

**ВЛИЯНИЕ СКОРОСТИ ДЕФОРМАЦИИ НА  
КИНЕТИКУ РАЗРУШЕНИЯ И ПАРАМЕТРЫ  
АКУСТИЧЕСКОЙ ЭМИССИИ  
ВЫСОКОУГЛЕРОДИСТОЙ СТАЛИ, ОХРУПЧЕННОЙ  
ВОДОРОДОМ**

Докладчик: Мерсон Е.Д.

# Содержание доклада:

## **I. ВОДОРОДНАЯ ХРУПКОСТЬ МЕТАЛЛОВ И СПЛАВОВ**

- 1. История вопроса**
- 2. Классификация видов ВХ**
- 3. Состояние водорода в металле**
- 4. Механизмы ВХ**
- 5. ВХ и АЭ**

## **II. ВЛИЯНИЕ СКОРОСТИ ДЕФОРМАЦИИ НА КИНЕТИКУ РАЗРУШЕНИЯ И ПАРАМЕТРЫ АКУСТИЧЕСКОЙ ЭМИССИИ ВЫСОКОУГЛЕРОДИСТОЙ СТАЛИ, ОХРУПЧЕННОЙ ВОДОРОДОМ**

- 1. Методика**
- 2. Результаты**
- 3. Выводы**

## II. ВОДОРОДНАЯ ХРУПКОСТЬ МЕТАЛЛОВ И СПЛАВОВ

# История вопроса

Первое упоминание о негативном влиянии водорода на свойства стали:

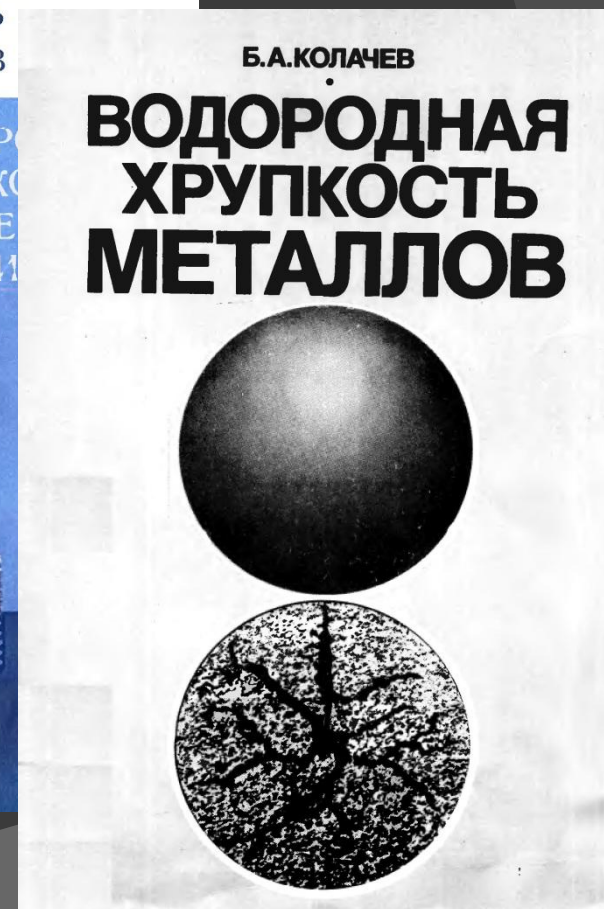
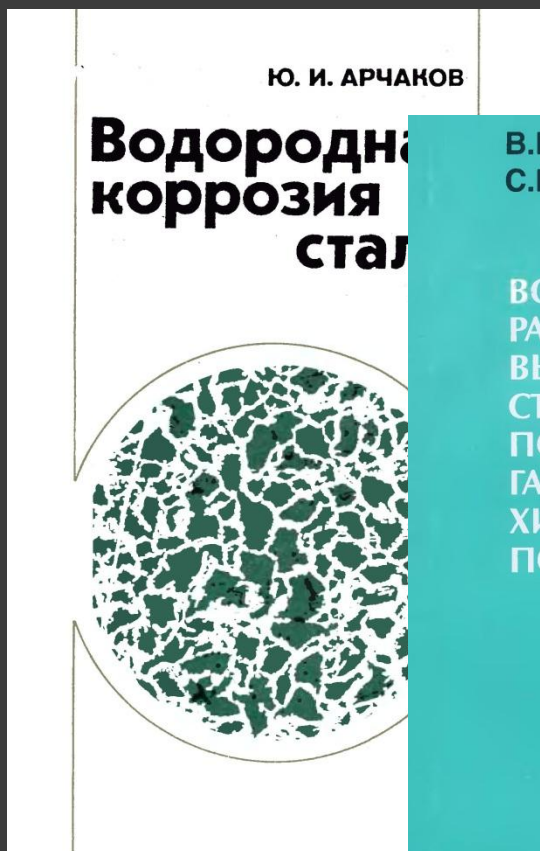
L. B. Pfeil, Proc. Roy. Soc. A112, 182 (1926)



**В настоящее время:**

***водородная хрупкость*** - это вся совокупность отрицательных явлений, обусловленных повышенным содержанием водорода в металле.

# История вопроса



# Классификация видов ВХ

## По способу нагружения ВХ:

- ВХ при кратковременном действии нагрузки (динамическая хрупкость);
- статическая водородная усталость («замедленное» или «задержанное разрушение»);
- циклическая водородная усталость

## По скорости нагружения:

- при больших скоростях деформации;
- при малых скоростях деформации;

# Классификация видов ВХ

## По способу попадания водорода в металл:

- технологическая;
- эксплуатационная

## По степени воздействия:

- обратимая;
- необратимая

## По состоянию водорода в металле:

- ВХ обусловленная диффузионно-подвижным водородом;
- химическая и физико-химическая деградация;
- водородная деструкция

# Классификация видов ВХ по причинам, ее вызывающим (Б.А. Колачев)

**I Водородная хрупкость первого рода - это ВХ, источники которой имеются в исходном металле из-за повышенного содержания водорода до какого-либо приложения напряжений.**

1) ВХ первого вида обусловлена газообразными продуктами, образующимися внутри металла при реакции диффундирующего водорода с примесями или легирующими элементами. К ней относятся, в частности, такие явления, как **водородная болезнь металлов и водородная коррозия стали**;

2) ВХ второго вида обусловлена молекулярным водородом в несплошностях, который при большой концентрации может создавать значительные давления, приводящие к пластической деформации металла. К ней относятся, такие явления как: **флокены, пористость (блистеринг), рыбий глаз**.

3) ВХ третьего вида обусловлена хрупкими продуктами взаимодействия металла с водородом. К ней относится **гидридная хрупкость**, которая доминирует в титане и его  $\alpha$ -сплавах, цирконии и его  $\alpha$ -сплавах, в уране и ряде других металлов и наиболее сильно проявляется при испытаниях на ударную вязкость.

4) ВХ четвертого вида обусловлена растворенным водородом. Она проявляется при больших содержаниях водорода и скоростях деформации, и в достаточно узких интервалах температур. Характерна для титановых ( $\alpha+\beta$ ) и  $\beta$ -сплавах, ниобия и ванадия.



# Классификация видов ВХ по причинам, ее вызывающим (Б.А. Колачев)

**II Водородная хрупкость второго рода - это ВХ связанная с повышенным содержанием водорода в процессе пластической деформации. ВХ второго рода развивается в определенном интервале температур и скоростей деформации, она может быть обратимой и необратимой, подразделяется на 3 вида:**

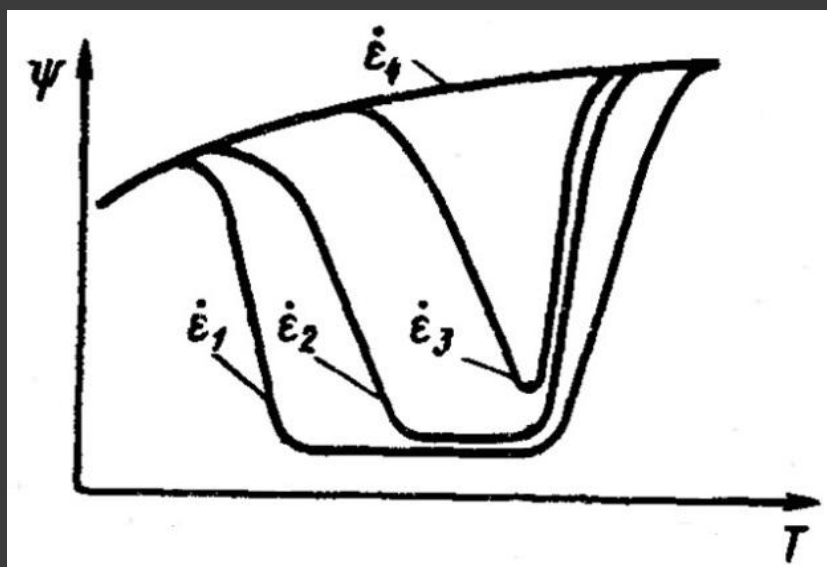
5) ВХ пятого вида наблюдается в том случае, когда в образцах фиксируется пересыщенный относительно водорода твердый раствор. В этом случае сплавы не склонны к ВХ при больших скоростях деформации. Однако при малой скорости пластической деформации твердые растворы распадаются с выделением молекулярного водорода или хрупких фаз (*пластинчатые выделения гидридов,  $\alpha$ - и  $\epsilon$ -мартенсит в аустенитных сталях*).

6) ВХ шестого вида обусловлена 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 считают «истинной» ВХ.

7) ВХ седьмого вида обусловлена внешним водородом, образующимся при реакциях в процессе коррозионного растрескивания, а также молекулярным газообразным или жидким водородом в окружающей среде (СКРН).

## ВХ обусловленная диффузионно-подвижным водородом (6-й вид).

1) Снижение пластичности наблюдается в определенном интервале температур и скоростей деформации. С уменьшением скорости деформации температурный интервал проявления ВХ расширяется, а падение пластичности усиливается.



Зависимость поперечного сужения наводороженных металлов от температуры при разных скоростях деформации  $\dot{\epsilon}$  ( $\dot{\epsilon}_1 < \dot{\epsilon}_2 < \dot{\epsilon}_3 < \dot{\epsilon}_4$ )

## **ВХ обусловленная диффузионно-подвижным водородом (6-й вид).**

2) ВХ шестого вида не проявляется, если после достаточного отдыха, следующего за длительным нагружением, провести испытания на растяжение с большой скоростью деформации или удар;

3) ВХ шестого вида не проявляется, после вылеживания металла при комнатной температуре или после отжига либо отпуска на воздухе или вакууме;

4) К достаточно сильному снижению пластичности материала приводит даже относительно небольшое содержание водорода (от 1-2 см<sup>3</sup>/100 г);

5) ВХ шестого вида может развиваться в соответствующих условиях во всех металлах с заметной растворимостью водорода [3].

Экспериментально ВХ этого вида обнаружена в железе, углеродистых и легированных сталях, в том числе аустенитных (при высоком содержании водорода), в никеле и его сплавах, титановых  $\alpha$ - и  $\beta$ -сплавах, металлах VA группы (ванадий и ниобий), в переходных металлах в частности в сплавах на основе алюминия, в магниевых сплавах.

# Состояние водорода в металле

*Под ловушками понимают области металла, в которых атомы водорода обладают пониженной свободной (потенциальной) энергией по сравнению с нормальными его позициями в решетке*



# Классификация ловушек водорода

[Колачев Б.А., Водородная хрупкость металлов / Б.А. Колачев. - М.: Metallurgy, 1985. – 216 с.]

*Под ловушками понимают области металла, в которых атомы водорода обладают пониженной свободной (потенциальной) энергией по сравнению с нормальными его позициями в решетке*

Класс	Природа (вид)	Линейный размер	Пример	Энергия связи $H_B$ , эВ
Точечные	<b>Вакансия</b>	-	-	<b>0,4-0,6</b>
	Атомы замещения	Несколько межатомных расстояний	Ni, Mn, Cr	0,08-0,1
	Атомы внедрения	То же	C	0,03
			N	>0,13
Линейные	<b>Ядро дислокации</b>	0,06 нм	Ядро смешанной дислокации	<b>0,61</b>
	Краевые дислокации	3 нм	Упругое поле	0,17-0,47 (о.ц.к.) 0,10-0,20 (г.ц.к.)
	Винтовые дислокации	0,06 нм	Ядро	0,21-0,31

# Классификация ловушек водорода

Двухмерные	<b>Межзеренные границы</b>	3 нм	Средняя граница	0,27
			Высокоугловая граница	<b>0,55-0,61</b>
	<b>Межфазные границы</b>	Диаметр частицы	TiC (некогерентная)	<b>0,8-0,98</b>
	Когерентные границы	Диаметр частицы	Интерметаллиды	0,4
	Двойниковые границы	Несколько межатомных	Выделения на границах	-
	Внутренние свободные поверхности	Адсорбированный слой	Поверхность	-
Объемные	Области объемного растяжения	Размер областей	Металл у вершины микротрещины	0,26-0,43
			Мартенситный кристалл	
	Скопление дислокаций	Размер скоплений	Скопление	0,373
	Частицы, растворяющие водород	Размер частицы	-	Теплота растворения водорода частицей
	Объем пор и микронесплошностей	Размер пор или несплошностей	Объем пор, несплошностей.	-

# Механизмы ВХ 6-го вида

- 1) Теория молекулярного давления водорода [Цапфе и Симс, 1941 г.]
- 2) Адсорбционная теория [Я.М. Потак, 1955 г. и Н. Петч, 1956 г.]
- 3) Декогезионная теория [Пфейль и Ориани]

**Необходимо локальное обогащение водородом металла**

**Способы транспортировки водорода в металле:**

**Дислокационный**

**Диффузионный**

# Рост трещин под действием водорода

Трехстадийный характер роста трещины

[Troiano A.R., 1960]

- Измерение электросопротивления
- Образцы с надрезом

[Bhattacharya A.K., 1992]

- Метод акустической эмиссии
- Образцы с надрезом

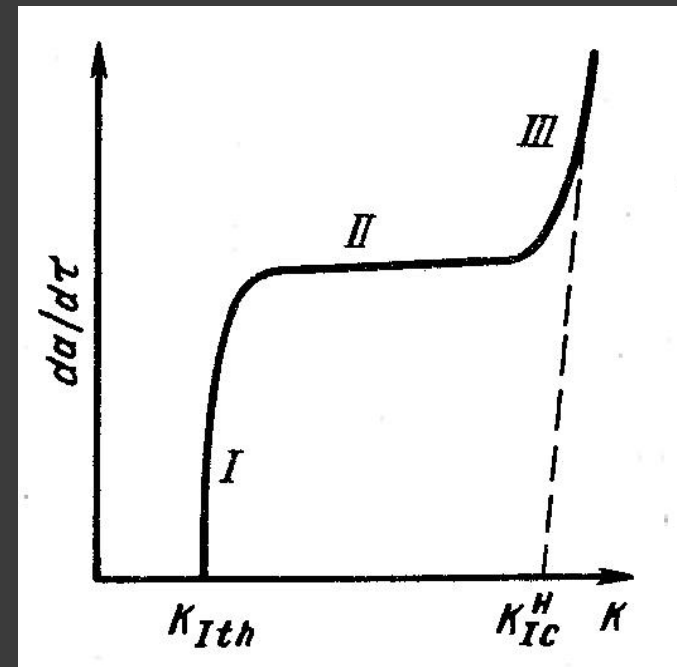


Схема зависимости скорости роста трещины от коэффициента интенсивности напряжений в условиях ВХ



