

ВОДОРОДНАЯ ХРУПКОСТЬ ОЦК-СПЛАВОВ ЖЕЛЕЗА**В.И. Швачко**

**Институт электросварки им. Е.О.Патона Национальной академии наук Украины
г.Киев, Украина; E-mail: pokhod@paton.freenet.kiev.ua; тел.: (044) 261 - 51 - 34**

Представлены результаты экспериментального исследования природы обратимой водородной хрупкости ОЦК-сплавов железа - конструкционных сталей. Для анализа состояния водорода использован метод масс-спектрометрии вторичных ионов. Разработан физически обоснованный критерий определения степени водородного охрупчивания и способ его экспериментального измерения. Предложена модель водородной хрупкости, основанная на концепции микроскопа. Показано, что обратимая водородная хрупкость ОЦК-сплавов железа обусловлена локализацией отрицательного заряда на атомах водорода, адсорбированных поверхностью идеально острой зародышевой микротрещины. В результате этого облегчается разрыв межатомных связей в ее вершине и тем самым снижается величина критического напряжения, необходимого для потери устойчивости микротрещины и ее дальнейшего автокаталитического распространения в поле напряжений.

ВВЕДЕНИЕ

Большинство конструкционных сталей — ОЦК-сплавы железа. Явление водородной деградации их эксплуатационных свойств, обнаруженное более ста лет назад, в последние десятилетия привлекает особое внимание [1-5]. Объясняется это тем, что примесь водорода, попадающего в сталь при выплавке, во время различных процессов металлообработки или при эксплуатации стальных изделий, создает серьезные технологические проблемы. Наиболее острые из них — образование флокенов и расслоений в отливках, поковках и профильном прокате; индуцированные водородом холодные трещины при электро-дуговой сварке; стресс-коррозия оболочек подземных трубопроводов; водородное разрушение оборудования в химической, нефтехимической промышленности, в энергетике, аэрокосмической технике, в других отраслях современной и перспективной техники [3]. Но несмотря на интенсивные исследования, водородная деградация все еще остается нерешенной проблемой физики металлов, теоретического и практического материаловедения [5].

Среди всего многообразия форм негативного влияния водорода [1] наибольший интерес как в научном, так и в прикладном аспектах вызывает т. н. обратимая водородная хрупкость (ОВХ). Именно она считается “истинной” водородной хрупкостью [6].

Целью данной работы было развитие представлений о физической природе ОВХ конструкционных сталей — ОЦК-сплавов железа. Для этого использованы результаты собственных исследований, новые фундаментальные положения физики разрушения металлов и данные из литературных источников.

**1. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА
ЯВЛЕНИЯ ОВХ**

Экспериментально установлены основные закономерности ОВХ: 1) растворимость водорода в стали зависит от температуры и подчиняется закону Сиверта; 2) коэффициент диффузии водорода в ОЦК-сплавах железа аномально высокий по сравнению со всеми другими примесями; 3) растворен-

ный водород, взаимодействуя с дефектами структуры металла, конденсируется в энергетических ловушках; 4) хрупкость максимально проявляется в ОЦК-сплавах железа — ферритных сталях и в значительно меньшей степени — в аустенитных; 5) при повышении концентрации водорода его влияние усиливается, достигая определенного уровня; 6) сильный эффект охрупчивания может возникать при следовых (меньше единицы ppm) концентрациях водорода; 7) хрупкость обратима - после удаления водорода из металла механические свойства полностью восстанавливаются; 8) ОВХ становится необратимой при увеличении концентрации водорода выше некоторого критического уровня или при увеличении длительности его взаимодействия с металлом; 9) чувствительность к ОВХ определяется микроструктурой стали; 10) степень охрупчивания зависит от величины, вида и распределения напряжений; 11) влияние водорода ослабляется с повышением скорости деформации; 12) хрупкость максимально проявляется при температуре металла, близкой к нормальной; 13) степень охрупчивания зависит от концентрации углерода в металле; 14) концентраторы напряжений значительно усиливают действие водорода.

Как видно из вышеизложенного, ОВХ - весьма сложное и специфическое явление. Прежде всего обращают на себя внимание такие особенности, как обратимость действия водорода, влияние сверхнизких его концентраций, аномальные зависимости степени охрупчивания от температуры и скорости деформации. Для объяснения ОВХ предложены многочисленные гипотезы и теоретические концепции. При их построении использовались различные факторы: давление водорода и других газов в микропустотах; особенности растворимости водорода; диффузионные аномалии; взаимодействие водорода с дефектами структуры металла; воздействие водорода на силы связи атомов железа в кристаллической решетке; химическое взаимодействие с компонентами стали; адсорбционные явления; хемосорбция водорода на внутренних поверхностях [7,8].

Существующие гипотезы ВХ можно разделить на несколько групп [8]. В первой из них основным

фактором ВХ считается высокое давление водорода во внутренних микропустотах. Повышение давления при молизации водорода легко наблюдать на опыте. Однако этим эффектом нельзя объяснить целый ряд известных особенностей ВХ, например, сильное влияние сверхнизких концентраций водорода в металле, когда критическое давление не может быть достигнуто.

Вторая группа гипотез основана на представлении о снижении т.н. когезионной прочности - ослаблении водородом, растворенным в виде протонов, межатомных связей в металле. Но декогезионное действие водорода сложно подтвердить прямыми экспериментами. Кроме того, ВХ наблюдается при средней по макрообъему атомной концентрации водорода порядка единиц р.р.т., что с очевидностью свидетельствует о несостоятельности декогезионной гипотезы.

