

УДК 539.37:669.017

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭФФЕКТИВНЫХ КОЭФФИЦИЕНТОВ ДИФФУЗИИ ВОДОРОДА В ДЕФОРМИРОВАННЫХ ВЫСОКОПРОЧНЫХ СТАЛЯХ

Баранов В.П.

Тульский государственный педагогический университет им. Л. Н. Толстого,
г. Тула, Россия

Одной из актуальных проблем металловедения является прогнозирование долговечности деформированных высокопрочных сталей в водородсодержащих средах. В работах [1, 2], посвященных решению этой проблемы, построена синергетическая модель замедленного разрушения высокопрочных сталей при воздействии водорода (с учетом стадийности, многомасштабности, стохастичности и фрактальности процесса разрушения) и заложены феноменологические основы для прогнозирования их долговечности в зависимости от физических, химических и механических параметров модели. Одним из таких параметров является эффективный коэффициент диффузии водорода в металле, учитывающий «захват» части диффузионного потока несовершенствами кристаллической структуры.

Экспериментальные данные о диффузионной подвижности атомов водорода в железе и сплавах на его основе накапливались в течение длительного времени трудами многих исследователей. Однако анализ экспериментальных данных и объяснение установленных феноменологических зависимостей затруднителен вследствие использования недостаточно чистых металлов, отсутствия должного контроля и информации об их термической предистории и тонкой структуре, а также применение не всегда достаточно надежных методов исследования. Особенно это касается результатов низкотемпературных ($< 100^\circ\text{C}$) исследований, при которых особо весомым становится влияние тонкой структуры металла и поверхностных его взаимодействий с водородом на фоне весьма небольшой растворимости и диффузионной подвижности атомов водорода [4]. Такое влияние резко усиливается при использовании электролитических методов насыщения, часто оказывающих заметное влияние на структуру образцов, напряженное состояние решетки металла, а также на возможность внедрения в нее чужеродных атомов.

Водородопроницаемость P_H связана с коэффициентом диффузии D_H и концентрацией водорода C_H известным соотношением $P_H \sim D_H \cdot C_H$. Обширный фактический материал показывает, что водородопроницаемость является практически структурно нечувствительной величиной, так как под влиянием структурных несовершенств ее составляющие меняются по-разному: D_H - убывает, а C_H - растет. Механические растягивающие напряжения усиливают проницаемость, а сжимающие ее уменьшают [5]: в упругой области для растягивающих напряжений наблюдается линейная зависимость между проницаемостью и напряжениями, в пластической области эта зависимость нарушается и проницаемость растет быстрее, чем деформация. При этом зависимость проницаемости от напряжения проявляется тем сильнее, чем в менее пластичном состоянии находится металл.

Изучению влияния упругой и холодной пластической деформации на диффу-

зионную подвижность водорода в металлах посвящено большое число работ, однако экспериментальные данные различных исследователей оказались достаточно разноречивыми. Это связано с тем, что механические воздействия на металлы приводят к многогранным изменениям их состояния, доминирующая роль которых может существенно меняться в зависимости от конкретных условий эксперимента.

$$D_{H\varepsilon} = D_H \cdot (1 + \varepsilon)^2 \cdot \exp[(\varepsilon/k \cdot T) \cdot (\partial\Phi/\partial\varepsilon) \cdot (2 \cdot \nu - 1)], \quad (1)$$

где Φ - свободная энергия активации процесса диффузии, k - постоянная Больцмана, ν - коэффициент Пуассона, T - абсолютная температура.

В частности, оценки, выполненные с помощью этого выражения для никеля, показали [5], что растягивающие упругие напряжения могут обусловить рост коэффициента диффузии примерно на 1%, что согласуется с результатами экспериментов [10]. С этим утверждением не согласны авторы статьи [7], которые для сплавов на железной основе при повышенных температурах показали, что упругие растягивающие напряжения в металлах увеличивают водородопроницаемость преимущественно за счет повышения коэффициента диффузии вследствие движения дислокаций под влиянием приложенных напряжений и в меньшей мере за счет роста растворимости в упруго искаженных приповерхностных областях.

