівні встановлено зв'язок розчинності водню, коефіцієнта його дифузії та водородопроникливості з параметрами міжатомної взаємодії в багатокомпонентних фазах і сплавах.