Третья группа гипотез базируется на представлении о снижении поверхностной энергии внутри трещины при адсорбции водорода, что должно приводить к падению разрушающего напряжения. Термодинамические оценки подтверждают сильный адсорбционный эффект водорода. Однако такие представления не получили развития при объяснении ВХ в связи с недостатками теории Гриффитса, которая предполагает наличие готовых трещин в исходном материале, не объясняя их происхождение.

Четвертая группа включает гипотезы, в которых основным эффектом считается перенос водорода дислокациями: при их накоплении у препятствий концентрация водорода становится достаточной для резкого ускорения разрушения по тем или иным физическим механизмам. Основным аргументом в пользу этих представлений, служит то, что с их помощью, в отличие от всех других гипотез, удается объяснить температурную и деформационную аномалии влияния водорода. Но при этом описывается только подготовительный этап охрупчивания и не раскрывается самое главное - механизм падения разрушающего напряжения.

Пятую группу составляют гипотезы, в которых используются элементы как существующих, так и новых представлений. К ним относится дислокационно – декогезионная гипотеза. Предполагается, что декогезионное действие водорода локализовано в ядрах дислокаций, где возможна его повышенная концентрация. Декогезия нарушает равновесие в дислокационных очагах предразрушения и тем самым облегчает зарождение трещины. Удастся, т.о., преодолеть основное возражение против классического варианта декогезионной гипотезы, связанное с малой величиной средней атомной концентрации водорода. Однако механизму переноса водорода к месту появления трещины, в отличие от дислокационной гипотезы, здесь отводится второстепенная роль, т.к. рассматривается поведение готового скопления, которое до поступления водорода находилось в равновесии.

Анализ многочисленных гипотез показывает, что существующие представления не раскрывают природу обратимой водородной хрупко-

сти. Видно также, что трудности в понимании закономерностей ВХ связаны не только с необходимостью определения основных факторов охрупчивающего действия водорода, но и с отсутствием ясных представлений о микромеханизмах разрушения металла.

Для выяснения природы ОВХ необходимо было решить следующие основные задачи: 1) разработать методы прямого исследования на атомном уровне поведения водорода в железе и его сплавах; 2) разработать физически обоснованный критерий количественной оценки степени водородного охрупчивания и метод его экспериментального определения; 3) сформулировать физическую модель явления ОВХ и обосновать ее результатами прямых экспериментов.

3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

3.1. Материалы, методики, аппаратура

В экспериментах были использованы сплавы железа с ОЦК- решеткой: конструкционные стали общего назначения Ст3, Ст20 и высокопрочная низколегированная (ВПНЛ) сталь типа АБ. Структурное состояние сталей изменяли высокотемпературной термообработкой, микроструктуру анализировали методом оптической металлографии.

Образцы наводороживали электролитически. Для экспериментов при повышенной температуре использовали цилиндрические образцы с каналом вдоль оси, заполненным порошком гидрида титана. Диффузия водорода, освобождаемого из гидрида при нагреве, обеспечивала присутствие водорода в образце достаточно длительное время при повышенной температуре. Содержание водорода измеряли методами масс-спектрометрии, хроматографии и высокотемпературной экстракции на приборе ЛЕСО. Концентрация диффузионно- подвижного водорода в образцах не превышала 0,0010 мас.% ($10 \text{ см}^3/100 \text{ г}$ металла).

Влияние водорода на механические характеристики определяли способом одноосного растяжения стандартных гладких цилиндрических образцов двух серий - не содержащих водород и после наводороживания. Образцы деформировали с постоянной скоростью до разрушения при определенной температуре в выбранном ее интервале. Скорость деформации можно было задавать в широких пределах. Эти испытания проводили на универсальной машине Инстрон-1251.

В исследованиях был использован масс-спектральный метод, возможности которого для анализа и исследования водорода в сталях обсуждены в работе [9]. Использовали экспериментальные установки, созданные при выполнении данной работы. Часть экспериментов была выполнена с применением серийной сверхвысоковакуумной (базовое давление 10^{-10} мм рт.ст.) системы LAS-2000, оснащенной Оже-детектором и квадрупольным анализатором для измерения тока положительных и отрицательных ионов.

3.2. Особенности экспериментального исследования взаимодействия водорода с поверхностью железа

Взаимодействие в системе “железо - водород” всегда начинается с поверхности [10], а в некоторых гипотезах ВХ влияние водорода на механические свойства непосредственно связывают с изменением характеристик поверхности.

Для прямого исследования взаимодействия водорода с поверхностью железа необходимы: 1) спектрально чистый водород; 2) атомно-чистая поверхность железа; 3) прямой способ контроля чистоты поверхности; 4) метод получения аналитического сигнала от монослоя водорода.

