

PACSnumbers: 61.72.Hh, 62.20.fk, 62.20.mj, 81.20.Wk, 81.40.Lm, 81.40.Np, 81.40.Vw

## **Водородная хрупкость и водородная пластичность стали**

В. А. Сошко, И. П. Симинченко, В. С. Ляшков

*Херсонский национальный технический университет,  
Бериславское шоссе, 24,  
73008 Херсон, Украина*

В работе был выделен ряд проблем, решение которых даёт возможность продвинуться в вопросе о механизме влияния водорода на физико-химические и механические свойства твёрдых тел. Среди них наиболее важная — выявление влияния различных форм водорода на протекание процессов от упругой и пластической деформации до различных видов хрупкого разрушения. В природе водород может находиться в молекулярном, атомарном и ионном состояниях. В связи с различными формами состояния водорода возникает и многообразие явлений его взаимодействия с деформируемым металлом. Обычно изменения процесса деформации и разрушения сплавов железа относят на счёт взаимодействия металла с водородом, находящимся в атомарном или ионном состоянии, в то время как водород в молекулярном состоянии не влияет на эти процессы. Отмечено, что изучение явлений, происходящих при взаимодействии водорода и его активных форм с деформируемым металлом, представляет интерес не только в связи с механической обработкой металла, но и для научно-обоснованного использования эффекта этого взаимодействия в целях получения необходимого положительного результата в отношении защиты конструкционных металлов от нежелательных последствий этих процессов. Представлены результаты изучения микроструктуры поверхности титана после его механической обработки резанием в водороде и на воздухе и доказательства пластифицирующего действия водорода при механической обработке титана. Показано, что водород практически не изменяет упругую деформацию, а облегчает протекание пластической деформации.

У роботі було виділено низку проблем, розв'язання яких уможливило просунутися в питанні про механізм впливу водню на фізико-хімічні та механічні властивості твердих тіл. Серед них найбільш важлива — виявлення впливу різних форм водню на перебіг процесів від пружної та пластичної деформації до різних видів крихкого руйнування. У природі водень може знаходитися в молекулярному, атомарному та йонному станах.

У зв'язку з різними формами стану водню виникає і різноманіття явищ його взаємодії з металом, що деформується. Зазвичай зміни процесу деформації та руйнування стопів заліза відносять на рахунок взаємодії металу з воднем, що знаходиться в атомарному або йонному стані, в той час як водень у молекулярному стані не впливає на ці процеси. Відзначено, що вивчення явищ, які мають місце при взаємодії водню та його активних форм з металом, що деформується, становить інтерес не тільки в зв'язку з механічним обробленням металу, а й для науково-обґрунтованого використання ефекту цієї взаємодії, щоб одержати потрібний позитивний результат для захисту конструкційних металів від небажаних наслідків цих процесів. Представлено результати вивчення мікроструктури поверхні титану після його механічного оброблення різанням у водні й на повітрі та докази пластифікувальної дії водню при механічному обробленні титану. Показано, що водень практично не змінює пружну деформацію, а полегшує перебіг пластичної деформації.

The paper highlights a number of problems, which can explain a mechanism of the effect of hydrogen on the physicochemical and mechanical properties of solids. Among them, the most important is identification of the impact of various forms of hydrogen on such processes as elastic and plastic deformations and various types of brittle fracture. In nature, the hydrogen can exist in the molecular, atomic, and ionic states. In connection with the various forms of state of hydrogen, diverse phenomena of its interaction with the deformable metal take place. Typically, changes in the processes of deformation and fracture of iron alloys are attributed to the interaction of the metal with hydrogen, which is in the ionic or atomic states, while the hydrogen in a molecular state does not affect these processes. As noted, the study of the phenomena occurring in the interaction of hydrogen and its active forms with deformable metal is of interest not only in connection with metal machining, but also for the use of this interaction in order to achieve the desired positive results in the protection of structural metals against the negative sequences of these processes. The results of investigation of the microstructure of titanium surface after its machining in hydrogen atmosphere and in the air, and the proof of the plasticization effect of hydrogen in titanium machining are presented. As shown, the hydrogen does not substantially change elastic deformation, but facilitates the plastic deformation.