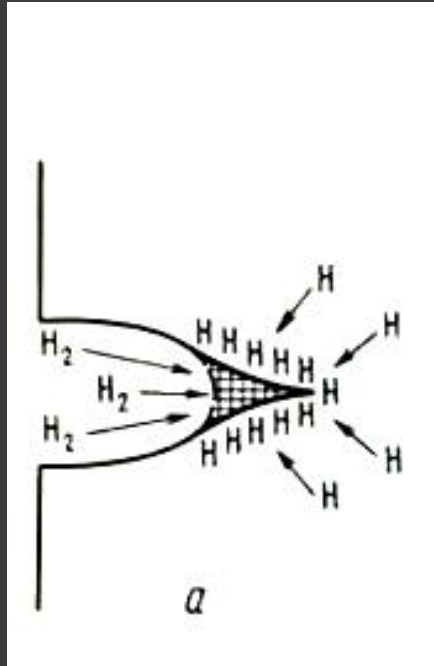
# Рост трещин под действием водорода

Экспериментально установлены следующие закономерности субкритического роста трещин:

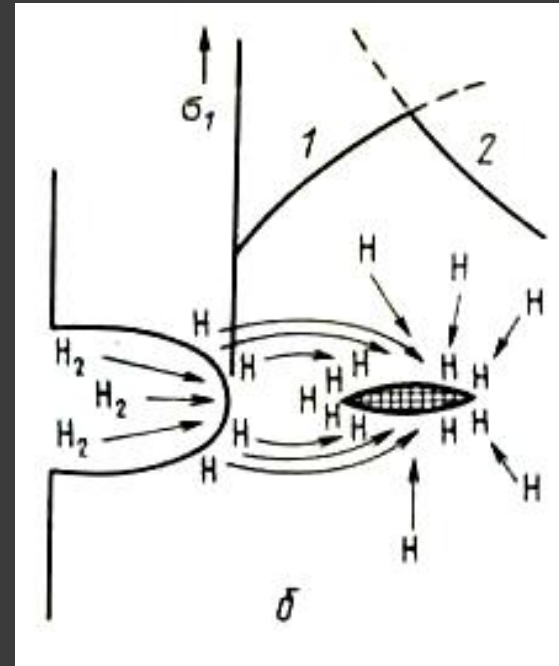
1. Скорость роста трещин сильно возрастает с увеличением предела текучести,  $da/dt \sim \sigma_T^\alpha$  ( $\alpha \gg 2$ ); увеличение предела текучести вдвое повышает скорость роста трещины в  $10^3$  раз.
2. Скорость роста возрастает с увеличением содержания диффузионно-подвижного водорода.
3. Трещина растет скачкообразно.
4. Пороговый коэффициент интенсивности напряжений  $K_{Ith}$  уменьшается с увеличением содержания водорода.

# Схемы роста трещин

По версии Ориани



По версии Трояно



# Применение метода АЭ для исследования ВХ

1. Исследования роста трещины на образцах с надрезом при постоянной нагрузке или постоянной низкой скорости деформации.

- Bhattacharya A.K., Monitoring hydrogen embrittlement cracking using acoustic emission technique / A.K. Bhattacharya, N.Parida, P.C.Cope // Journal of material science. - 1992. - v.27, №6. - p. 1421-1427
- Carpenter S.H., The effects of cathodic charging on the acoustic emission generated by intergranular cracking in sensitized 304 stainless steel / S.H. Carpenter, D.R. Smith // Metallurgical Transactions. – 1990. – v. 21A. – p. 1933 -1939.
- Dedhia D.D. Application of acoustic emission analysis to hydrogen-assisted cracking / D.D. Dedhia, Wood W.E. // Materials Science and Engineering. – 1981. – v.49. – p.263-273.

2. Исследования водородного растрескивания в среде сероводорода без нагрузки.

- Weng C.C. Acoustic emission characterization of a medium strength steel during hydrogen permeation processes / C.C. Weng, G.C. Lin and R.T. Chen // Materials science and engineering. – 1992. – v. A154, №1. – p. 51-57.
- 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 // The electrochemical society. – 1998. – v. 145, №6. – p. 1968-1976.

# Применение метода АЭ для

## исследования ВХ

### 3. Исследование образцов на растяжение с постоянной скоростью деформации

- Мерсон Д.Л., . Связь механических характеристик стали 35Г2 с содержанием водорода и параметрами акустической эмиссии / Д. Л. Мерсон [и др.] // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. - 2008. – № 2. – С. 57-60.
- Забильский В.В., Влияние водорода на акустическую эмиссию и характеристики трещиностойкости высоковязкой стали / В. В. Забильский, С. Г. Ильина // ФММ. - 2000. – Т. 90, № 6. – С. 105-107.
- 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, вып.2 - 3. - С. 385-367.
- Proverbio E. Sub critical crack growth in hydrogen assisted cracking of cold drawn eutectoid steel / E. Proverbio, P. Longo // Corrosion Science. – 2007. – v. 49. – p. 2421–2435.

### 4. Применение микроиндентирования для неразрушающей диагностики ВХ

- Мерсон Д.Л., Ранняя диагностика водородной повреждаемости металла с помощью методики, совмещающей методы индентирования и акустической эмиссии / Д. Л. Мерсон и др. // Материалы XLVII Международной конференции «Актуальные проблемы прочности». Ч. 1 . - Н.Новгород, 2008, 1-5 июля. - С. 320-322.
- Мерсон Д.Л., Влияние наводороживания металла на акустическую эмиссию при индентировании трубных сталей / Д. Л. Мерсон, Д. Е. Мещеряков, Н. А. Акишин // Тезисы докладов IV Евразийской научно-практической конференции: Прочность неоднородных структур. - Москва, 2008, 8-10 апреля. - С.190.
- Merson D. L., Early identification of hydrogen embrittlement by indentation with acoustic emission measurements / D. L. Merson, D. E. Mesheryakov, A. Vinogradov // Progress in acoustic emission XIV. The Japanese Society for NDI. - 2008. – P. 115-120.

**II. ВЛИЯНИЕ СКОРОСТИ ДЕФОРМАЦИИ НА  
КИНЕТИКУ РАЗРУШЕНИЯ И ПАРАМЕТРЫ  
АКУСТИЧЕСКОЙ ЭМИССИИ  
ВЫСОКОУГЛЕРОДИСТОЙ СТАЛИ,  
ОХРУПЧЕННОЙ ВОДОРОДОМ**

**Цель работы:** выявить особенности кинетики разрушения гладких образцов высокоуглеродистой стали в условиях водородной хрупкости с помощью метода акустической эмиссии при различных скоростях деформирования.

# Образцы

## Химический состав

C	Si	Mn	Cr	S	P	Cu	Ni	Al
0,69	0,29	0,59	0,02	0,007	0,014	0,06	0,03	-

- 1. Материал**

Прямоугольные гладкие образцы рессорно-пружинной стали  
70 размером 20×120×1,8 (0.5, 1.0, 1.5, 2.5) мм
- 2. Термо-обработка**
  - закалка 850±10 °С, охлаждение в масле
  - низкий отпуск 240±10 °С, выдержка 1 час
  - средний отпуск 450±10 °С, выдержка 2 часа

**Твердость после термообработки 49±2 HRC**
- 3. Наводороживание**

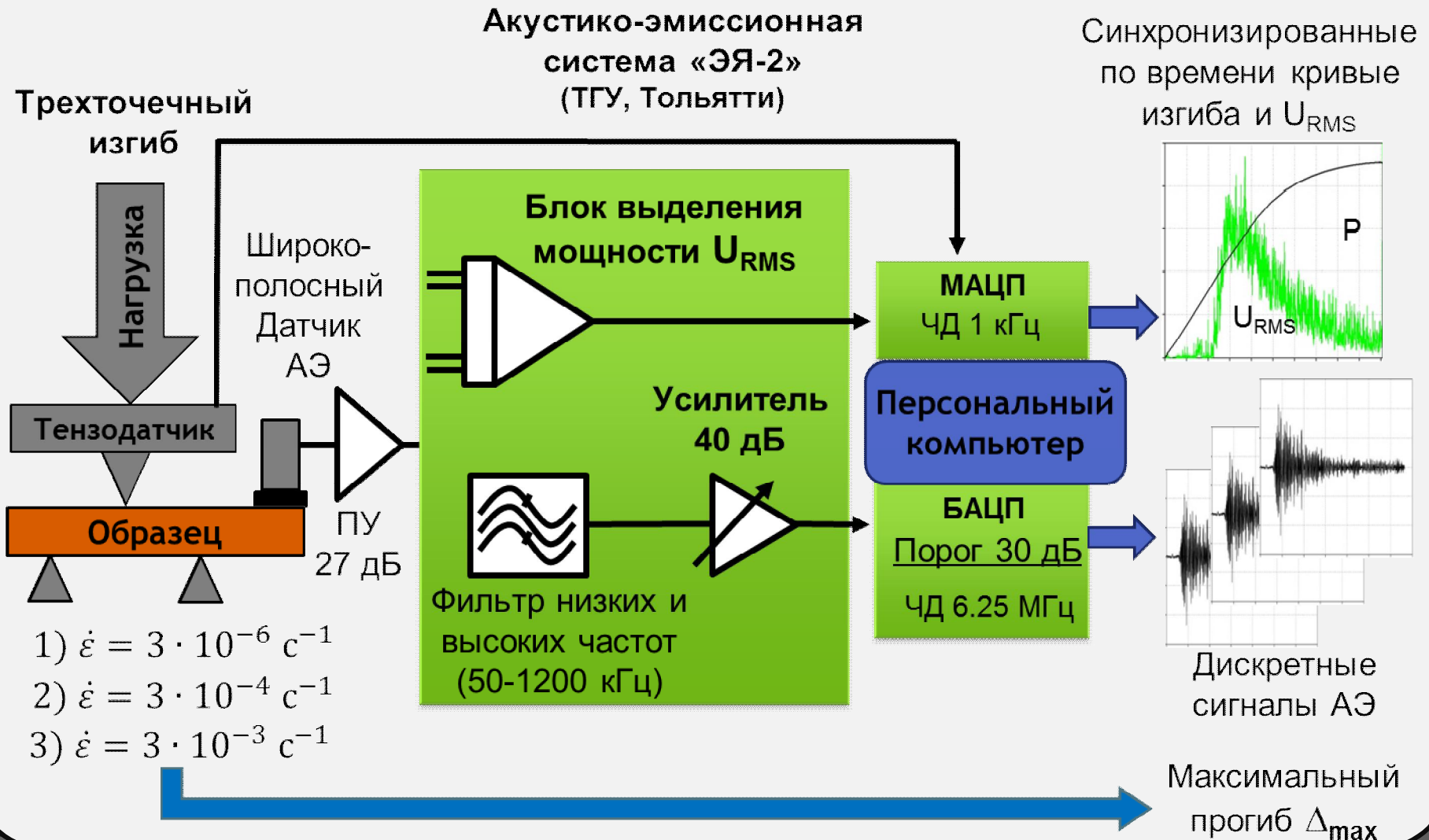
**Гальваническое щелочное цинкование**  
на подвесах при плотности тока 8 А/дм<sup>2</sup> в течение 20 минут
- 4. Обезводороживание**
  - 1) Выдержка в течение 3 ч при 190±10 °С в атмосфере воздуха
  - 2) Выдержка в течение 3 ч при 250±10 °С в атмосфере воздуха