Способы получения спектрально чистого водорода разработаны давно и затруднений не вызывают. Возможность подготовки атомно-чистой поверхности металла появилась в 60-е годы и была обеспечена развитием техники сверхвысокого вакуума. Для очистки поверхности железа от загрязнений и хемосорбированных частиц наиболее эффективный способ — ионная бомбардировка. Методы прямого контроля, позволяющие обнаруживать загрязнения в поверхностных монослоях металла, развивались параллельно с развитием вакуумной техники. К ним, прежде всего, относятся Оже-спектроскопия, дифракция медленных электронов и вторично-ионная масс-спектрометрия. Однако при выборе метода получения аналитического сигнала, связанного с адсорбированным водородом, возникают затруднения принципиального плана. Они обусловлены прежде всего тем, что этот сигнал необходимо получить от ближайшего к поверхности монослоя адсорбированных атомов и при этом отделить его от объемного сигнала. Предельно малые толщина и масса адсорбционного слоя водорода налагают очень жесткие требования к разрешающей способности и чувствительности метода исследования. Кроме того, простейшая в природе структура атома водорода исключает возможность получения рентгеновского излучения и эмиссии Оже-электронов. Поэтому такие хорошо развитые и широко распространенные физические методы исследования, как рентгеновский анализ во всех его видах и электронная Оже-спектроскопия оказываются непригодными для прямого исследования взаимодействия водорода с поверхностью металла.

Еще одна особенность водорода — слабое кулоновское поле атома — обуславливает малую величину сечения рассеяния при столкновении с ним электронов. Это осложняет применение методов исследования, в которых используется электронный зонд и определяется пространственная плотность заряда после взаимодействия зонда с поверхностью. По этой причине при анализе методом дифракции медленных электронов (ДМЭ) адсорбированные атомы водорода дают рефлексы слабой интенсивности, в отличие от ярких пятен, создаваемых металлической подложкой. Применение метода ДМЭ затрудняется еще и тем, что дифракционную картину от адсорбционного слоя можно получить только при его структуре дальнего порядка, что не всегда rea-

лизуется, особенно при малых степенях покрытия поверхности.

В некоторых случаях выводы о форме существования водорода на поверхности железа основываются на измерениях работы выхода электрона. Однако трактовка этих результатов оказывается неоднозначной и поэтому вопрос о зарядовом состоянии водорода на поверхности железа не проясняется.

Перспективен для исследования электронных взаимодействий при адсорбции водорода метод электронно-фотонной спектроскопии (обратный фотоэффект) [11], но жесткие требования к условиям эксперимента и сложность интерпретации результатов измерений затрудняют его использование [12].

В числе физических методов, пригодных для изучения взаимодействия водорода с поверхностью железа, важное место занимает метод вторично-ионной масс-спектрометрии (ВИМС) [13,14]. Однако его применение для изучения водорода осложняется влиянием состава адсорбционного слоя на выход вторичных ионов, а высокая чувствительность метода затрудняет расшифровку масс-спектров.

Несмотря на богатый арсенал современных аналитических методов, прямые исследования взаимодействия водорода с железом затруднены специфическими особенностями атомов водорода - минимальным атомным числом и наименьшей массой из всех существующих в природе атомов. Метод ВИМС наиболее перспективен для этих исследований, однако, необходимо развитие способов его применения.

3.3. Исследование состояния водорода на поверхности железа методом масс-спектрометрии вторичных ионов

Метод МСВИ позволяет использовать один и тот же ионный пучок с регулируемой интенсивностью для следующих процедур, которые необходимы в таких экспериментах: (1) очистки поверхности образца от загрязнений, внесенных при его подготовке; (2) контроля чистоты поверхности на уровне монослоя атомов; (3) получения аналитического сигнала от водорода, локализованного на поверхности металла. Этот метод имеет наиболее высокую (порядка 10^{-6} монослоя атомов) чувствительность при анализе поверхностных слоев и рекордную разрешающую способность (порядка одного монослоя) по глубине при послойном анализе. В то же время высокая чувствительность метода в ряде случаев оказывается его недостатком: большое количество пиков в масс-спектрах вторичных ионов затрудняет их идентификацию [15]. Кроме того, выход вторичных ионов, обусловленных наличием водорода в образце, зависит от состава и давления остаточного газа, поскольку в нем присутствуют молекулы, содержащие водород. Адсорбируясь на поверхности, они могут неконтролируемо изменять интенсивность полезного сигнала. Наконец, при анализе масс-спектров необходимо учитывать “химический” эффект: наличие на поверхности частиц некоторых элементов (например, кислорода) усиливает интенсивность вторичной эмиссии.

Для преодоления этих трудностей в эксперимен-

тах, подробно описанных в работе [16], применялась очистка поверхности образца ионной бомбардировкой, а также использовался способ разделения ионов поверхностного и объемного происхождения, предложенный в работе [17]. Способ базируется на разной зависимости $J_{\text{втор}} = f(J_{\text{пер}})$ для этих ионов: наличие горизонтального участка на экспериментальной кривой при повышенных значениях $J_{\text{пер}}$ указывает на происхождение ионов из поверхностного (адсорбционного) слоя, а для частиц объемного происхождения этот участок имеет вид прямой линии с наклоном, пропорциональным объемной концентрации частиц в металле.

В экспериментах с наводороженными образцами была обнаружена интенсивная эмиссия отрицательных вторичных ионов Н⁻. Наблюдалась также эмиссия других частиц, обусловленная присутствием водорода в объеме металла и на его поверхности. Как видно из рис.1*, при повышенных значениях плотности тока первичного пучка ионный ток Н⁻ растет линейно, что указывает на объемное происхождение частиц Н⁻. Наблюдалась также корреляция величины угла наклона линейной части этой зависимости и содержания водорода в образце. Анализ этих результатов, с учетом процессов ионизации вторичных частиц, позволил заключить, что на атомах водорода, диффундирующих из объема металла на его поверхность, локализуется отрицательный заряд. Этот вывод важен для понимания физической природы водородного охрупчивания ОЦК-сплавов железа.