**Ключевые слова:** металл, водород, хрупкость, пластичность, деформация, резание.

*(Получено 25 марта 2014 г.; окончат. вариант — 15 сентября 2014 г.)*

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Водород, введённый в металл, радикально изменяет физико-механические свойства последнего, и наиболее ярко это проявляется в снижении прочностных характеристик металла. В связи с этим металлостроительные конструкции, которые соприкасаются и взаимодей-

ствуют с газовой или жидкой средой, содержащей водород в тех или иных количествах, значительно снижают свою эксплуатационную долговечность.

Даже беглый и, естественно, неполный перечень проблем, которые могут быть исследованы на основе изучения системы металл-водород, наглядно демонстрируют, сколь большой интерес представляют эти системы для различных областей научных исследований. Продолжающийся и всё возрастающий интерес к исследованию взаимодействия водорода с металлами стимулирует ещё и расширение сферы практических приложений, например, использование металлородных систем в атомных и термоядерных реакторах, топливных элементах, для хранения и транспортировки водорода как аккумулятора энергии и др. Центральное место в кругу вопросов, непосредственно или косвенно связанных с общей проблемой взаимодействия водорода с металлом, в последнее время занимает вопрос научно обоснованного использования эффекта понижения прочности в целях получения необходимого положительного результата в различных энергоёмких технологических процессах механической обработки твёрдых тел и, в частности, обработки металлов резанием и давлением. Решение этой частной задачи, некоторые вопросы которой рассматриваются в данном сообщении, находится в общем русле проблем по изучению физической сущности процессов, происходящих при взаимодействии водорода с деформируемым металлом и, в первую очередь, железа и его сплавов.

## 2. ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ МЕТОДИКА

Сложность во взаимодействии водорода с металлом обусловила выдвижение ряда гипотез относительно механизма влияния водорода на физико-химические и механические свойства твёрдых тел. При этом основным и общим для большинства гипотез является однозначная трактовка причины снижения прочности металла под влиянием водорода как результата возникновения его хрупкости [1–7].

Так, например, утверждается, что «все исследования свидетельствуют о том, что присутствие водорода приводит к увеличению хрупкости всех без исключения металлов: ни в одном случае не было обнаружено увеличение пластичности металла при окклюзии водорода» [1].

Вместе с тем, такой однозначный подход к оценке влияния водорода на характер разрушения металлов противоречит результатам некоторых исследований, в которых было показано, что при разрушении железа и его сплавов водород может и в микро- и макромасштабе не только охрупчивать, но и пластифицировать металл [8–14].

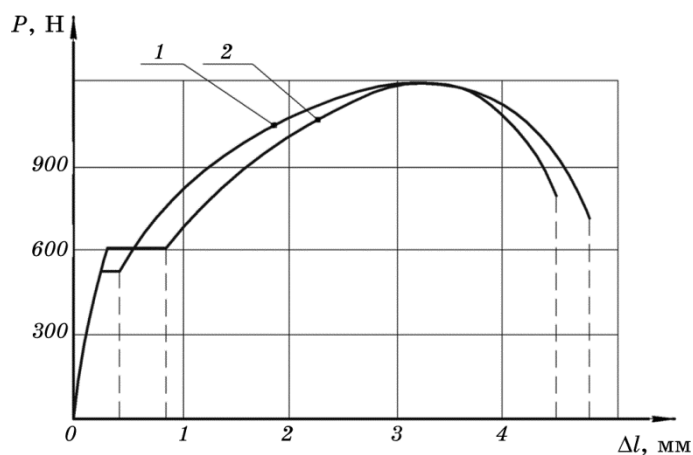
Так, например, в [8, 9] было установлено, что при испытании стали 08КП на статическое растяжение в среде водорода в активных формах ( $H^+$  и  $H^-$ ), а также в вакууме и воздухе (рис. 1) водород, находящийся в протонном состоянии, снижает предел текучести на 10%, длину площадки текучести на 40% и на 10% уменьшает относительное удлинение при разрыве по сравнению с вакуумом.