# Методика эксперимента

Механические  
испытания

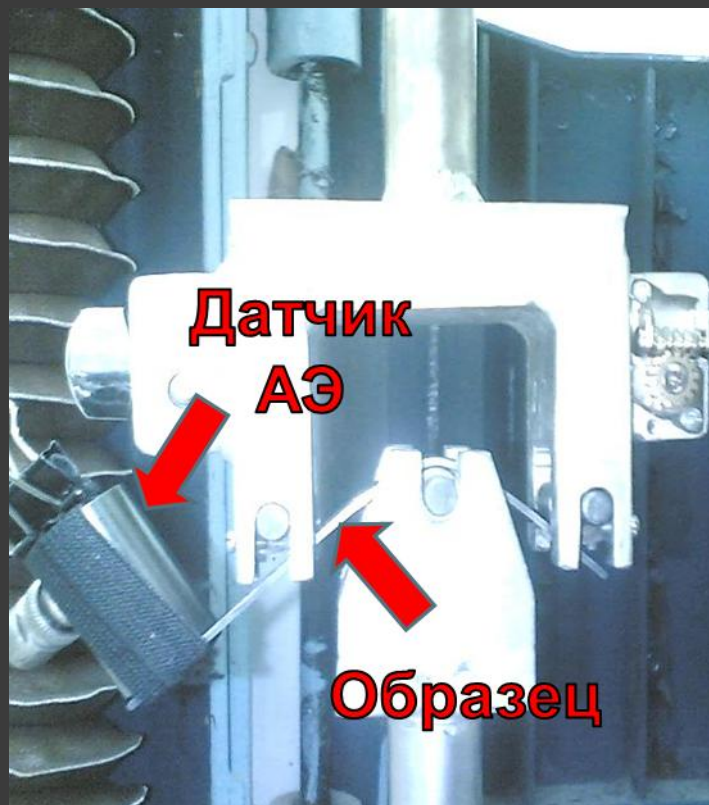
Методика регистрации АЭ

Выходные  
данные

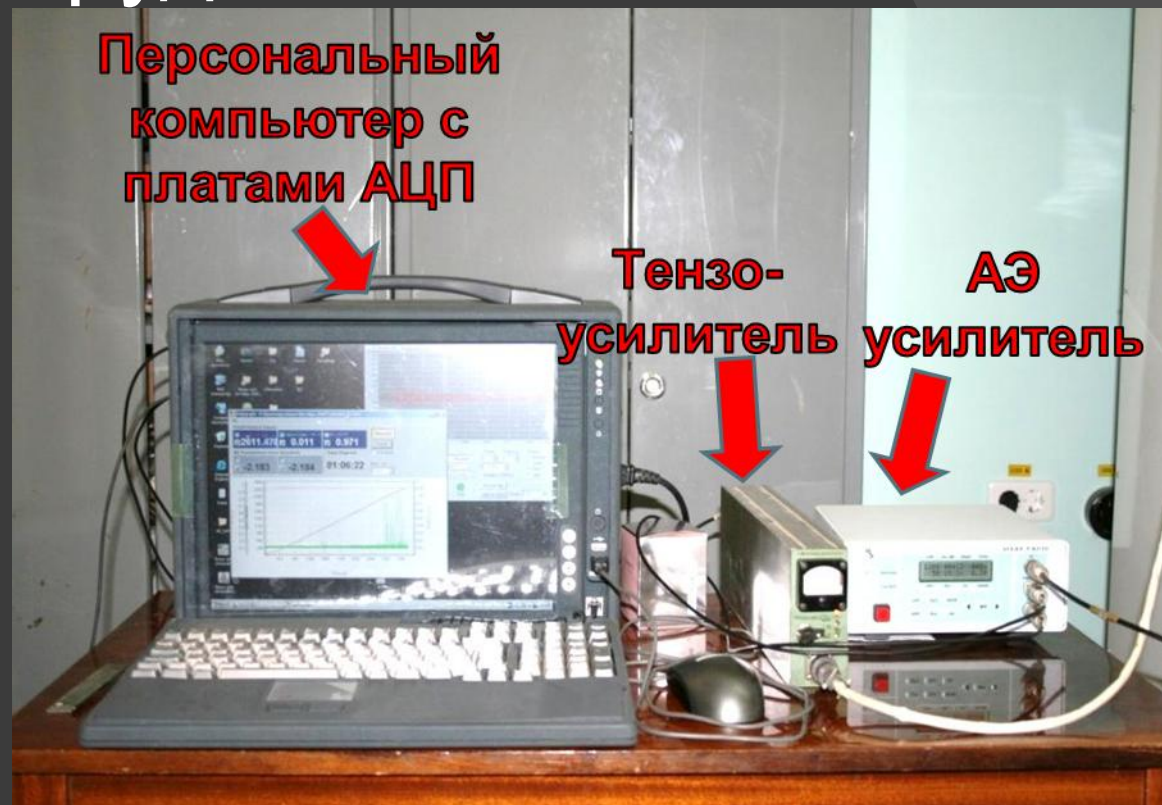




# Экспериментальное оборудование



Разрывная машина 1231-У

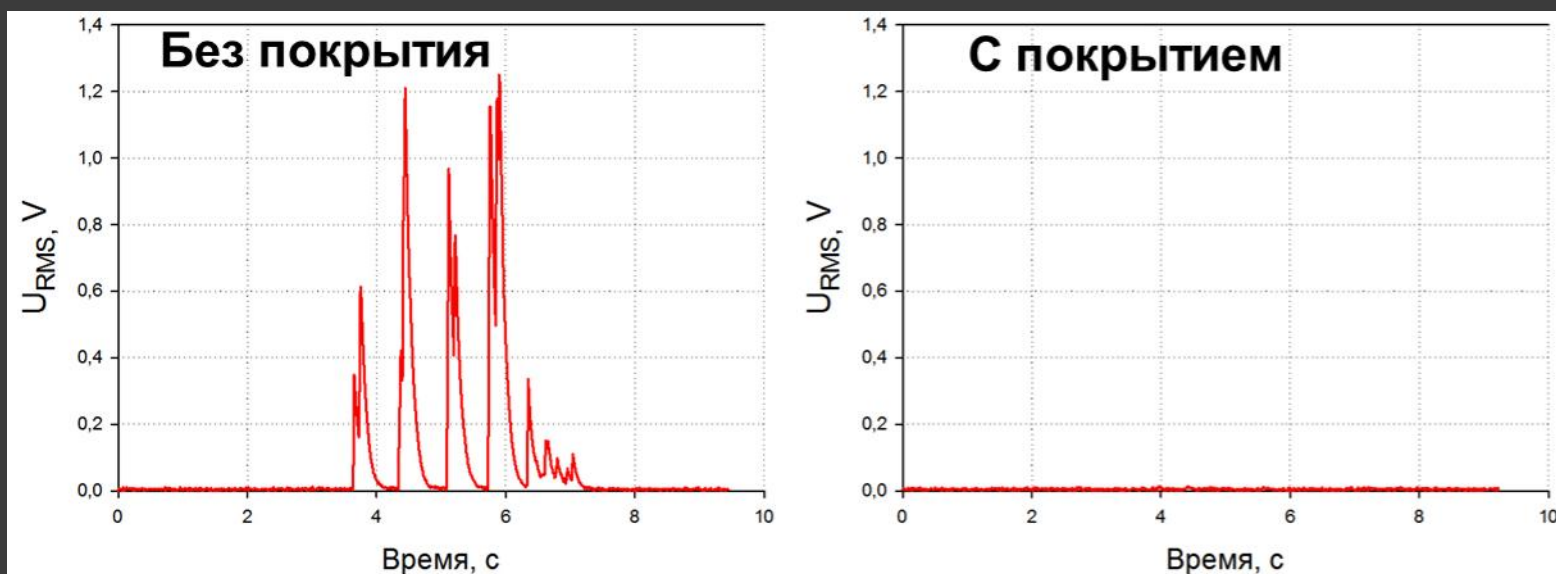


Акустико-эмиссионная установка ЭЯ-2

# Склерометрия



Склерометрические исследования проводились с помощью модернизированного микротвердомера ПМТ-3 при нагрузке на индентор и 300 гс со скоростью царапания 500 мкм/с. В качестве индентора использовалась алмазная пирамида Виккерса.



# Фрактографические исследования

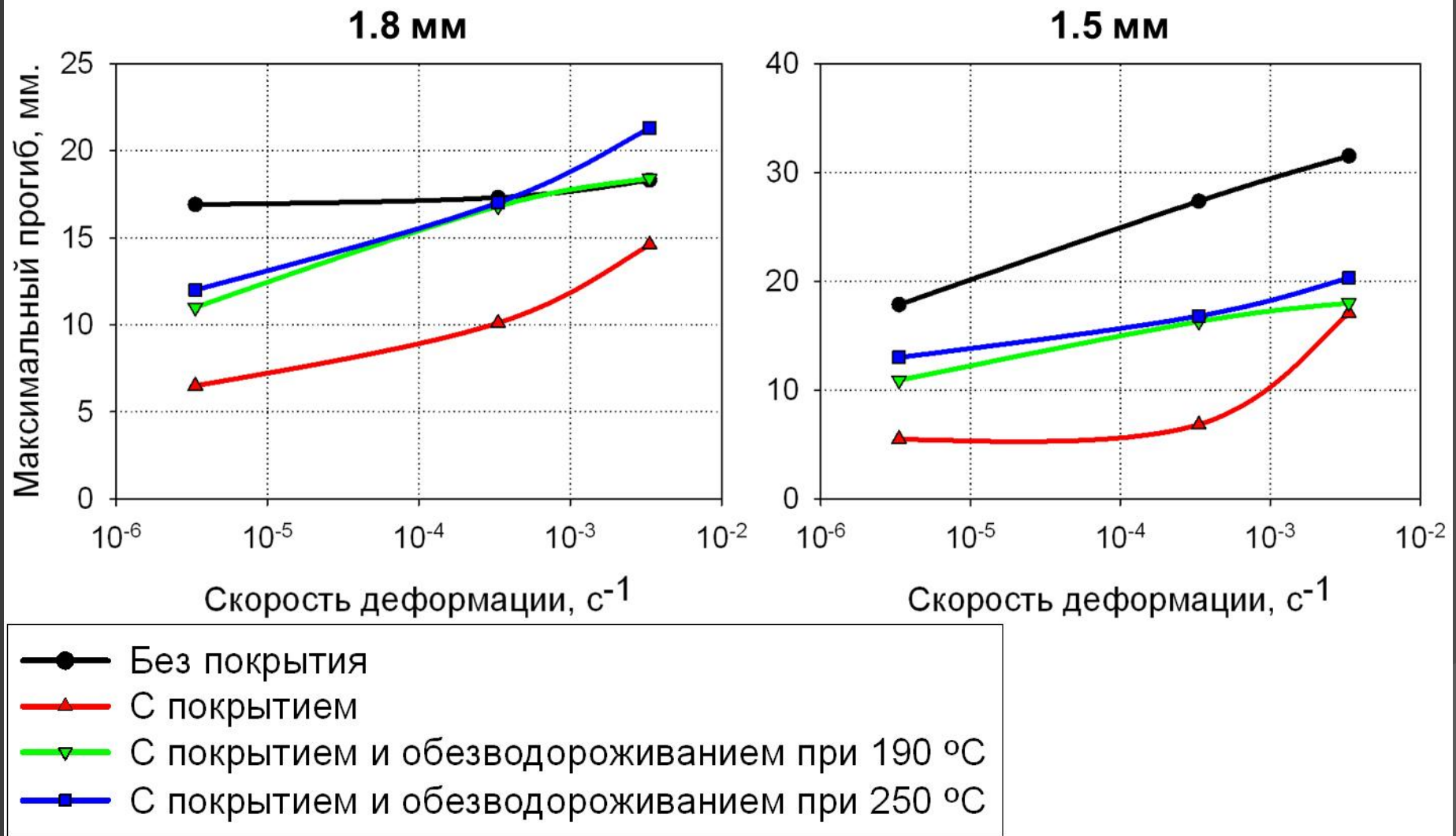


Растровый электронный микроскоп LEO 1455 VP (ОАО «АвтоВАЗ» г. Тольятти)



Растровый электронный микроскоп FEI Quanta 600 FEG (Самарский ИТЦ, г. Самара)

# Результаты механических испытаний

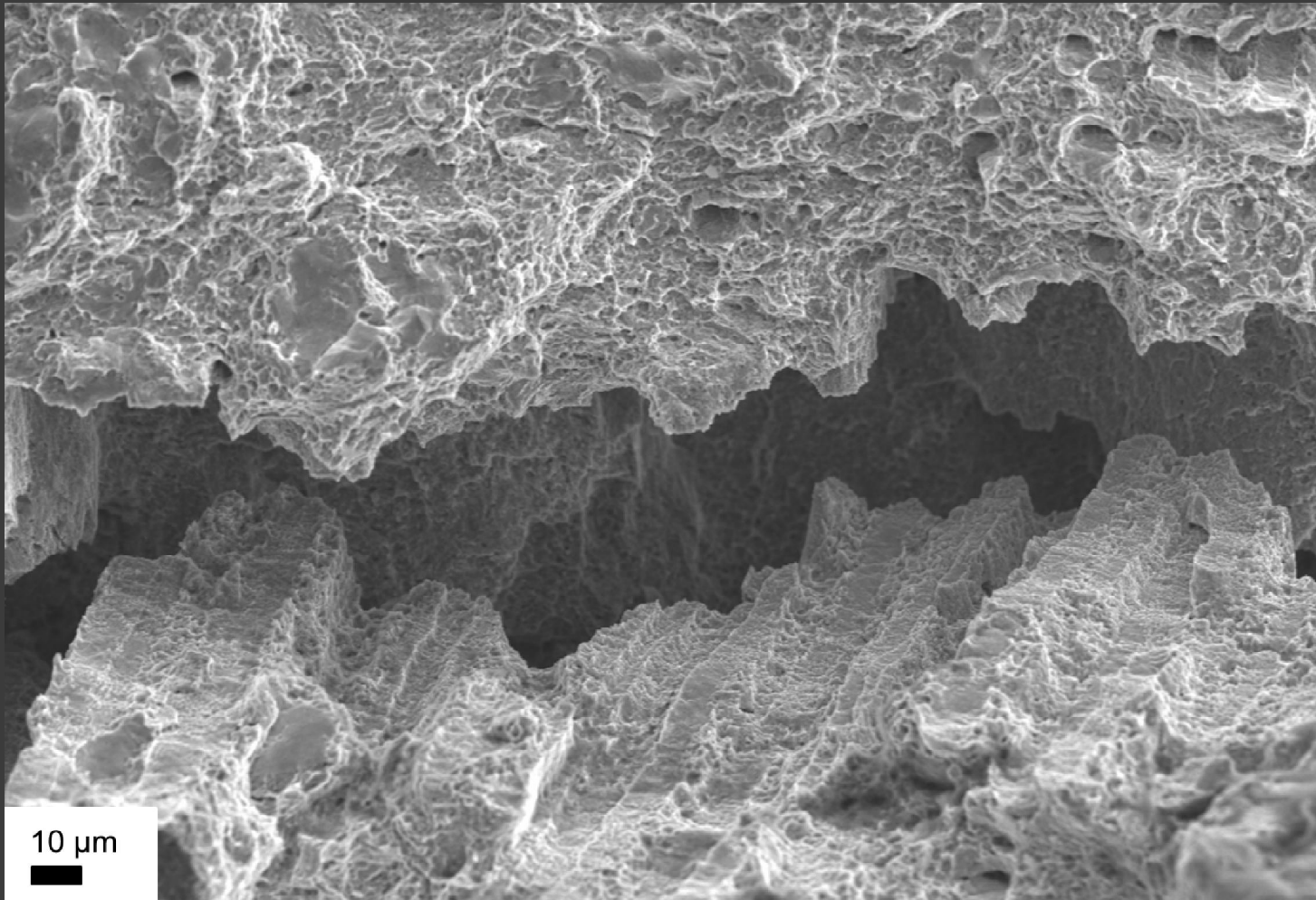


# Фрактография

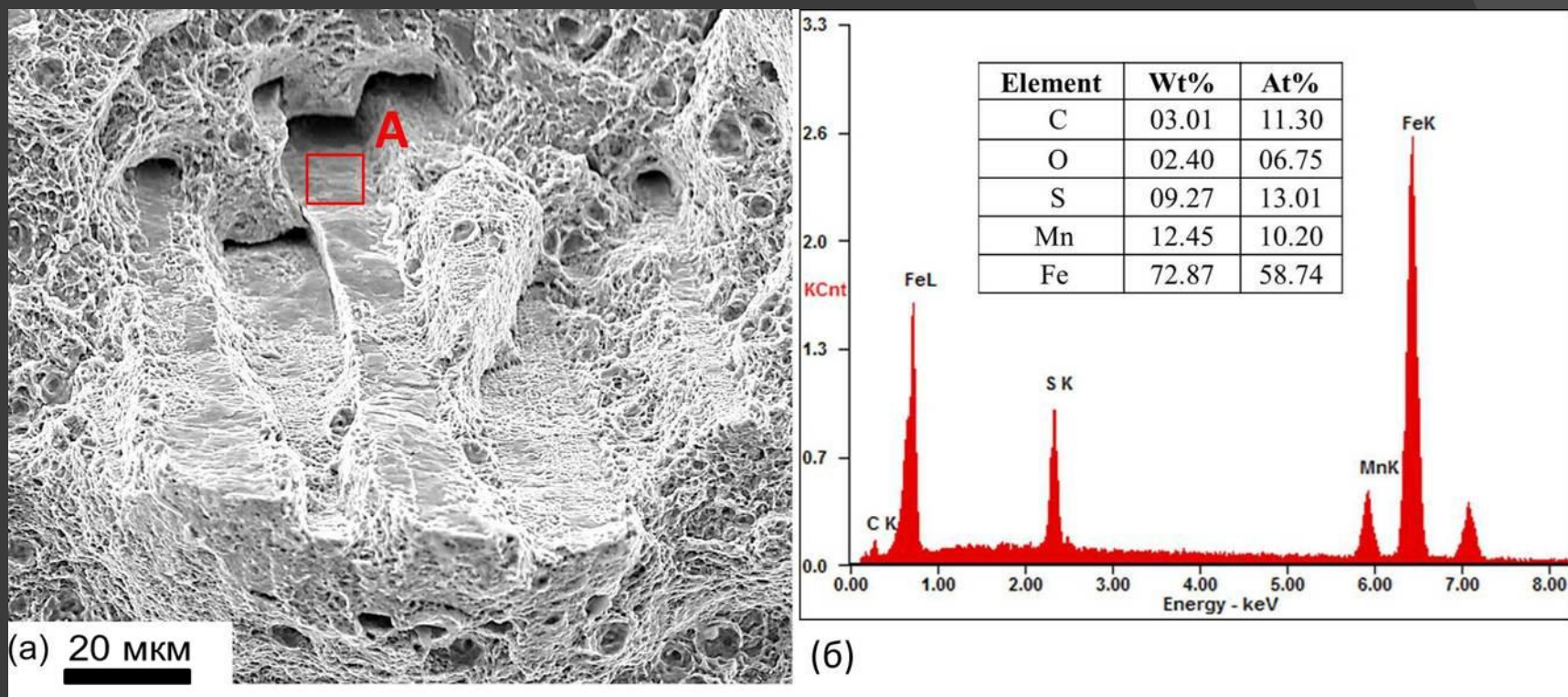
Излом образца без покрытия толщиной 1.8 мм, разрушенного при высокой скорости деформирования



Излом образца без покрытия толщиной 1.8 мм, разрушенного при высокой скорости деформирования