Экспериментальное определение параметров диффузии в пластически деформированной зоне затруднительно из-за невозможности моделирования распределения напряжений и деформаций у вершины растущей трещины, поэтому в расчетах

$$D'_H = (8,1 - 12,5 \cdot \varepsilon) \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}, \quad (2)$$

в котором снижение эффективного коэффициента диффузии с ростом деформации связывают с увеличением плотности дислокационных ловушек. Эффективный коэффициент диффузии можно найти на основе первого закона

Так, в работе [10] на основе проведенных экспериментов делается вывод, что под действием приложенных механических напряжений коэффициент диффузии водорода в металле либо не изменяется, либо изменяется очень мало. Согласно этой работе, зависимость коэффициента диффузии от деформации в упругой области имеет вид:

скорости роста трещин при водородном охрупчивании высокопрочных сталей обычно используют коэффициенты диффузии водорода для ненапряженного металла. В работе [6] предложен метод определения коэффициента диффузии водорода в пластически деформированной зоне у вершины растущей трещины при коррозионном растрескивании высокопрочной стали, основанный на решении уравнения диффузии для случая с подвижной границей раздела «металл – электролит» и использовании экспериментальных данных изучения акустической эмиссии при росте коррозионных трещин. Результаты этой работы показывают, что коэффициент диффузии водорода практически не зависит от механических напряжений стали и нет оснований ожидать резкого его увеличения (например, на порядок) в материале у вершины растущей трещины. В другой работе [9] при изучении влияния холодной пластической деформации ε при растяжении ($\varepsilon < 20\%$) на эффективный коэффициент диффузии

D'_H водорода в железе получено следующее выражение:

Фика путем экспериментального определения стационарного потока водорода за время τ через плоскую стальную мембрану толщиной h :

$$D'_H = m \cdot h / (S \cdot \Delta C_H \cdot \tau), \quad (3)$$

где m - количество продиффундировавшего водорода через площадь S , ΔC_H - разность концентраций на поверхностях мембраны.

Для практического использования формулы (3) необходимо знать концентрации водорода на входной и выходной поверхностях мембраны, экспериментальное определение которых весьма затруднитель-

но. Более простой является оценка коэффициента диффузии D'_H тайм-лаг-методом по времени запаздывания t_3 на основе использования формулы Бэррера [5]

$$D'_H = h^2 / (6 \cdot t_3). \quad (4)$$

Для определения эффективного коэффициента диффузии по формуле (4) нами использовалась электролитическая ячейка для определения диффузионного потока водорода через стальные мембраны-катода, подробное описание которой приведено в работе [3]. Мембраны подвергались продольным растягивающим на-

пряжениям σ_0 и одностороннему катодному наводороживанию в водном растворе 4,5 % H₂SO₄ с добавкой 2,5 % родонита аммония NH₄CNS (для стимуляции наводороживания) при средних значениях тока

катодной поляризации ($I_k < 100$ А/м²). Исследовались арматурные стали железобетона повышенной и высокой прочности 20ХГ2Ц (А-IV), 23Х2Г2Т (Ат-V), 20ГС2 (Ат-VI) и высокопрочная среднелегированная конструкционная сталь 30ХГСА. Результаты экспериментов при $h = 1,5$ мм

и $I_k = 60$ А/м² представлены в таблице 1 ($\sigma_{0,2}$ - условный предел текучести), из которой следует, что с увеличением уровня растягивающих напряжений значения эффективных коэффициентов диффузии в незначительной степени снижаются. Зна-

чения D'_H для ненагруженных образцов исследуемых сталей находятся в диапазоне $(3,84 - 5,86) \cdot 10^{-6}$ см²/с, а при $\sigma_0 = 0,8 \cdot \sigma_{0,2}$ - в диапазоне $(3,09 - 4,96) \cdot 10^{-6}$ см²/с, то есть степень снижения коэффициентов диффузии в нагруженных образцах по сравнению с ненагруженными не превышает 20 %.

Для оценки адекватности полученных результатов используем формулу Арениуса [4]:

$$D'_H = D_{H0} \cdot \exp(-E_D / R \cdot T), \quad (5)$$

где D_{H0} - коэффициент, E_D - энергия активации диффузии в реальном образце

металла, отражающая его микро- и макро-неоднородное строение.