В то же время частицы водорода, обладающие отрицательным электрическим зарядом, как и водород в атомарном и молекулярном состоянии, заметного влияния на механические параметры стали не оказывают. Из приведённых данных следует, что в процессе деформации металла водород в протонном состоянии способствует облегчению как пластической деформации, т.е. пластифицирует металл, так и всех трёх этапов разрушения — зарождения микротрещин, их докритического подрастания и закритического роста, т.е. охрупчивает его.

О достоверности приведённых результатов свидетельствует не только продуманная методика исследований и тщательно выполненные эксперименты, но и полученные другими авторами аналогичные данные.

Влияние электролитического наводороживания на процесс зарождения и распространение полос Людерса в армко-железе изучалось в работе [15]. Было установлено, что водород облегчает пластическую деформацию в районе предела текучести, о чем свидетельствует более раннее возникновение полос Людерса и большая скорость их распространения.

Аналогичные данные приведены в работах [10, 16]. В них было



**Рис. 1.** Влияние активных форм водорода на предел текучести: в среде водорода в активной форме  $H^+$ ; в среде молекулярного водорода  $H_2$  или в вакууме.

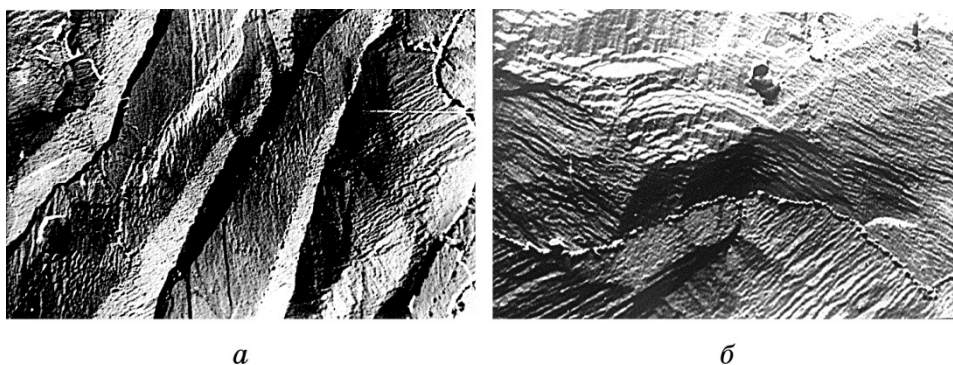
установлено, что при статическом растяжении армко-железа, образцы которого предварительно подвергались электролитическому насыщению водородом, заметно снижается предел текучести, по сравнению с испытаниями на воздухе. Кроме этого, на поверхности деформированных предварительно наводороженных образцов авторы наблюдали как следы микропластических сдвиговых деформаций, так и хрупкого разрушения.

Приведённые примеры дают основание утверждать, что водород однозначно способствует развитию как сдвиговых деформаций по субмикродофектам в плоскостях скольжения, так и росту субмикротрещин. Эти одновременно протекающие процессы зарождаются, когда дислокации начинают увеличиваться при напряжениях, меньших чем напряжения, вызывающие макроскопическое течение, то есть ещё в области упругих деформаций при испытании на воздухе; другими словами, для того, чтобы дислокации начали движение, необходимо прикладывать напряжения большие, чем напряжения трения кристалла. При деформировании железа на воздухе, в результате его контактных физико-химических взаимодействий с реальной структурой материала, его роль, по-видимому, сводится к облегчению протекания этих процессов, т.е. воздух ускоряет движение дислокаций. Это снижает предел текучести, т.е. пластифицирует металл, а также ускоряет процесс зарождения микротрещин и лавинного разрушения, что снижает относительное удлинение, т.е. охрупчивает металл (рис. 1).