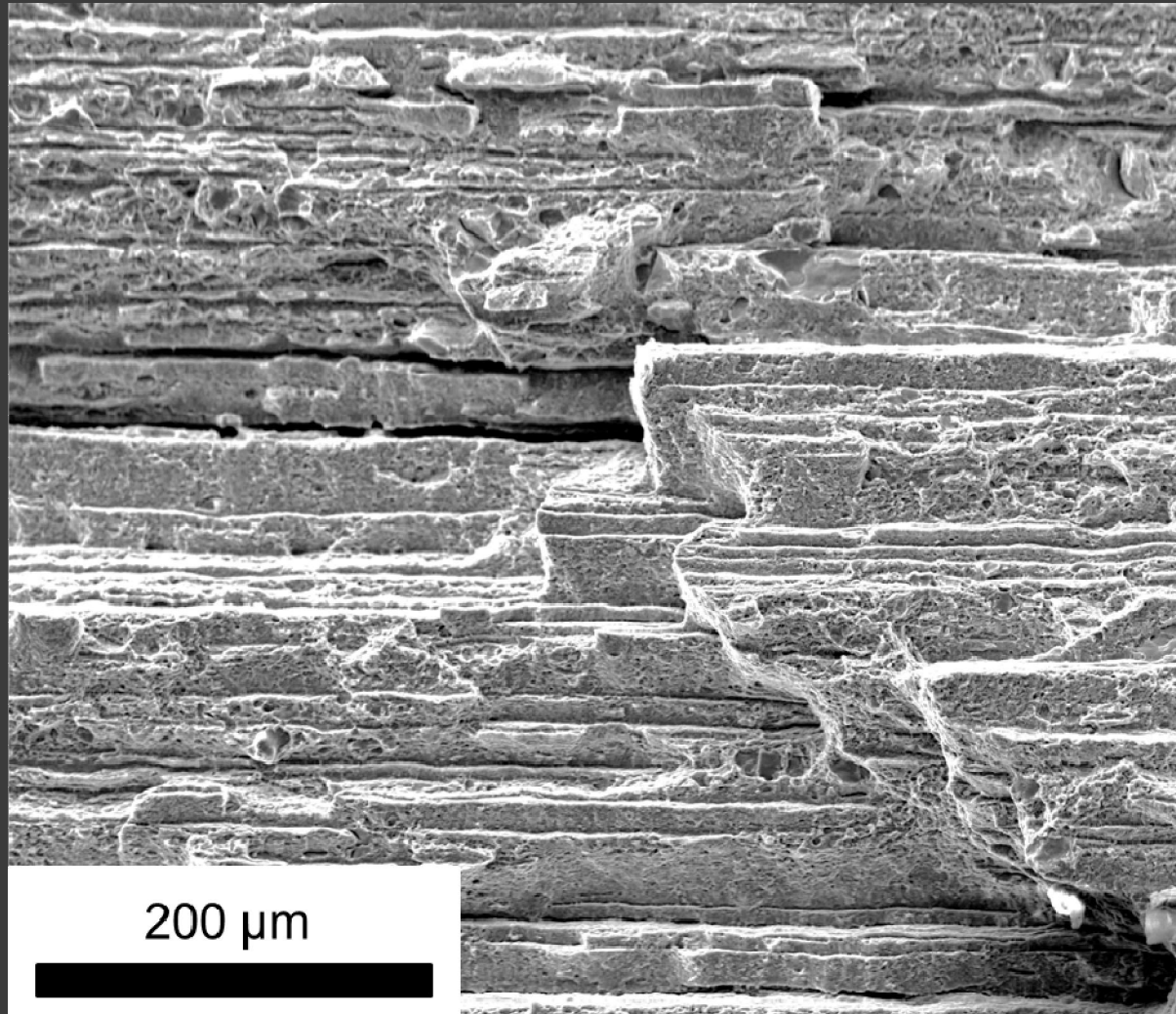
Сульфиды в изломе образца без покрытия толщиной 1.5 мм, разрушенного при низкой скорости деформирования



а) Фрактография

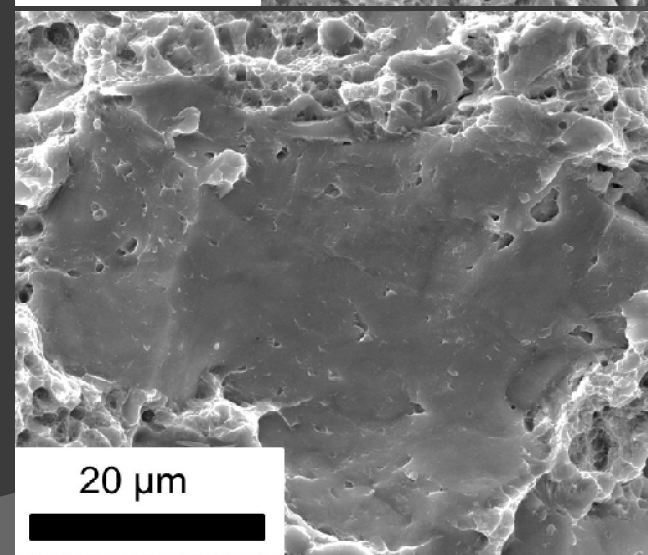
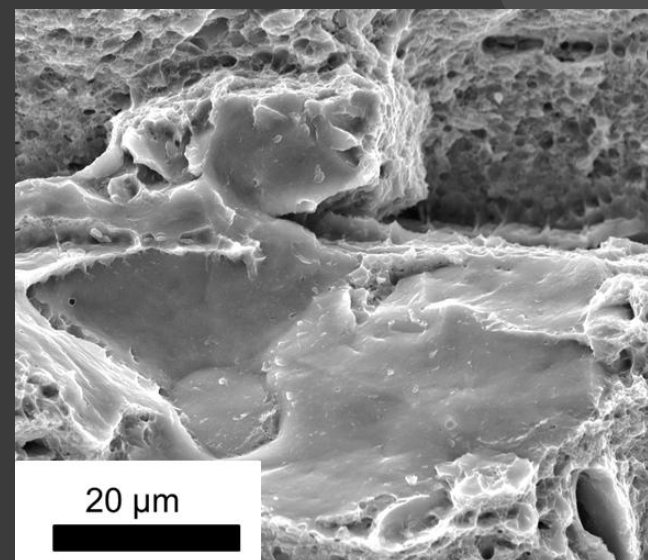
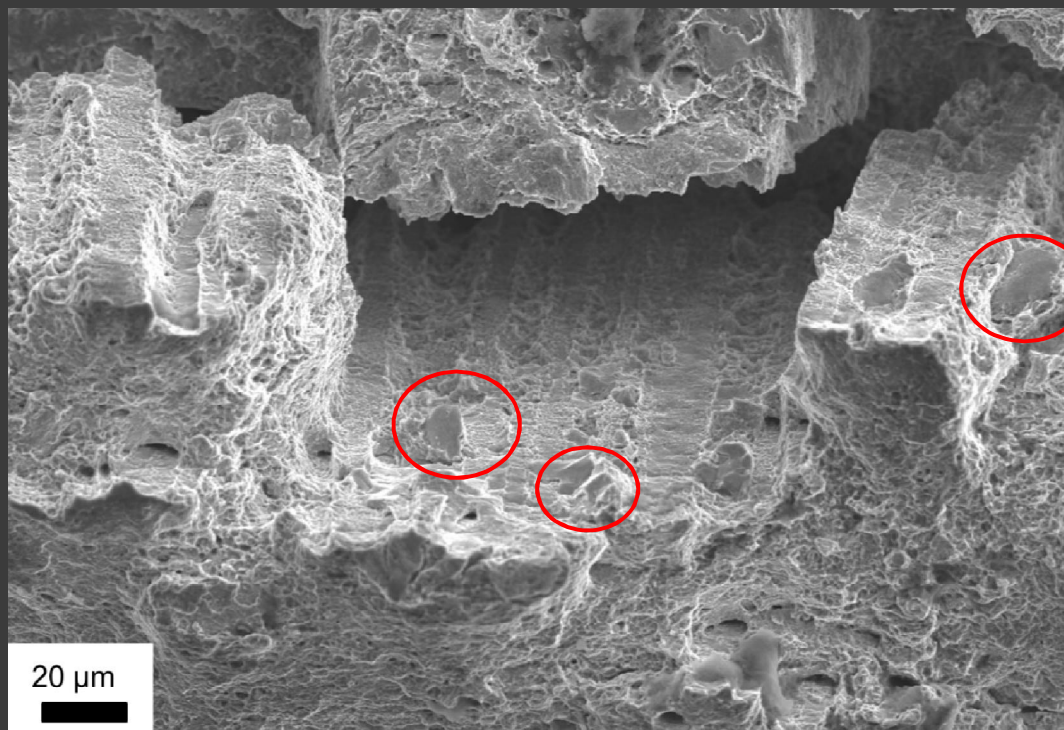
б) Рентгеноспектральный микроанализ в области А

Излом образца без покрытия толщиной 1.8 мм в плоскости параллельной прокатке

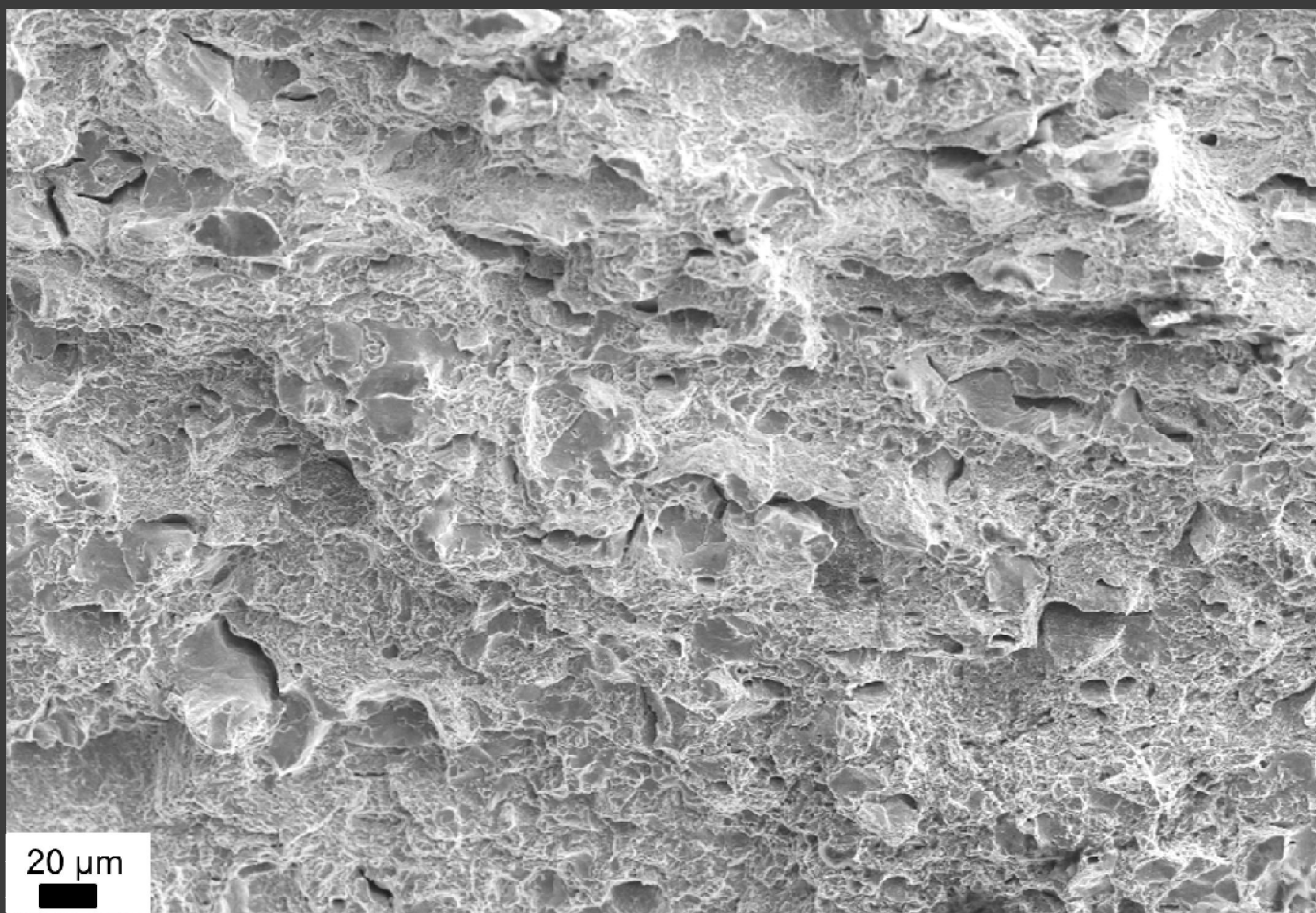




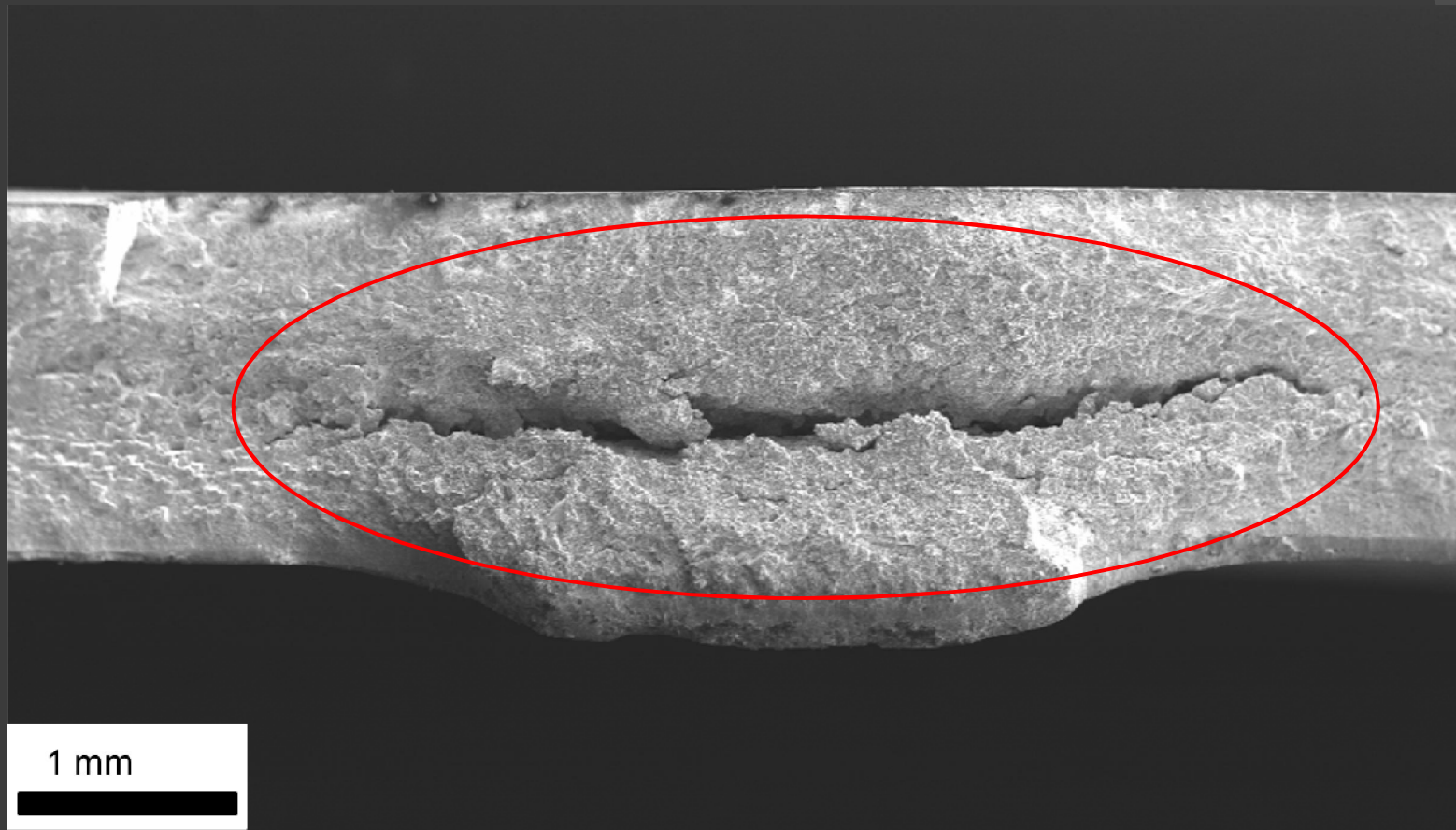
## Дефекты в изломах образцов стали 70



Излом образца без покрытия толщиной 1.8 мм,  
разрушенного при высокой скорости  
деформирования