3.4. Проблема выбора критерия для определения степени водородного охрупчивания

Еще одной из основных причин, осложняющих изучение влияния водорода на механические свойства конструкционных сталей, является проблема выбора критерия для количественной оценки степени водородного охрупчивания.

Как известно, многие традиционные характеристики механических свойств сталей не зависят от концентрации растворенного водорода. Поэтому в литературе описано множество критериев и методических схем, используемых для оценки влияния водорода.

Наиболее простой способ - определение числа перегибов образца до разрушения. Иногда влияние водорода оценивают по времени перехода от обратимой к необратимой водородной хрупкости, либо по времени до разрушения непрерывно наводороживаемых под растягивающей нагрузкой цилиндрических образцов. Для этой же цели использовали величину дефекта модуля упругости образца и напряжение отрыва наводороживаемого образца. О влиянии водорода судили по соотношению величин работы разрушения на воздухе и при наводороживании. Количественным критерием влияния водорода служила также величина предельной степени деформации сдвига.

При испытаниях методом одноосного растяжения относительное сужение образца наиболее чувствительно к действию водорода. Поэтому в каче-

стве характеристики ВХ чаще всего и используют изменение относительного сужения под влиянием водорода.

Критерии механики разрушения — весьма чувствительные индикаторы ВХ, но возможность их применения для количественного анализа ВХ пока остается открытым вопросом. Кроме того, создают затруднения необходимость изготовления специальных образцов с концентратором напряжений, неопределенность содержания и распределения водорода в вершине концентратора, а также отсутствие однозначной связи между характеристиками трещиностойкости и параметрами микроструктуры металла.

Таким образом, существующие критерии и методики их определения могут быть полезными для сравнительной оценки степени ВХ, но для количественного анализа необходимо строгое физическое обоснование применяемого критерия.

3.5. Разработка нового количественного критерия водородной хрупкости

В соответствии с новыми фундаментальными положениями физики металлов, хрупкое разрушение является результатом перехода к гриффитсовскому росту внутризеренных зародышевых микротрещин, которые образуются в локальном поле дислокационных ансамблей, возникающих в процессе пластической деформации. При этом к макроразрушению приводит не любая образовавшаяся микротрещина, а лишь та, которая в суммарном силовом поле дислокационного скопления и внешних напряжений теряет устойчивость в момент ее образования. Эти представления, обоснованные теоретически и экспериментально, составляют суть модели микроскола [18-22]. Она дает возможность преодолеть основную трудность описания механизма разрушения, которая, как известно, заключается в определении размера трещины, инициирующей разрушение, т.е. такой трещины, которая может неограниченно увеличиваться, приводя к разрушению.

Согласно этой модели, мерой хрупкой прочности металла является величина $R_{\text{мс}}$ - минимального (на пределе текучести) напряжения хрупкого разрушения при одноосном растяжении. Поэтому мерой степени ВХ может служить отношение величин $R_{\text{мс}}^{\text{H}}$ наводороженных и $R_{\text{мс}}$ ненаводороженных образцов. Поскольку ВХ проявляется при температурах, близких к нормальной, а пластическая деформация приводит к увеличению $R_{\text{мс}}$, то по экспериментальным данным определяется его деформационный аналог $R_{\text{мсе}}$ - напряжение разрушения металла, деформированного на определенную степень ϵ . Так как величина $R_{\text{мсе}}$ по определению является инвариантной относительно температуры, изменение отношения $\delta_{\text{H}} = R_{\text{мсе}}^{\text{H}}/R_{\text{мсе}}$ с температурой отражает влияние водорода на эту величину.

Количественным критерием влияния водорода может служить также коэффициент вязкости $K_{\text{в}}$. Эта величина является показателем запаса способности материала сопротивляться микросколу и определяется из соотношения $K_{\text{в}} = R_{\text{мсе}}/\sigma_{\text{T}}$, где σ_{T} - предел текучести металла. При $K_{\text{в}} > 1$ материал вязок, а при $K_{\text{в}} < 1$ - переохрупчен.

* Все рисунки помещены в Приложении.

Был разработан способ экспериментального определения новых критериев [23,24], позволяющий путем проведения простейших испытаний стандартных образцов на одноосное растяжение изучать зависимость степени ВХ от всех контролирующих ее факторов, таких как состав и структурное состояние металла; внешние и/или внутренние напряжения; концентрация и распределение растворенного водорода; температура; скорость деформации. На рис.2 представлен типичный набор экспериментальных кривых, из которых определяются величины δ_n и K_v и зависимости их от температуры.

3.6. Результаты механических испытаний и их обсуждение

По данным механических испытаний образцов ВПНЛ стали, содержащих водород и без него, были установлены температурные зависимости коэффициента вязкости K_v и влияние изменения структурного состояния стали на его величину (рис.3). Видно, что до термообработки сталь была вязкой ($K_v > 1$), а влияние водорода на эту характеристику было незначительным: зависимости K_v для стали с водородом и без него почти не отличаются. Термическая обработка охрупчивала сталь, на что указывает уменьшение величины K_v , а после растворения водорода в такой стали охрупчивание становилось катастрофическим: величина K_v приближалась к единице, то есть сталь разрушалась на пределе текучести.

Рис. 4 иллюстрирует температурную зависимость степени водородного охрупчивания стали Ст20, установленную с помощью параметра δ_n . Отклонение δ_n от 1 определяет интервал температуры, в котором проявляется действие водорода. Как видно из рис. 4, это действие максимально вблизи нормальной температуры.