### 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Убедительные доказательства возможного пластифицирующего действия водорода представлены в работе [17]. В ней авторы изучали микроструктуру поверхности титана после его механической обработки резанием в водороде и на воздухе. Наиболее характерным в микроструктуре обработанного в водороде поверхностного слоя (рис. 2) является интенсивный захват сдвиговой деформацией практически всего объёма кристалла. В границах отдельных кристаллов видны зоны деформации, которые состоят из большого числа пачек скольжения. Установленный характер микроструктуры поверхностного слоя также свидетельствует о том, что водород способствует более интенсивному протеканию пластической деформации, которая является суммарной составляющей сдвиговых деформаций пачек скольжения.

Неоднозначная трактовка влияния водорода на характер разрушения металла, по нашему мнению, вызвана разнообразием внешних и внутренних параметров деформируемой системы, многообразием и неопределённостью форм существования водорода в металлах, а в некоторых случаях и некорректностью методов выполне-



**Рис. 2.** Микроструктура поверхностного слоя титана после точения (проходной резец Т15К6,  $V = 2$  м/с,  $t = 1,5$  мм,  $S = 0,2$  мм/об)  $\times 65000$ : на воздухе (а), в водороде (б).

ния исследований. К этому следует добавить, что в большинстве исследований при оценке влияния водорода на характер разрушения не разделяются микро- и макропроцессы, протекающие, в первом случае, в локальной области перед кончиком трещины, где всегда, хотя и в разной степени имеет место вязкое и хрупкое разрушение, а, во втором случае, в объёме деформируемого материала, где далеко не всегда заметна пластификация металла. Именно эти обстоятельства не дают оснований для категорически однозначной трактовки влияния водорода на характер разрушения металл как фактора, вызывающего только его охрупчивание.

Совокупность экспериментальных данных показывает [8, 14, 16, 18], что водород практически не изменяет упругую деформацию, но оказывает сильное влияние на пластическую деформацию, облегчая этот процесс, а на стадиях зарождения и распространения трещин ускоряет эти процессы с постепенным нарастанием признаков хрупкого разрушения. Такие изменения вызваны тем, что водород снижает напряжение, необходимое для начала движения дислокаций, увеличивает скорость их перемещения, сокращает стадии зарождения микротрещин, их докритического роста и лавинного распространения. Степень влияния водорода на эти процессы, а значит и форма их проявления обуславливается различными контактными взаимодействиями электрически активной реальной структуры металла, возникшей вследствие механического воздействия, свойствами деформируемого материала и условиями в которых он разрушается.

Рассматривая разрушение металла важно учитывать, что пластическая деформация является не только источником образования микротрещин и не только играет определяющую роль при их докритическом подрастании, но и практически никогда не удаётся

избавиться от неё даже при лавинном разрушении. Вместе с тем, если для зарождения трещин пластическая деформация необходима, то при распространении трещины её роль существенно скромнее. Всегда можно представить себе вскрытие быстрой трещины вследствие прямого разрыва связей в её устье, когда напряжения там близки к теоретической прочности. Это означает, что пластическая деформация, являясь неизбежным спутником разделения твёрдого тела, при достаточно быстром росте трещины не может претендовать на ведущую роль и представляет собой сопутствующее явление.

Более того, известно [19], что существует бесчисленное множество вариантов разрушения материала на кончике трещины. Так, например, даже при разрушении хрупких металлов на части пути движущейся трещины могут наблюдаться пластические деформации, а другие участки материала разделяются хрупко. Адекватно этому проявляется и влияние водорода на характер разрушения: в зависимости от специфики конкретной взаимодействующей системы и внешних, накладываемых на процессы деформации и разрушения условий, в которых они протекают, форма проявления такого взаимодействия в виде ускорения процессов пластификации или охрупчивания может иметь либо незначительное, для одного из эффектов, либо, наоборот, преимущественное или даже исключительное развитие. Как было показано, на стадии развития пластической деформации водород интенсифицирует этот процесс, т.е. выступает, в основном как пластификатор. И, наоборот, на этапах роста трещин влияние водорода, в основном, сводится к интенсификации хрупкого разрушения и в макромасштабе это рассматривается как водородная хрупкость.