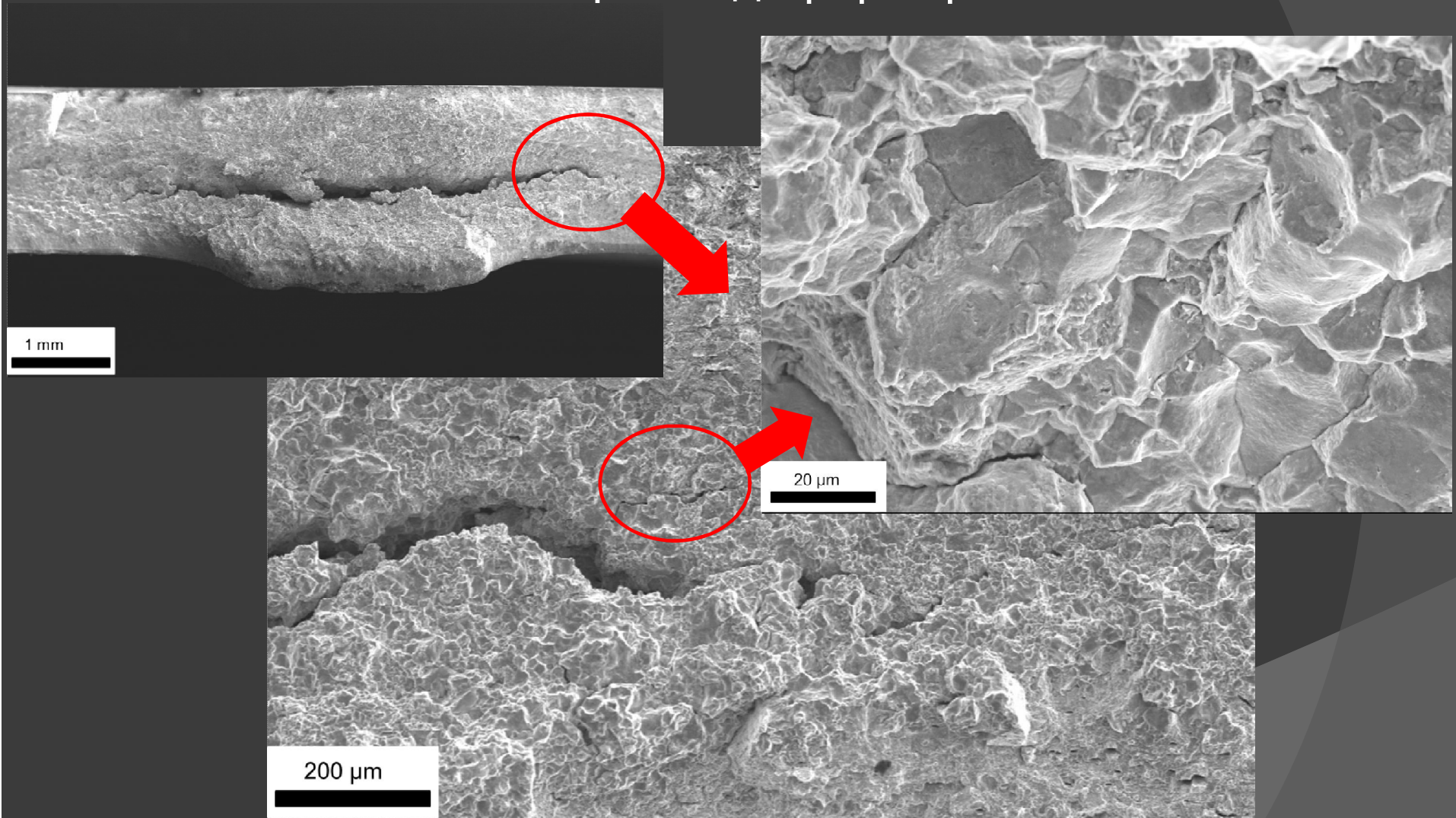
Излом образца с покрытием толщиной 1.8 мм,  
разрушенного при низкой скорости  
деформирования



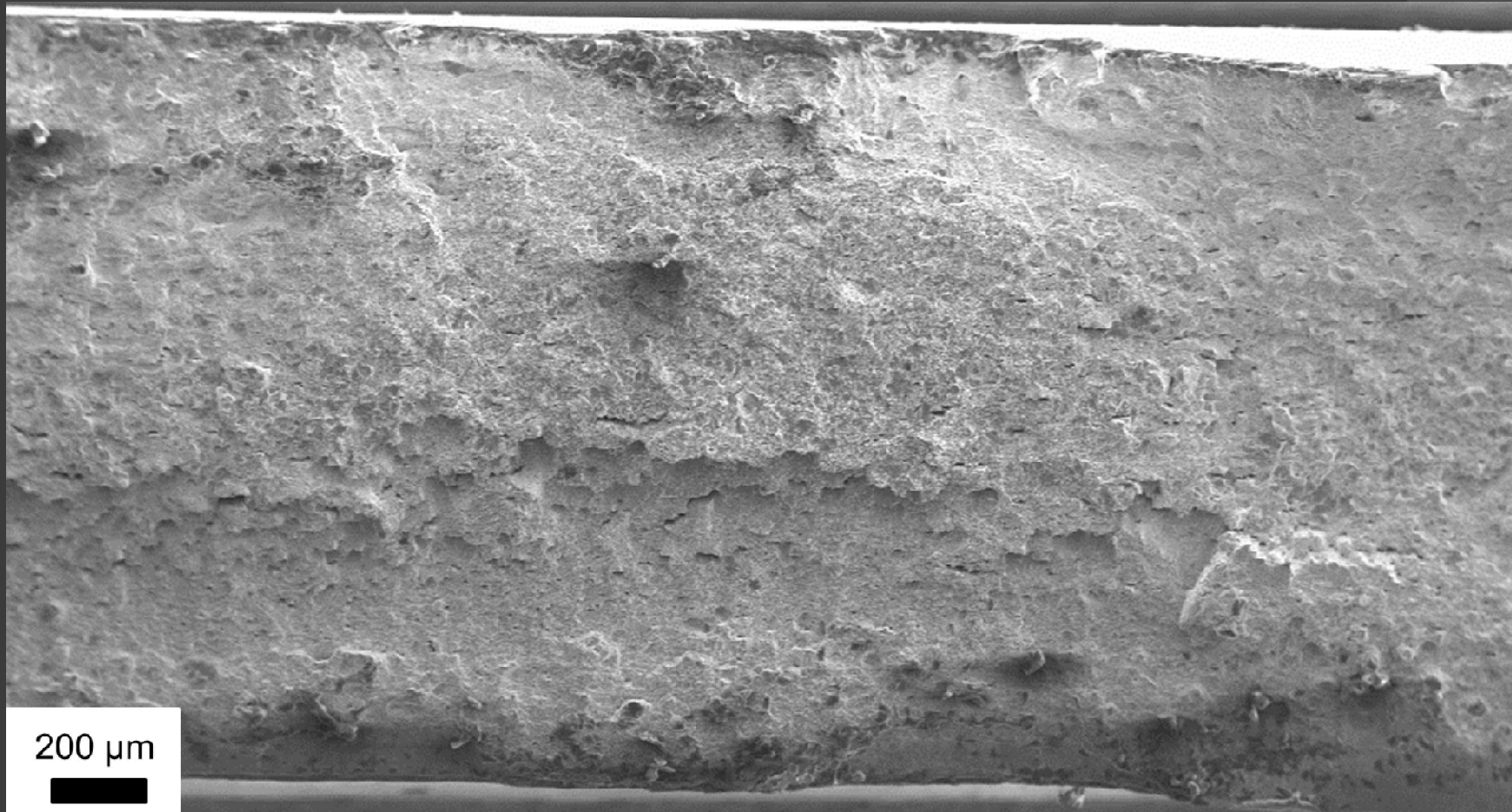
Охрупченная зона в изломе образца с покрытием  
толщиной 1.8 мм, разрушенного при низкой  
скорости деформирования



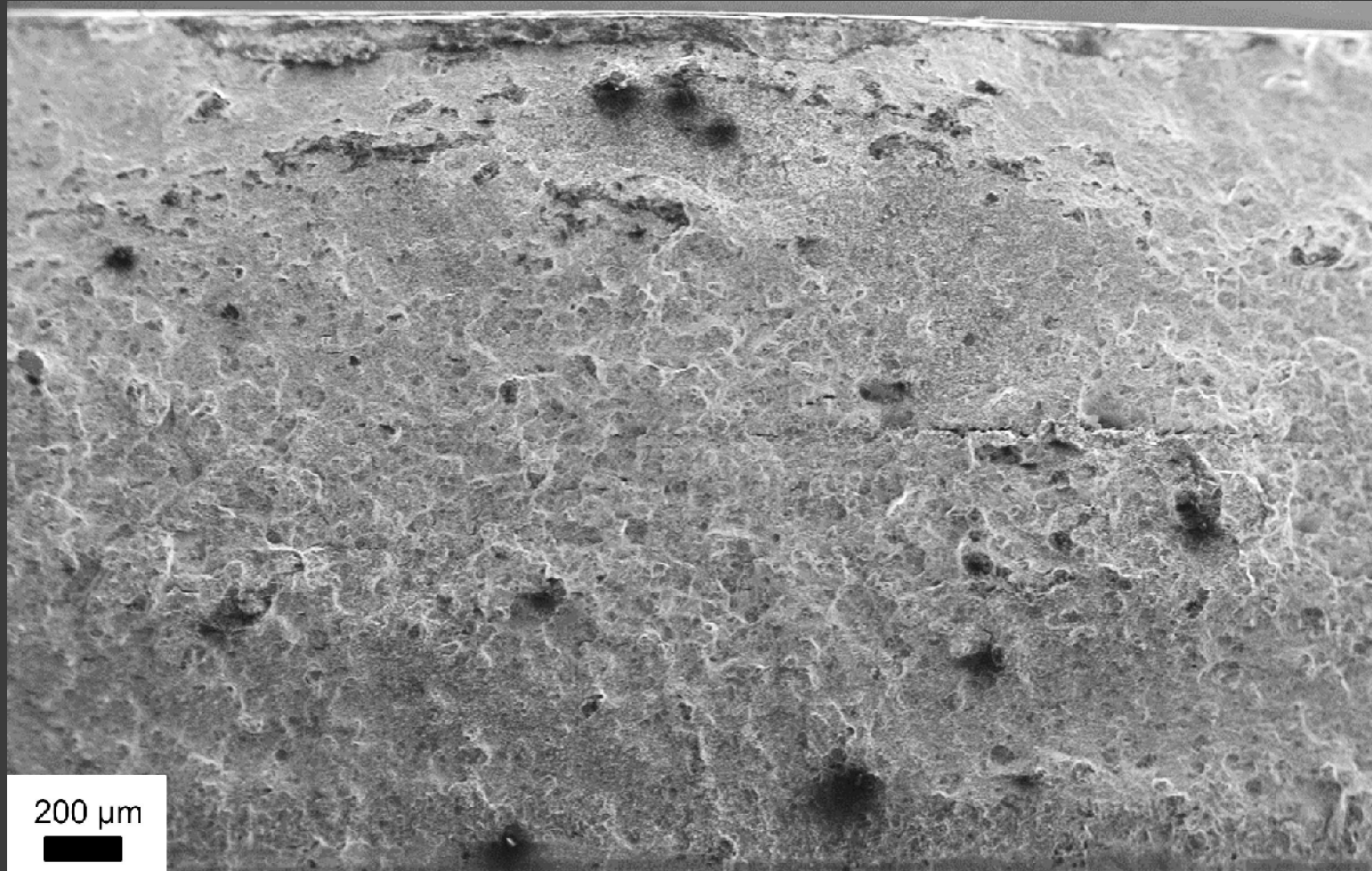
Охрупченная зона в изломе образца с покрытием  
толщиной 1.8 мм, разрушенного при низкой  
скорости деформирования



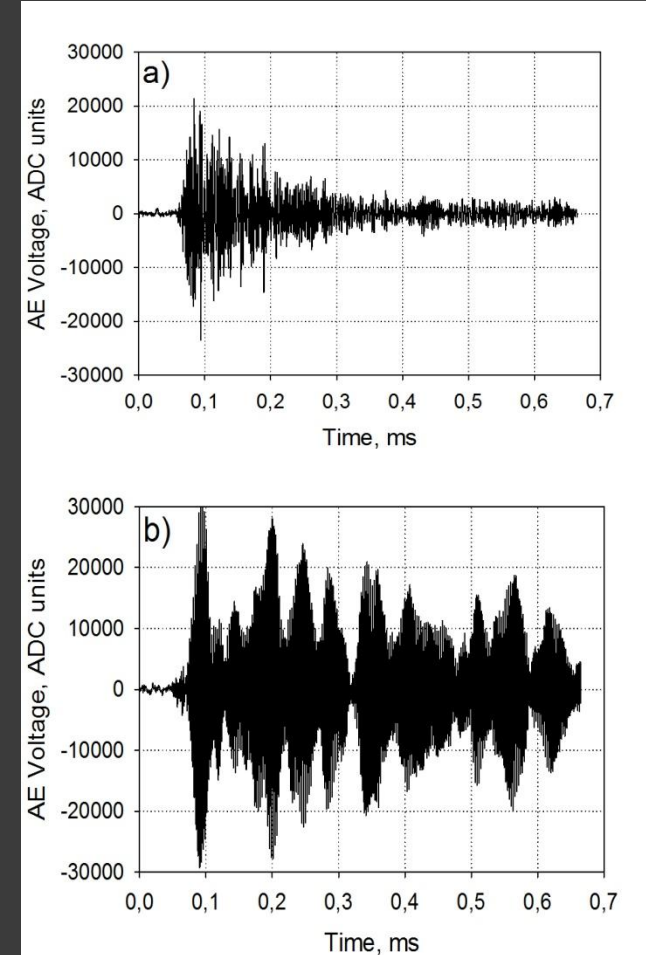
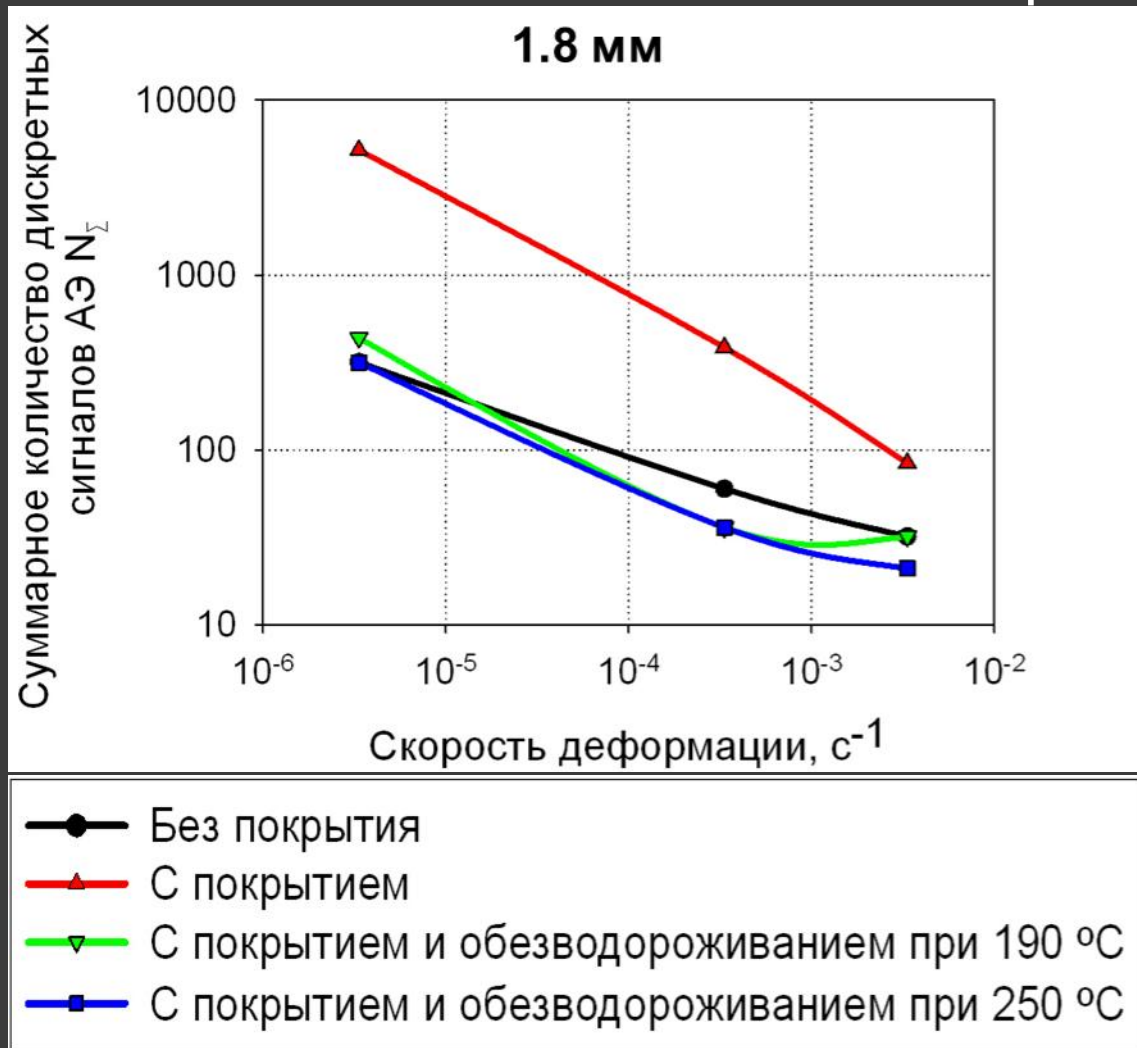
Охрупченная зона в изломе образца с покрытием  
толщиной 1.8 мм, разрушенного при высокой  
скорости деформирования