Таблица 1. Эффективные коэффициенты диффузии водорода в исследуемых сталях в зависимости от уровня растягивающего напряжения

Марка стали	$\sigma_{0,2}$	$\sigma_0 = 0$		$\sigma_0 = 0,5 \cdot \sigma_{0,2}$		$\sigma_0 = 0,8 \cdot \sigma_{0,2}$	
		t_3 , с	$D'_H \cdot 10^6$, см ² /с	t_3 , с	$D'_H \cdot 10^6$, см ² /с	t_3 , с	$D'_H \cdot 10^6$, см ² /с
20ХГ2Ц	590	640	5,86	695	5,40	755	4,96
23Х2Г2Т	800	710	5,28	745	5,03	812	4,61
20ГС2	1110	830	4,52	925	4,05	1015	3,69
30ХГСА	1270	977	3,84	1112	3,37	1210	3,09

На основе формулы (5) для альфа-железа накоплен большой статистический материал, но при этом в разных публикациях наблюдаются большие различия в значениях параметров D_{H0} и E_D , особенно это касается низкотемпературных исследований. Если исключить из рассмотрения некоторые результаты, резко отличающиеся от данных большинства авторов, то остальные, полученные по методам, позволяющим непосредственно определять коэффициенты диффузии, можно описать выражением [5]:

$$D'_H = 10^{-3} \cdot \exp(-2600/R \cdot T)$$

см²/с, то есть предэкспоненциальный множитель $D_{H0} = 10^{-3}$ см²/с, а энергия активации диффузии $E_D = 2600$ кал/г-атом. При комнатной температуре ($T = 293^\circ \text{K}$) из последней формулы следует, что усредненный коэффициент диффузии

водорода в $\alpha - Fe$ составляет $1,4 \cdot 10^{-7}$ см²/с. Для сталей получены следующие характерные значения параметров

[8]: $D_{H0} = 10^{-1}$ см²/с, $E_D \approx 3104$ кал/г-атом. При комнатной температуре из

формулы (5) найдем значение $D'_H = 2,57 \cdot 10^{-6}$ см²/с, которое на порядок превышает значение D'_H для $\alpha - Fe$.

Анализ полученных результатов показывает, что значения эффективных коэффициентов диффузии для исследуемых сталей, полученные тайм-лаг-методом по формуле Бэртнера, достаточно хорошо согласуются со значениями, определяемыми формулой Аррениуса, и могут быть использованы в расчетной модели замедленного разрушения высокопрочных сталей в водородсодержащих средах.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Баранов В.П. // Известия ТулГУ. Серия Физика. 2004. Вып. 4. С. 3.
2. Баранов В.П. // Известия ТулГУ. Серия Строительные материалы, конструкции и сооружения. 2006. Вып. 9. С. 12.
3. Белоглазов С.М. Наводороживание стали при электрохимических процессах. Л.: Изд-во Ленингр. ун-та. 1975. 412 с.
4. Гельд П.В. Водород в металлах и сплавах. М.: Металлургия. 1974. 272 с.
5. Гельд П. В., Рябов Р. А., Кодес Е. С. Водород и несовершенства структуры металлов. М.: Металлургия. 1979. 221 с.
6. Маричев В.А. // ФХММ. 1975. № 6. С. 21 – 24.
7. Сидоренко В. М., Качмар Б. Ф., Борисова Н. С. // ФХММ. 1973. № 5. С. 14.
8. Харин В.С. // ФХММ. 1987. № 4. С. 9.
9. Bouraoui R., Cornet M., Talbot-Besnard S. // C. R. Acad. Sci. 1973. V. 277. N. 5. P. 231.
10. Garofalo F., Chou Y.T., Ambegoukar V. // Acta Metall. 1960. V. 8. P. 504.

Definition of effective factors of diffusion of hydrogen in deformed high-tensile steels

Baranov V.P.

With use the time-log of a method and cathodic electrolytic hydrogenation efficient diffusivities of hydrogen in the high-tensile steels were under an operation of tensile stress.