#### 4. ВЫВОДЫ

1. Водород, введённый в металл путём предварительного насыщения, либо из газовой фазы в процессе его деформации, облегчает процессы деформации и разрушения металла.
2. В результате различных физико-химических взаимодействий водорода с металлом в процессе его деформирования снижаются напряжения, которые необходимо преодолевать, чтобы привести в движение дислокации, увеличивается скорость введения в действие новых источников дислокаций, при меньших напряжениях достигается нижний предел текучести, ускоряется течение материала при кажущемся постоянстве напряжения, снижаются напряжения, при которых осуществляются все три этапа разрушения — зарождение микротрещины, её докритическое подрастание и закритический рост.
3. Водород вызывает как охрупчивание, так и пластифицирование

металла. В микромасштабе водород способствует пластификации на стадии пластической деформации, а на стадии вскрытия быстрой трещины — охрупчиванию.

Степень проявления охрупчивания и пластифицирования в результате влияния водорода обусловлена его различными контактными взаимодействиями с электрически активной реальной структурой металла, его свойствами, уровнем напряжения и другими условиями, в которых осуществляется деформирование металла.

В микромасштабе при разрушении металла в водороде всегда будут присутствовать признаки, определяющие вязкий и хрупкий характер разрушения, и между ними не может быть жёсткой границы.

4. Изложенные здесь представления легли в основу нового подхода к разработке эффективных смазочно-охлаждающих технологических средств, в основе которого используются эффекты водородного охрупчивания и пластификации сплавов железа в процессах их механической обработки резанием и давлением [13, 20].

В таких водородосодержащих технологических средствах при резании водород облегчает процесс разрушения, а при обработке металлов давлением, когда деформирование металла в технологическом процессе заканчивается на стадии пластической деформации, водород облегчает пластическое течение, т.е. оказывает пластифицирующие действие.

В связи с изложенным имеются все основания полагать, что термины «водородное охрупчивание» в отсутствие пластической деформации и «водородное пластифицирование» в противоположном случае могут иметь только технологический смысл.

## ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Н. А. Галактионова, *Водород в металлах* (Москва: Металлургия: 1967).
2. Л. С. Мороз, Б. Б. Чечулин, *Водородная хрупкость металлов* (Москва: Металлургия: 1967).
3. С. Zapffe, *Trans ASM*, **39**: 191 (1947).
4. A. S. Tetleman, *Fracture of Solids* (New York: John Wiley and Sons: 1962).
5. A. R. Troiano, *Trans. ASM*, **52**: 54 (1960).
6. J. G. Morlet and H. H. Johnson, *J. Iron Steel Inst.*, **189**: 37 (1958).
7. N. J. Petch, *Phil. Mag.*, **1**: 331 (1956).
8. А. И. Сошко, В. А. Тетерский, *Влияние рабочих сред на свойства материалов* (Киев: Наукова думка: 1964), вып.3, с. 40.
9. В. А. Тетерский, А. И. Сошко, *Влияние рабочих сред на свойства материалов* (Киев: Наукова думка: 1964), вып.3, с. 48.
10. С. И. Микитишин, И. И. Василенко, *Влияние рабочих сред на свойства материалов* (Киев: Наукова думка: 1964), вып.3, с. 28.
11. J. A. Clum, *Scripta Metallurgica*, **9**, No. 1: 51 (1975).
12. E. Lunarska, *Metalurgia i Odlewnictwo*, No. 101: 36 (1984).