Охрупченная зона в изломе образца с покрытием  
толщиной 2.5 мм, разрушенного при низкой  
скорости деформирования

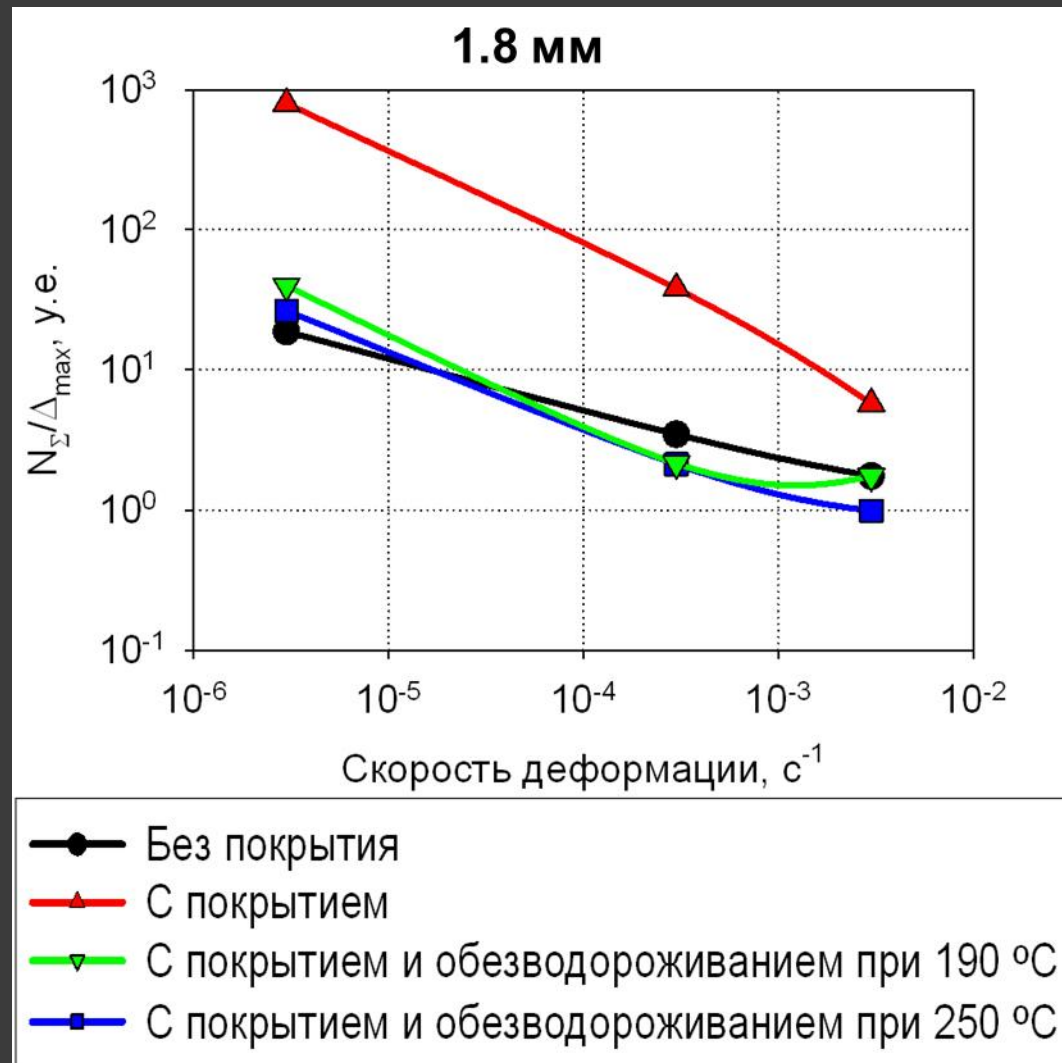


# Зависимость суммарного количества дискретных сигналов АЭ, накопленного в процессе эксперимента от скорости деформации и состояния образца

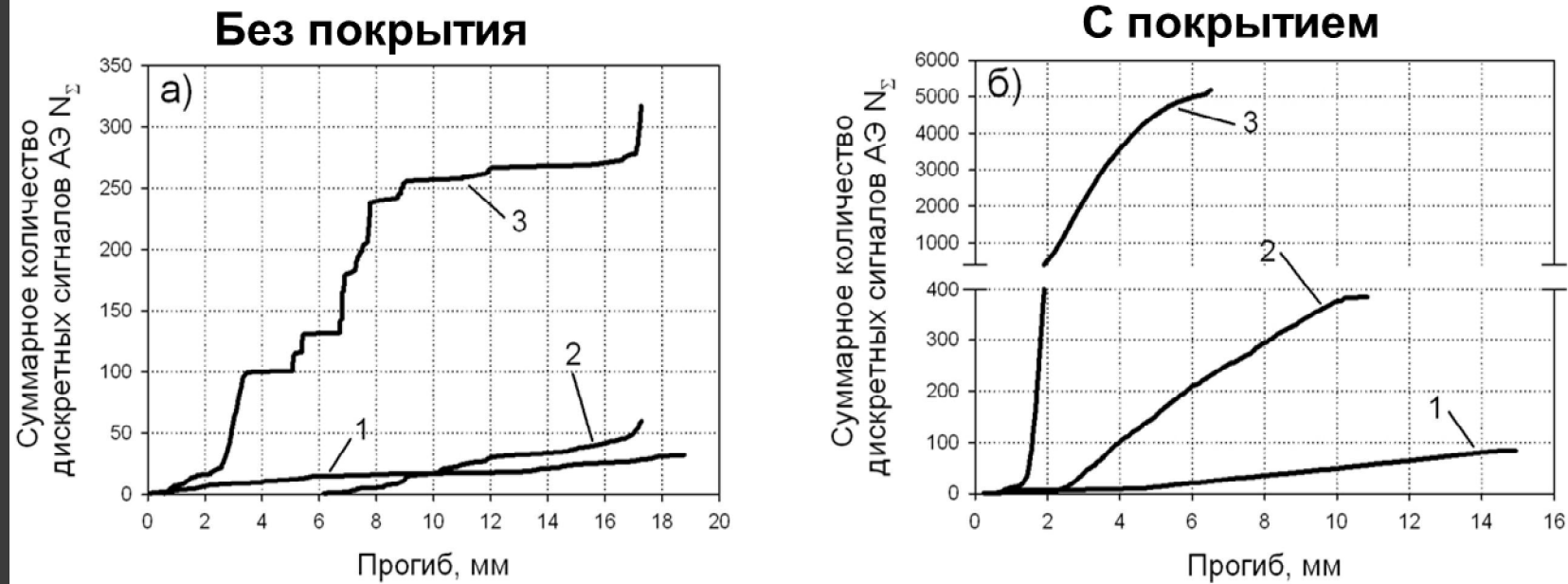




# Зависимость интенсивности накопления повреждений в стали 70 в зависимости от скорости деформирования и состояния образца