Температурные зависимости δ_n , показанные на рис. 5, характеризуют влияние скорости деформации на степень ОВХ стали Ст3: при максимальной скорости, использованной в этих экспериментах, $\delta_n = 1$ в пределах всего температурного интервала, то есть в этих условиях влияние водорода отсутствует.

На рис. 6 представлены попарно (опыты с водородом и без него) температурные зависимости предела текучести σ_T сталей Ст3 (нормализованной) и ВПНЛ (после термообработки). Как видно, эти стали существенно отличаются по величине σ_T . Несмотря на это, растворенный водород не влияет на σ_T : в каждой из двух пар соответствующие температурные зависимости почти не отличаются.

Кратко рассмотрим экспериментальные зависимости, представленные на рис. 3-6. Катастрофическое водородное охрупчивание ВПНЛ стали наблюдалось (см. рис.3) после термообработки, не изменявшей средний размер зерна: трансформировалась только карбидная фаза и, несомненно, изменялась структура на дислокационном и атомном уровнях. В результате этого существенно увеличилась чувствительность стали к действию водорода. Отсюда вывод: структура стали - один из основных факторов ОВХ.

Аномальная температурная зависимость степени водородного охрупчивания стали Ст20 прослежена в широком интервале температуры (см. рис.4) и является типичной для ОВХ: водород влияет максимально вблизи нормальной температуры.

Скорость деформации также принадлежит к основным факторам, определяющим ОВХ, и ее влияние также аномально (см. рис.5): от скорости деформирования не зависит действие ни одной примеси, кроме водорода.

Зависимости на рис.6 свидетельствуют о том, что при одноосном растяжении негативное влияние водорода проявляется, когда напряжения достигают, как минимум, предела текучести. Эти зависимости показывают также, что водород не влияет на движение дислокаций, поскольку величина σ_T не изменяется при растворении водорода.

Эти результаты необходимо дополнить данными о зависимости степени охрупчивания от концентрации водорода: в экспериментах с образцами термообработанной ВПНЛ-стали охрупчивающее влияние водорода заметно проявлялось при его содержании $0,3 \text{ см}^3 / 100\text{г}$ металла, что соответствует средней атомной концентрации порядка одного атома водорода на миллион атомов железа. В литературе описаны эксперименты [25], в которых катастрофическое охрупчивание наблюдали при сверхнизкой концентрации растворенного водорода, равной $10^{-2} \text{ см}^3 / 100 \text{ г}$ металла.

4. ПРИРОДА ОБРАТИМОЙ ВОДОРОДНОЙ ХРУПКОСТИ

4.1. Постулирование модели ОВХ на основе концепции микроскола

В соответствии с концепцией микроскола, при рассмотрении охрупчивающего действия водорода внимание было сосредоточено на главном звене процесса разрушения - поведении в присутствии водорода зародышевой микротрещины, которая образуется в результате деформации.

Решающее значение при построении модели имело наблюдение интенсивной эмиссии вторичных отрицательных ионов H^- , возникающих при бомбардировке поверхности наводороженного образца первичным пучком ионов Ag^+ .

Новая модель водородной хрупкости [26] выглядит следующим образом. Подготовительная стадия включает растворение атомов водорода в объеме металла, захват их ловушками, в том числе дислокациями, и перенос водорода движущимися дислокациями при деформации. Затем водород, освобождаясь из дислокаций при образовании субмикротрещины, хемосорбируется на ювенильных поверхностях в виде отрицательных ионов H^- . Присутствие этих частиц на поверхности и в вершине идеально острой зародышевой трещины облегчает разрыв предельно напряженных межатомных связей. Таким образом, водород действует в критический момент, когда в процессе микроскола в вершине образующейся субмикротрещины преодолевается предельная прочность решетки. В результате снижается уровень нормального растягивающего напряжения, необхо-

димого для перехода микротрещины в состояние автокаталитического распространения, а на макроуровне это проявляется как охрупчивающий эффект.

4.2. Экспериментальное обоснование новой модели

Для обоснования модели необходимо было убедиться в правильности следующих ее элементов: 1) водород при растворении в металле конденсируется на дислокациях; 2) действие водорода является локальным эффектом; 3) к месту зарождения микротрещины водород переносится подвижными дислокациями; 4) освобождаемый из дислокаций водород хемосорбируется на поверхностях зародышевой микротрещины, изменяя ее энергетическое состояние; 5) микротрещина, преодолевшая потенциальный барьер под влиянием водорода, распространяется автокаталитически в поле напряжений, образуя макротрещину.

Захват водорода дислокациями при его растворении в металле является установленным фактом и в литературе дискуссии на эту тему уже давно не ведутся.

Вывод о локальном действии водорода при ОВХ подтверждается как литературными данными, так и результатами, полученными в данной работе: при концентрации водорода на уровне 1 ppm иное действие водорода, кроме локального, представить невозможно.

В литературе описаны исследования переноса водорода отдельно краевыми, винтовыми и смешанными дислокациями в монокристаллах железа [27]. Эффективность дислокационного механизма переноса водорода обусловлена не только тем, что порция водорода, захваченного дислокацией, переносится в объеме металла со скоростью ее движения. Некоторые другие особенности этого процесса [28] иллюстрирует схема на рис. 7.