13. А. И. Сошко, В. А. Сошко, *Смазочно-охлаждающие технологические средства для механической обработки металлов* (Херсон: Олди-плюс: 2008).
14. Г. В. Карпенко, А. К. Литвин, В. И. Ткачев, *Физико-химическая механика материалов*, № 7: 77 (1973).
15. В. И. Житомирский, В. И. Ткачев, *Физико-химическая механика материалов*, № 3: 121 (1988).
16. Б. А. Колачев, *Водородная хрупкость цветных металлов* (Москва: Металлургия: 1966).
17. В. А. Сошко, Я. Е. Шкарапата, А. Н. Когут, *Физико-химическая механика материалов*, № 3: 119 (1988).
18. Г. В. Карпенко, Р. И. Крипякевич, *Влияние водорода на структуру и свойства стали* (Москва: Металлургиздат: 1962), с. 198.
19. А. Коттрелл, *Механические свойства новых материалов* (Ред. Г. И. Баренблатт) (Москва: Мир: 1966), с. 254 (пер. с англ.).
20. С. Г. Энтелис, *Смазочно-охлаждающие технологические средства для обработки металлов резанием* (Москва: Машиностроение: 1986), с. 603.

## REFERENCES

1. N. A. Galaktionova, *Vodorod v Metallakh* (Moscow: Metallurgiya: 1967) (in Russian).
2. L. S. Moroz and B. B. Chechulin, *Vodorodnaya Khrupkost' Metallov* (Moscow: Metallurgiya: 1967) (in Russian).
3. C. Zapffe, *Trans. ASM*, **39**: 191 (1947).
4. A. S. Tetleman, *Fracture of Solids* (New York: John Wiley and Sons: 1962).
5. A. R. Troiano, *Trans. ASM*, **52**: 54 (1960).
6. J. G. Morlet and H. H. Jonhson, *J. Iron Steel Inst.*, **189**: 37 (1958).
7. N. J. Petch, *Phil. Mag.*, **1**: 331 (1956).
8. A. I. Soshko and V. A. Teterskiy, *Vliyanie Rabochikh Sred na Svoystva Materialov* (Kiev: Naukova Dumka: 1964), Iss. 3, p. 40 (in Russian).
9. V. A. Teterskiy and A. I. Soshko, *Vliyanie Rabochikh Sred na Svoystva Materialov* (Kiev: Naukova Dumka: 1964), Iss. 3, p. 48 (in Russian).
10. S. I. Mikitishin and I. I. Vasilenko, *Vliyanie Rabochikh Sred na Svoystva Materialov* (Kiev: Naukova Dumka: 1964), Iss. 3, p. 28 (in Russian).
11. J. A. Clum, *Scripta Metallurgica*, **9**, No. 1: 51 (1975).
12. E. Lunarska, *Metalurgia i Odlewnictwo*, No. 101: 36 (1984).
13. A. I. Soshko and V. A. Soshko, *Smazochno-Okhlazhdayushchie Tekhnologicheskie Sredstva dlya Mekhanicheskoy Obrabotki Metallov* (Kherson: Oldi-Plyus: 2008) (in Russian).
14. G. V. Karpenko, A. K. Litvin, and V. I. Tkachev, *Fiziko-Khimicheskaya Mekhanika Materialov*, No. 7: 77 (1973) (in Russian).
15. V. I. Zhitomirskiy and V. I. Tkachev, *Fiziko-Khimicheskaya Mekhanika Materialov*, No. 3: 121 (1988) (in Russian).
16. B. A. Kolachev, *Vodorodnaya Khrupkost' Tsvetnykh Metallov* (Moscow: Metallurgiya: 1966) (in Russian).
17. V. A. Soshko, Ya. E. Shkarapata, and A. N. Kogut, *Fiziko-Khimicheskaya Mekhanika Materialov*, No. 3: 119 (1988) (in Russian).
18. G. V. Karpenko and R. I. Kripyakevich, *Vliyanie Vodoroda na Strukturu i Svoystva Stali* (Moscow: Metallurgizdat: 1962), p. 198 (in Russian).

19. A. Cottrell, *Mekhanicheskie Svoystva Novykh Materialov* (Ed. G. I. Barenblatt) (Moscow: Mir: 1966), p. 254 (Russian translation).
20. S. G. Entelis, *Smazochno-Okhlazhdayushchie Tekhnologicheskie Sredstva dlya Obrabotki Metallov Rezanem* (Moscow: Mashinostroenie: 1986), p. 603 (in Russian).