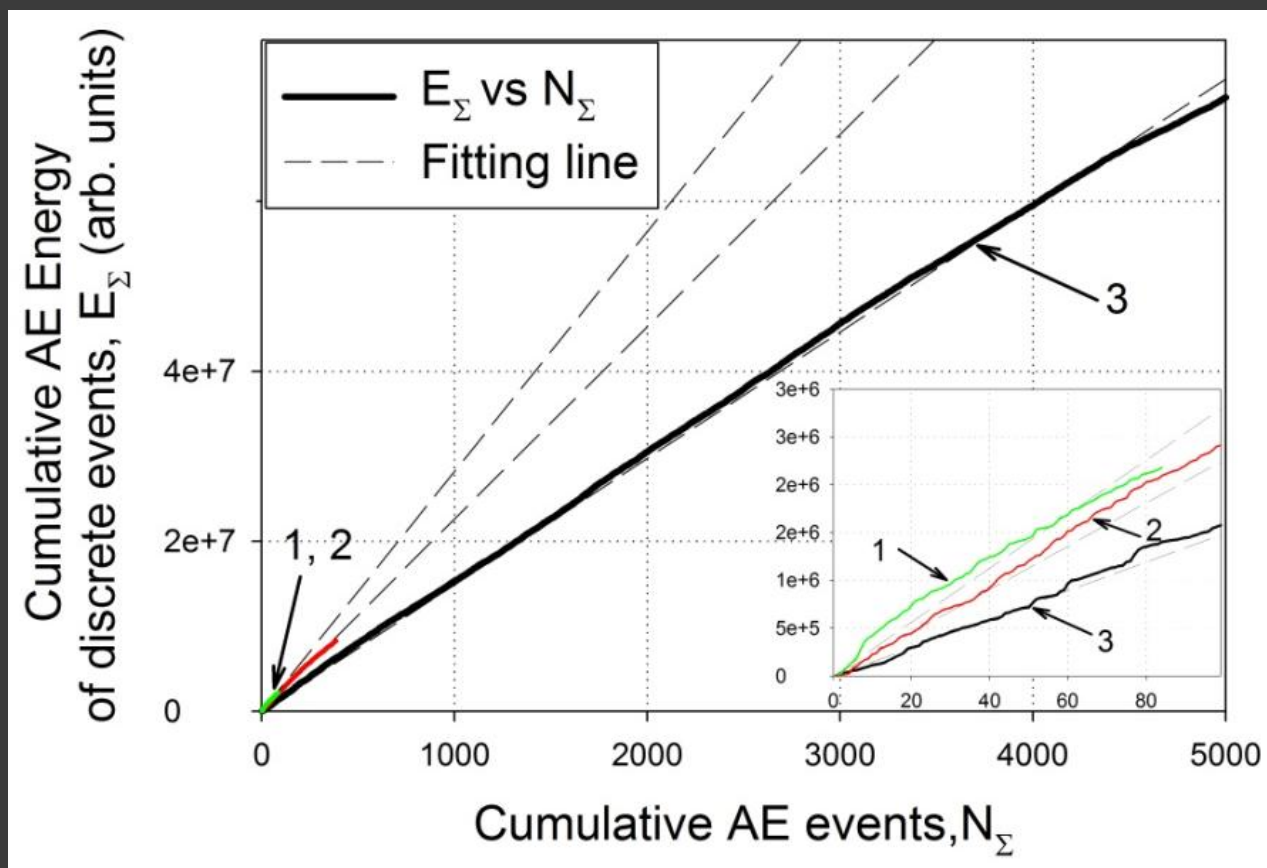


# Кинетика накопления дискретных сигналов АЭ при различных скоростях деформации



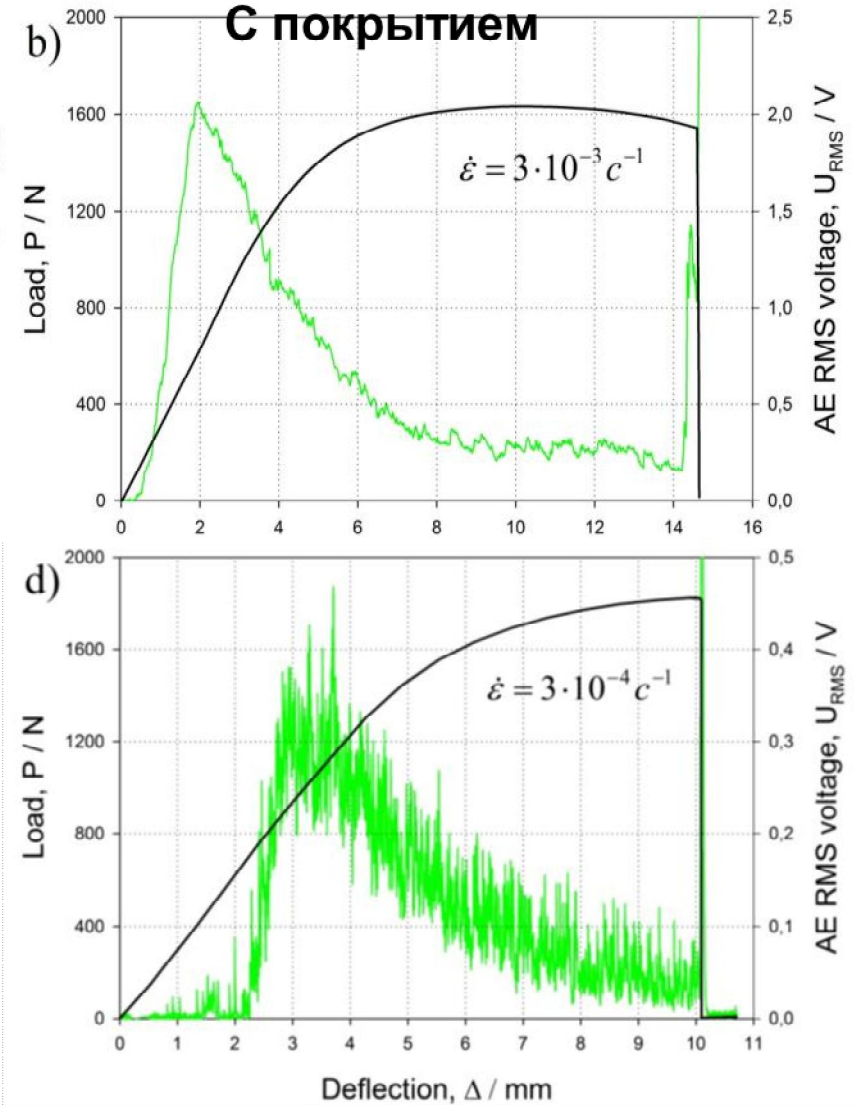
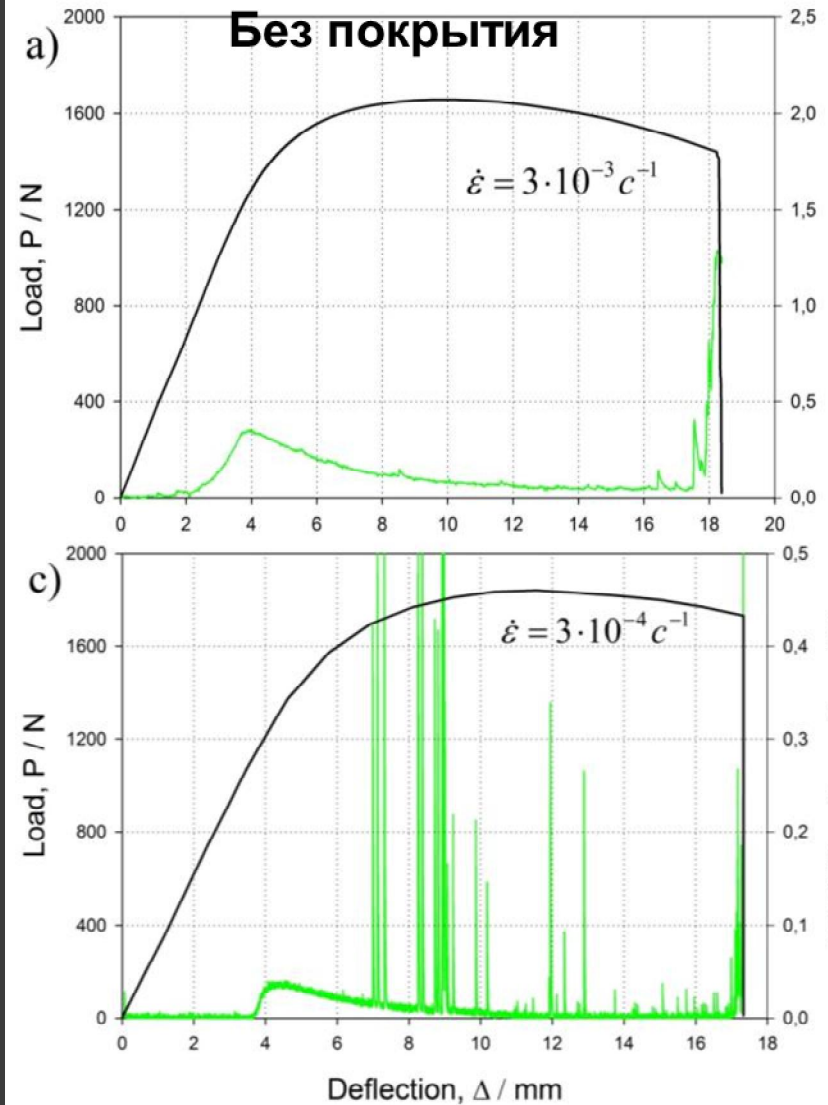
- 1 – высокая скорость деформации  $\dot{\epsilon}=3 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$
- 2 - средняя скорость деформации  $\dot{\epsilon}=3 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$
- 3 – низкая скорость деформации  $\dot{\epsilon}=3 \cdot 10^{-6} \text{ с}^{-1}$

## Зависимость накопления энергии от накопления дискретных сигналов АЭ

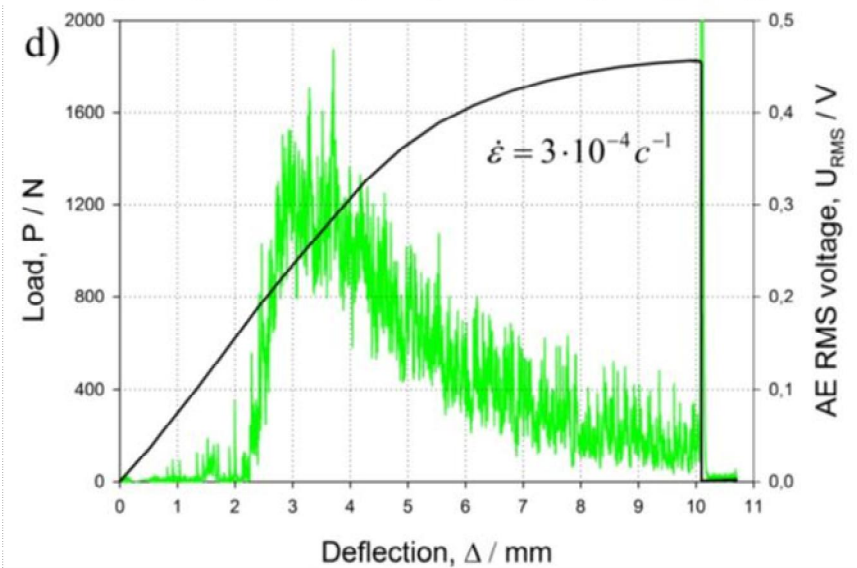
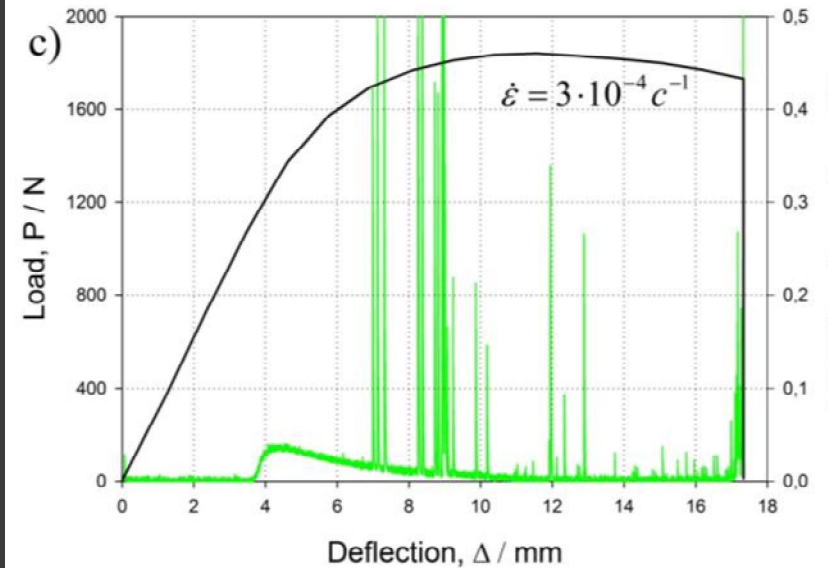


# Кривые изгиба и $U_{RMS}$ при средней и высокой скоростях деформирования образцов

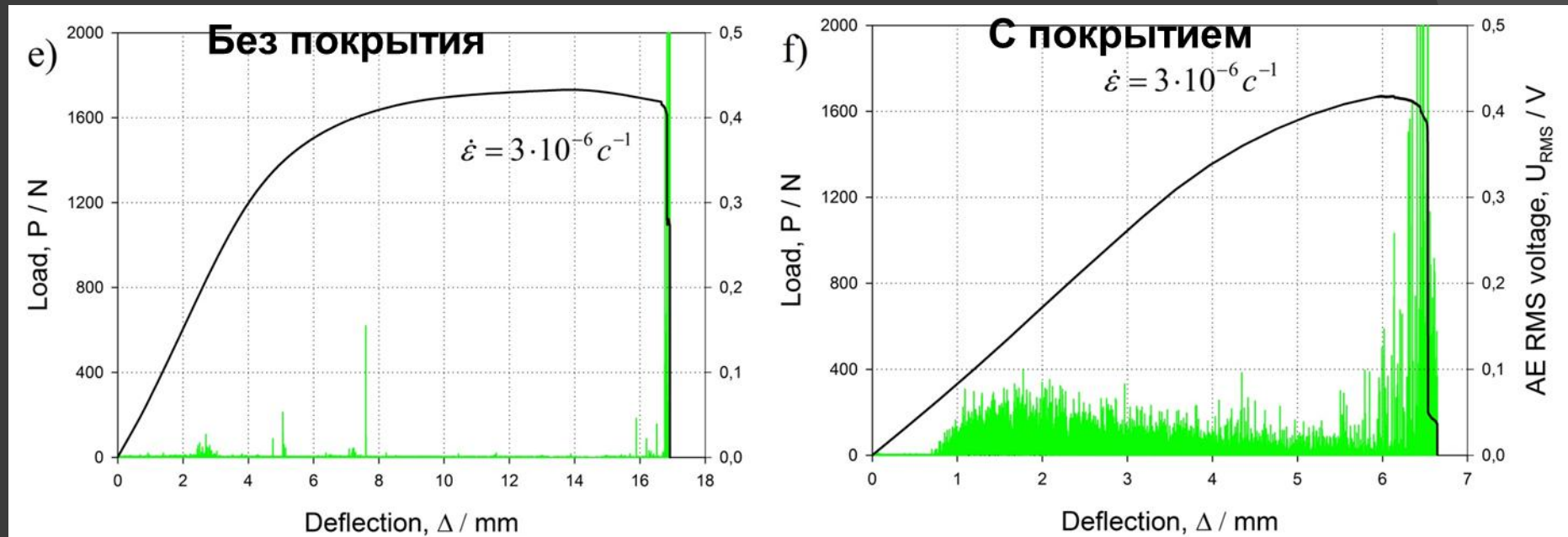
Высокая скорость деформирования



Средняя скорость деформирования

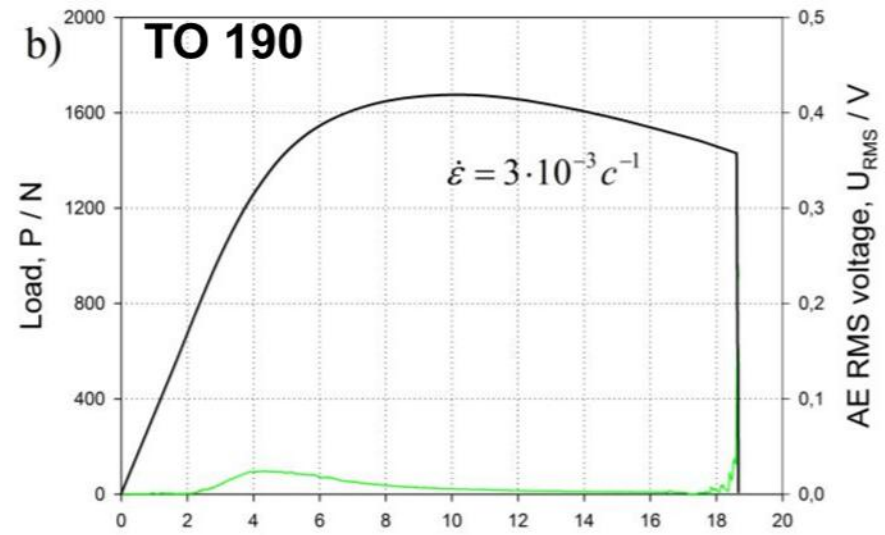
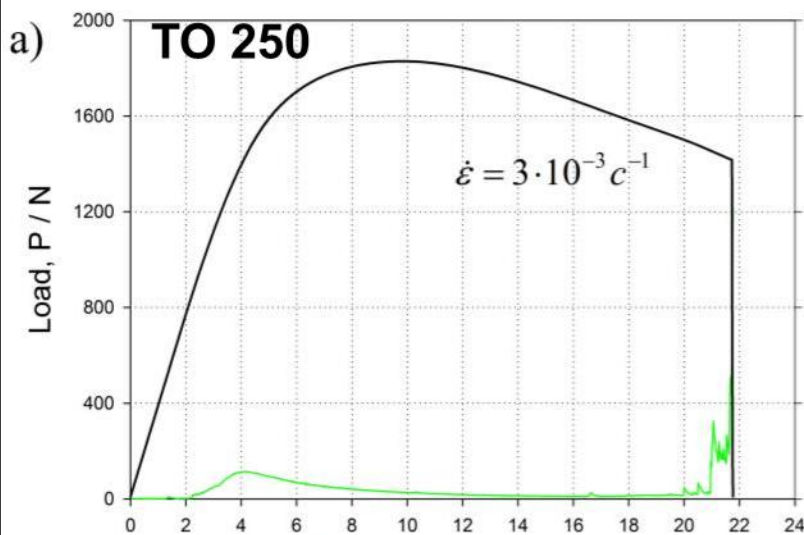


# Кривые изгиба и $U_{rms}$ при низкой скорости деформирования образцов

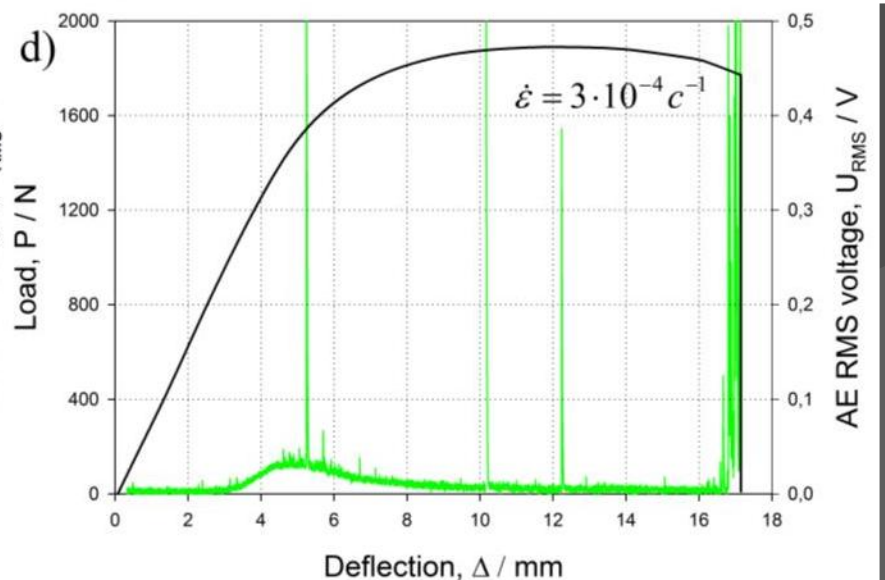
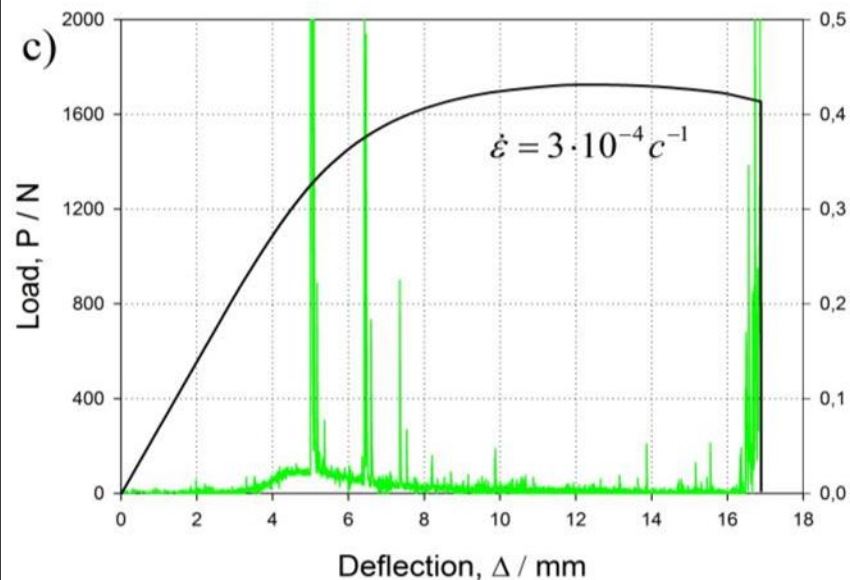