Таким образом, особая роль дислокаций в механизме ОВХ обусловлена тем, что их перемещение является основным механизмом пластической деформации и одновременно — наиболее эффективным способом транспортировки водорода в объеме металла. К этому необходимо добавить, что современная физика разрушения предлагает большое количество дислокационных моделей образования зародышевых микротрещин [29]. К ним относятся классические модели Стро и Коттрелла; при участии дислокаций разрушаются хрупкие включения; в результате взаимодействия дислокаций с недеформируемыми частицами второй фазы зарождаются микротрещины в месте среза хрупкой пластины; при торможении полос скольжения плоской границей формируется стенка краевых дислокаций, в результате чего зарождаются микротрещины по дисклинационной схеме.

Не требуется подтверждение протекания процесса хемосорбции водорода на атомно-чистых поверхностях после его освобождения из дислокаций и попадания в пустоту зародышевой трещины: внимание должно быть сосредоточено на анализе состояния и поведения водорода на такой поверхности [10]. Приведенные выше результаты изучения эмиссии вторичных ионов прямо свидетельствуют об особом (в виде отрицательных ионов) состоянии хе-

мосорбированного водорода. В таком зарядовом состоянии влияние водорода на предельно напряженные межатомные связи в вершине трещины, а следовательно, и на поведение микротрещины будет максимальным. Условия образования и эволюции зародышевых микротрещин детально изучены в работах Ю.Я.Мешкова и его сотрудников при обосновании концепции микроскола [18 - 22].

Таким образом, представленная модель водородной хрупкости подтверждается результатами прямых экспериментальных исследований.

4.3. Применение новой модели

Новая модель была использована для детального феноменологического описания ОВХ как физического явления [30]; для выяснения природы холодных трещин в сварных соединениях ВПНЛ-сталей [31,32]; для разработки математической модели иницирования водородного растрескивания [33]; для анализа роли водорода как фактора риска при эксплуатации и ремонте наводороженного оборудования [34]; для развития представлений о роли водорода в процессе стресс-коррозии [35].

ВЫВОДЫ

1. Физическая природа обратимой водородной хрупкости ОЦК-сплавов железа заключается в локализации отрицательного заряда на атомах водорода, адсорбированных поверхностью идеально острой зародышевой микротрещины. В результате этого облегчается разрыв межатомных связей в ее вершине и тем самым снижается величина критического напряжения, необходимого для потери устойчивости микротрещины и ее дальнейшего автокаталитического распространения в поле напряжений.

2. Решающая роль в механизме ОВХ принадлежит дислокациям, перемещение которых является элементарным актом пластического деформирования, иницирующего хрупкое разрушение, и одновременно наиболее эффективным способом транспортировки водорода в объеме металла.

3. Новые представления о природе ОВХ позволяют естественно и последовательно объяснить экспериментально установленные закономерности этого явления. Тем самым создается основа для его прогнозирования и для разработки технологических приемов предотвращения негативного влияния водорода на механические свойства ОЦК-сплавов железа — конструкционных сталей — в различных условиях их эксплуатации.

ЛИТЕРАТУРА

1. Б.А. Колачев. *Водородная хрупкость металлов*. М.: Металлургия, 1985, 216 с.
2. Г.Г. Нельсон. *Водородное охрупчивание. Охрупчивание конструкционных сталей и сплавов*. М.: Металлургия, 1988, с. 256–333.
3. В.А. Гольцов. *Материаловедение — значение и место в водородной экономике // Водородная обработка материалов: Сб. информ. материалов II Международ. конф.: “ВОМ-98”, Донецк, 2–4 июня 1998 г., с. 10–12.*