# Кривые изгиба и $U_{RMS}$ при низкой скорости деформирования образцов

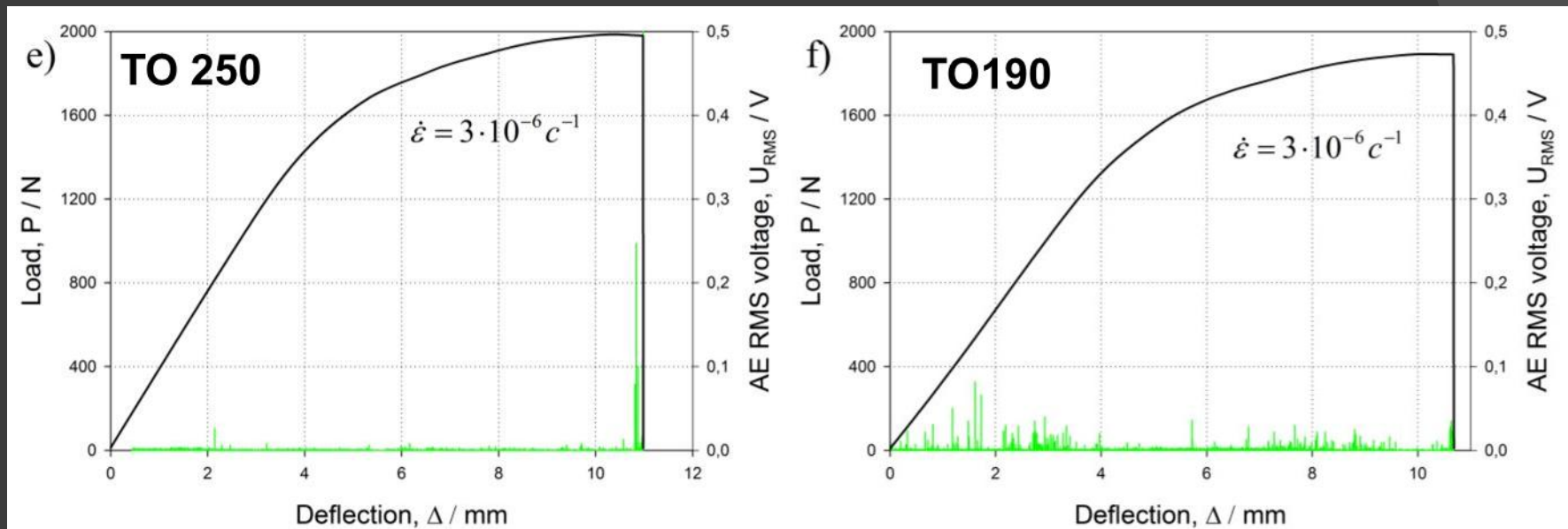
Высокая скорость деформирования



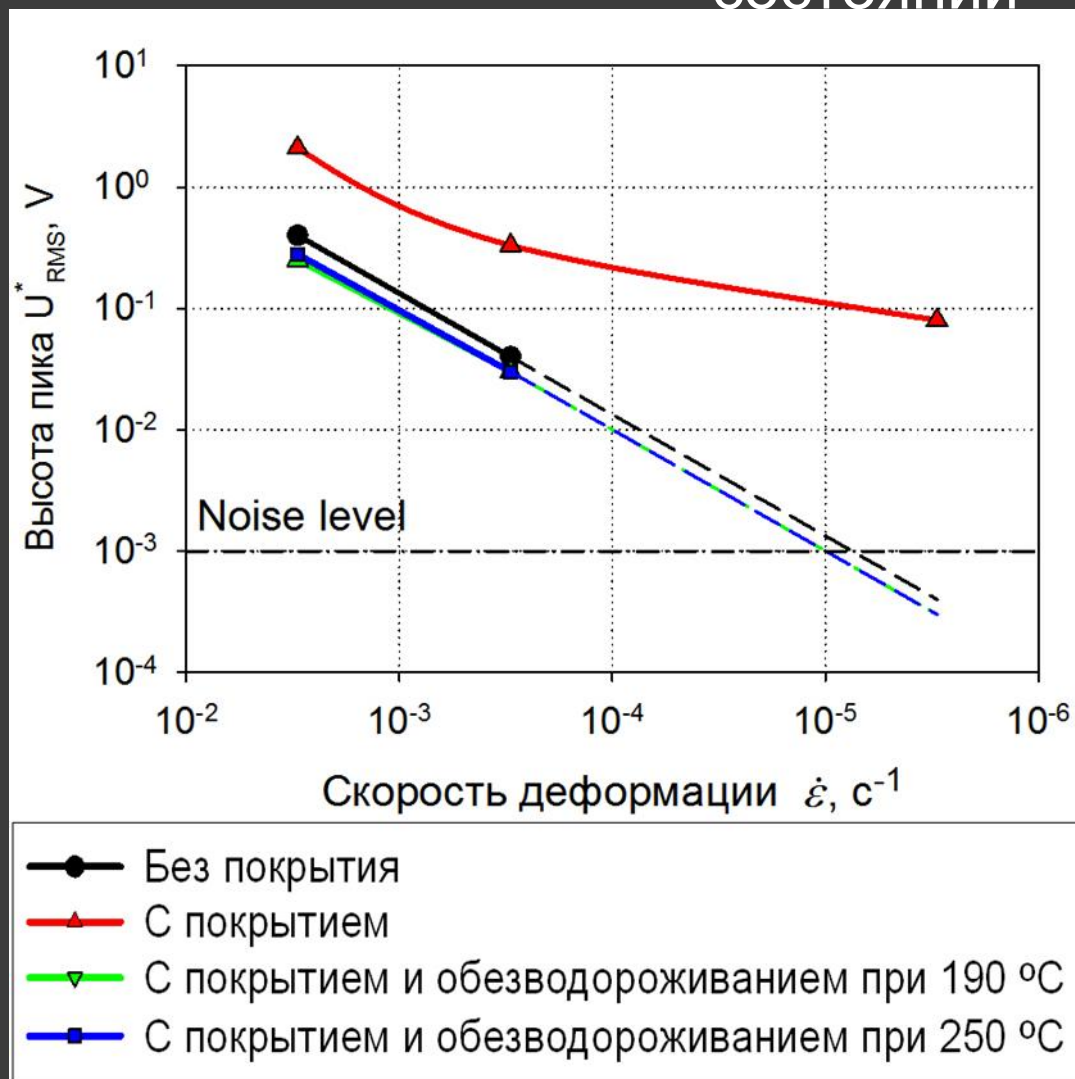
Средняя скорость деформирования



# Кривые изгиба и $U_{RMS}$ при средней и высокой скоростях деформирования образцов



# Зависимость высоты пика $U_{RMS}$ от скорости деформирования для образцов в различном состоянии



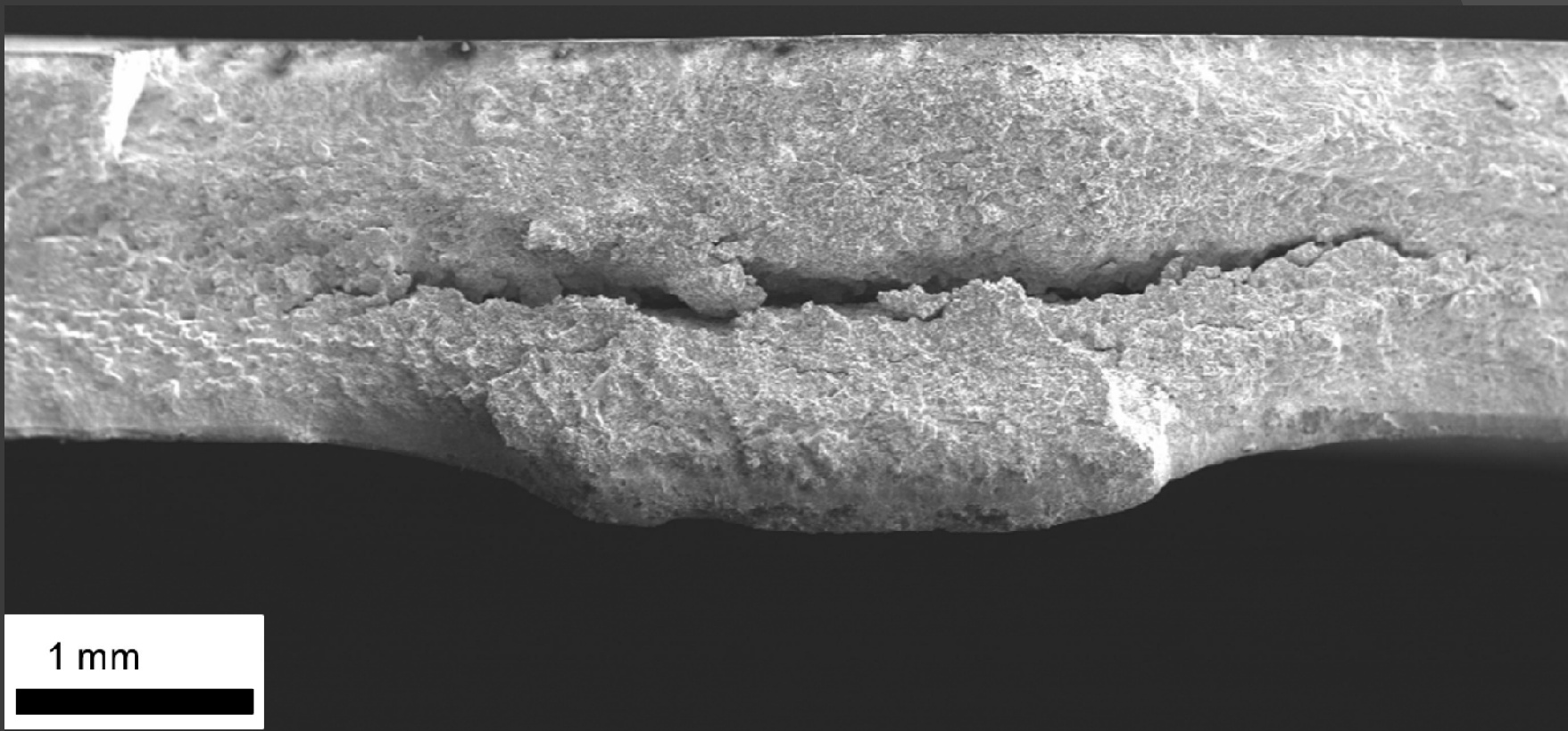
$$E \sim \dot{\epsilon}$$

H. Hatano, Journal of Applied Physics, 47 (1976) 3873-3876

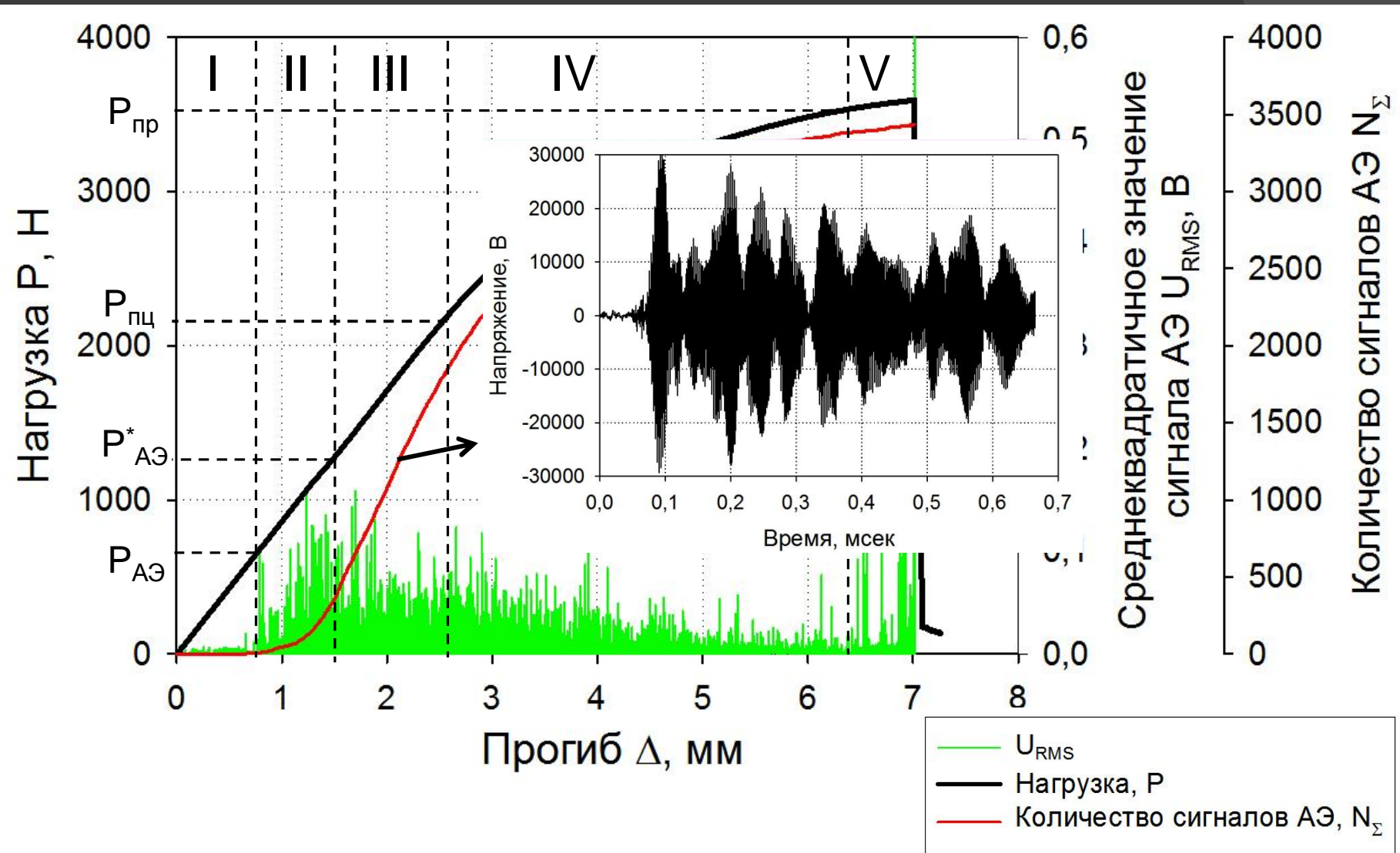
$$E \sim U_{RMS}^2$$

➔  $U_{RMS} \sim \dot{\epsilon}$





# Стадийность разрушения стали 70 в условиях ВХ



# Выводы:

1. Основным источником дискретных сигналов АЭ при испытании образцов высокоуглеродистой стали на трехточечный изгиб являются отдельные акты микроразрушения: растрескивание по неметаллическим включениям, границам аустенитного зерна и т.д. Поэтому количество дискретных сигналов АЭ ( $N_{\Sigma}$ ) коррелирует с величиной максимального прогиба  $\Delta_{\max}$  этих образцов и количеством хрупкой составляющей в их изломах.
2. Среднее количество энергии, приходящееся на одно событие АЭ, в течение эксперимента остается практически постоянным, т.е. масштаб единичных актов микроразрушения также остается неизменным.
3. При деформировании образцов стали 70 с различной скоростью работают два основных механизма, приводящих к разрушению: 1) локализованная микропластическая деформация и 2) хрупкое межкристаллитное и транскристаллитное (по неметаллическим включениям) растрескивание, обусловленное влиянием водорода. При этом вклад того или иного механизма в результирующий процесс разрушения определяется скоростью деформирования, концентрацией и состоянием водорода в стали, и явным образом отражается на характере АЭ.

# Выводы:

4. Процесс разрушения высокоуглеродистой стали охрупченной водородом в условиях при постоянной низкой скорости деформирования 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) и V – стадия предразрушения и разрушения (образование магистральной трещины и разрушение).

Спасибо за внимание!