4. В.Г. Барьяхтар, Ю.М. Буравлев, М.П. Кушнир, А.Г. Милославский. *Водород в диффузионных процессах химико—термической обработки металлов и сплавов*. Киев: «Наукова думка», 1999, 254 с.
5. В.І. Ткачов. Проблеми водневої деградації металів // *Фіз.—хіміч. механіка матеріалів*. 2000, № 4, с. 7–14.
6. Б.А. Колачев. Обратимая водородная хрупкость металлов // *Фіз.—хіміч. механіка матеріалів*. 1979, № 3, с. 17–23.
7. J.P. Hirth. Effect of hydrogen on the properties of iron and steel // *Metal. Trans.*, 1980, V. 11A, № 6, p. 861–890.
8. В.И. Шаповалов. *Влияние водорода на структуру и свойства железуглеродистых сплавов*. М.: Металлургия, 1982, 230 с.
9. В.И. Швачко. Анализ и исследование водорода в сталях масс-спектральным методом // *Фіз.—хіміч. механіка матеріалів*. 1998, № 4, с. 85–99.
10. K. Christmann. Interaction of hydrogen with solid surfaces // *Surface science reports*. 1988, V. 9, p. 1–163.
11. F.J. Himpsel. Inverse photoemission // *J. Phys. Chem. Solids*. 1988, V. 41, № 1, p. 3–8.
12. А.Е. Андрейкив, Ю.М. Кобзарь. Взаимодействие водорода с алюминием // *Фіз.—хіміч. механіка матеріалів*. 1986, № 4, с. 14–18.
13. Я.М. Фогель. Вторичная ионная эмиссия // *Успехи физич. наук*. 1967, Т. 91, № 1, с. 75–112.
14. В.Т. Черепин. *Ионный микрозондовый анализ*. Киев: «Наукова думка», 1992, 344 с.
15. Э. Зенгуил. *Физика поверхности*. М.: Мир, 1990, 536 с.
16. V.I. Shvachko. Studies using negative secondary ion mass-spectrometry: hydrogen on iron surface // *Surface Science*. 1998, V. 411, p. L882–L887.
17. В.Ф. Козлов, В.М. Пистряк, Я.М. Фогель. Возможность применения явления вторичной ионной эмиссии к изучению объемных процессов в твердых телах // *ФТТ*. 1968, 10, вып. 12, с. 3713–3715.
18. Ю.Я. Мешков. *Физические основы прочности стальных конструкций*. Киев: «Наукова думка», 1981, 238 с.
19. Ю.Я. Мешков, Г.А. Пахаренко. *Структура металла и хрупкость стальных изделий*. Киев: «Наукова думка», 1985, 266 с.
20. Ю.Я. Мешков, Т.Н. Сердитова. *Разрушение деформированной стали*. Киев: «Наукова думка», 1989, 160 с.
21. С.А. Котречко, Ю.Я. Мешков, Г.С. Меттус. К вопросу о хрупком и вязком состояниях поликристаллических металлов // *Металлофизика*. 1990, Т. 12, № 6, с. 3–13.
22. Ю.Я. Мешков. Основы физической природы разрушения металлов и сплавов // *Металлофизика и новейшие технологии*. 1994, Т. 16, № 16, с. 17–30.
23. [Пат.] Заявка № 5040067, МКИ G 01 n 17/00. *Способ количественного определения степени водородного охрупчивания конструкционных сталей и сварных швов* / И.К. Походня, Ю.Я. Мешков, В.И. Швачко и др. — Заявл. 01.07.91. — Положит. решение пат. ведомства России от 28.09.92.
24. И.К. Походня, В.И. Швачко, С.А. Котречко, Ю.Я. Мешков. Новый метод количественного определения чувствительности сталей к водородному охрупчиванию // *Фіз.—хіміч. механіка матеріалів*. 1998, № 4, с. 79–84.
25. В.В. Величко, Г.М. Михеев, В.В. Забельский, Д.И. Малеев. Влияние сверхмалых концентраций водорода на механические свойства закаленной стали 30ХГСА // *Фіз.—хіміч. механіка матеріалів*. 1991, № 1, с. 112 — 114.
26. И.К. Походня, В. И. Швачко, В. Н. Упырь, А.В. Шиян, С.А. Котречко и др. О механизме влияния водорода на хрупкость металлов // *ДАН СССР*. 1989, 308, № 5, с. 1131–1134.
27. C. Wang, I.M. Bernstein. Dislocation transport of hydrogen in iron single crystals // *Acta Met.* 1986, V. 34, № 6, p. 1001–1005.
28. J.K. Tien, A.W. Thompson, I.M. Bernstein, R.J. Richards. Hydrogen transport by dislocations // *Metallurg. Trans. A*. 1976, V. A, № 6, p. 821–829.
29. В.И. Владимиров. *Физическая природа разрушения металлов*. М.: Металлургия, 1984, 280 с.
30. В.І. Швачко. Оборотно воднева крихкість сталей як фізичне явище // *Фіз.—хіміч. механіка матеріалів*. 1999, № 4, с. 5–15.
31. I.K. Pokhodnya, V.I. Shvachko. Cold Cracks in Welded Joints of Structural Steels // *Int. J. Mater. Sci.* 1997, V. 32, № 1, p. 45–56.
32. V.I. Shvachko. Hydrogen Induced Cold Crack as Reversible Hydrogen Embrittlement Effect // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2000, V. 25, p. 473–480.
33. I.K. Pokhodnya, V.I. Shvachko, S.V. Utkin. Calculating studies of hydrogen induced cracking of structural steels // *Environmental Degradation of Engineering Materials*. Gdansk: Scientific Society, 1999, V. 1, p. 357–362.
34. И.К. Походня, В.И. Швачко, Г.А. Яцына. Ремонтная сварка наводороженных конструкций // *Водородная обработка материалов: Сб. информ. материалов II Междунар. конф. “ВОМ-98”*, Донецк, 2–4 июня 1998 г, с. 181.
35. В.И. Швачко, Г.А. Яцына. Ранняя диагностика водорода в сварных трубопроводах. Проблемы коррозии і протикорозійного захисту конструкційних матеріалів. В 2—х т. // *Спецвипуск журналу “Фіз.—хіміч. механіка матеріалів”*. Львів: ФМІ ім. Карпенка, 2000, Т. 2, с. 673–675.

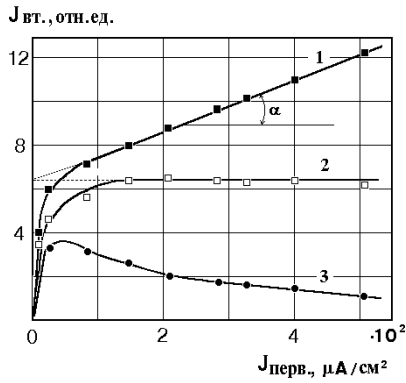


Рис. 1. Зависимости интенсивности пучка вторичных ионов H^- (1; 2) и H^+ (3) от плотности тока первичного ионного пучка для наводороженного образца стали: (1), (3) — через 4; (2) — через 20 часов после наводороживания

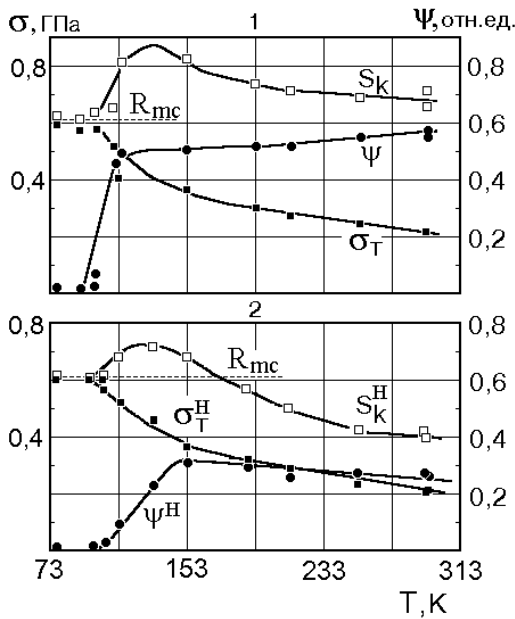


Рис. 2. Температурная зависимость механических свойств стали Ст3 без водорода (1) и после наводороживания (до $6 \text{ см}^3/100 \text{ г}$) (2): σ_t — предел текучести; S_k — среднее напряжение разрушения; ψ — относительное сужение

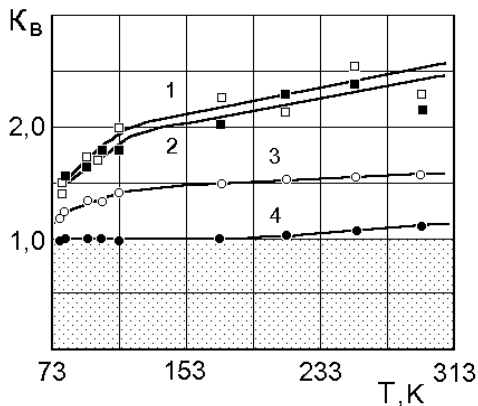


Рис. 3. Зависимости коэффициента вязкости $K_v = R_{mce} / \sigma_m$ ВПНЛ стали от температуры: (1), (2) — исходная структура; (3), (4) — после термической обработки ($860 \text{ }^\circ\text{C}$, 1 час). Зависимости (2), (4) для образцов, наводороженных до $3,0 \text{ см}^3/100 \text{ г}$

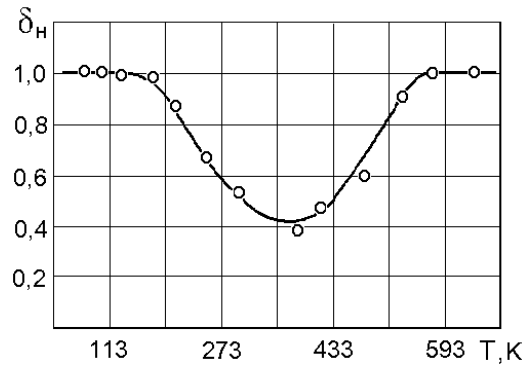


Рис. 4. Температурная зависимость степени ОВХ $\delta_n = R_{mce}^H / R_{mce}$ стали Ст20

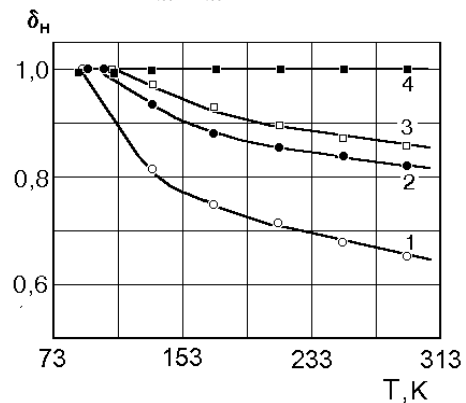


Рис. 5. Зависимости степени ОВХ $\delta_n = R_{mce}^H / R_{mce}$ стали Ст3 от температуры при скоростях деформации (в мм/мин): (1) — 2; (2) — $2 \cdot 10^2$; (3) — $2 \cdot 10^3$; (4) — $2 \cdot 10^4$

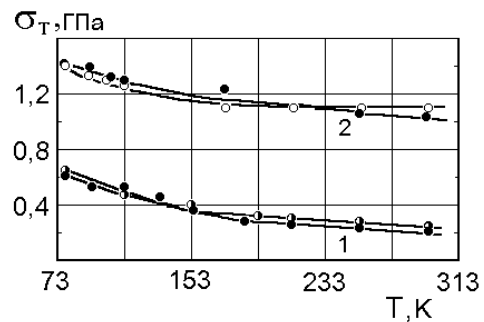


Рис. 6. Зависимости предела текучести σ_t от температуры для сталей Ст3 (1) и ВПНЛ (2) после термообработки: образцы с водородом (темные значки) и без него (светлые)

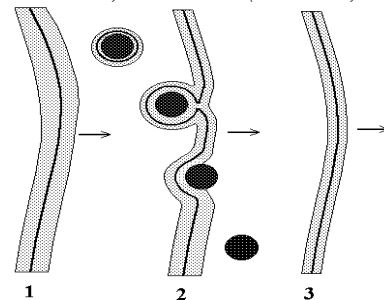


Рис. 7. Схема перенесения водорода дислокацией: 1 - подвижная дислокация "замечает" водород; 2 - часть водорода "оседает" вокруг частиц второй фазы в результате образования дислокационных петель Орована; 3 - дислокация транспортирует водород, оставшийся вокруг нее в атмосфере Коттрелла