

## „Естественный“ водород и акустическая эмиссия в стали X18H10T после барокриодеформирования

© Е.В. Черняева,<sup>1</sup> А.М. Полянский,<sup>2</sup> В.А. Полянский,<sup>2</sup> П.А. Хаймович,<sup>3</sup> Ю.А. Яковлев,<sup>2</sup> Д.Л. Мерсон<sup>4</sup>

<sup>1</sup> Санкт-Петербургский государственный университет,  
198504 Санкт-Петербург, Россия

<sup>2</sup> НПК „Электронные и пучковые технологии“,  
194021 Санкт-Петербург, Россия  
e-mail: varol@electronbeamtech.com

<sup>3</sup> ННЦ „Харьковский физико-технический институт“,  
61108 Харьков, Украина

<sup>4</sup> Тольяттинский государственный университет, 445667 Тольятти, Россия

(Поступило в Редакцию 5 октября 2009 г. В окончательной редакции 3 декабря 2009 г.)

Проведено исследование водорода с разными энергиями связи и акустической эмиссии при индентировании для нержавеющей стали X18H10T в исходном (гомогенизированном) состоянии и после барокриодеформирования на 18 и 31%. Выявлены корреляции акустических параметров с содержанием водорода в материале.

Водород, накопленный металлом в процессе производства, обработки и эксплуатации стальных изделий, существенно влияет на механические свойства металла. Располагаясь внутри металла в ловушках различной природы (с разной энергией связи водорода в них), водород обладает разной диффузионной подвижностью и может оказывать влияние на прочностные и пластические свойства материала [1]. Поэтому при разработке металлических сооружений и конструкций необходимо учитывать не только изменение концентрации водорода, но и его распределение по энергиям связи.

Известно, что изменение механического состояния металла под влиянием водорода отражается на характере акустической эмиссии (АЭ) [2,3]. Чувствительность метода АЭ такова, что изменения „естественных“ концентраций водорода, которые обычно составляют единицы атомов водорода на сотни тысяч атомов металлической матрицы, влияют на параметры АЭ [4,5].

Важнейшей задачей материаловедения является повышение физико-механических свойств металлов и сплавов. Одним из перспективных методов для решения этой задачи является барокриодеформирование (БКД), при котором пластическое деформирование материала осуществляется в условиях значительных сил всестороннего сжатия при криогенных температурах [6]. БКД позволяет добиться максимального диспергирования структуры, что приводит к улучшению прочностных свойств металла [7,8].

В настоящей работе исследуется влияние БКД на содержание растворенного водорода и параметры АЭ в образцах нержавеющей стали X18H10T в исходном (после гомогенизирующего отжига при 1050°C и последующей закалки в воду) состоянии и после БКД при 77 К на 18 и 31%.

Измерение концентрации водорода и разделение его по энергиям связи проводилось методом высокотемпера-

турной вакуумной экстракции при помощи анализатора водорода АВ-1 [9]. Методика измерения заключалась в последовательном нагреве каждого образца в вакууме в камере анализатора до значений температуры, указанных в таблице, и анализе масс-спектрометрическим способом содержания водорода с записью экстракционных кривых (зависимость потока экстрагируемого из образца водорода от времени). После каждого измерения экстракционная система прогревалась отдельно до следующей температурной точки, а образец в это время охлаждался внутри прибора без доступа воздуха. Затем проводился анализ. За счет такой технологии удалось исключить из результатов измерений фоновые потоки водорода со стенок экстракционной системы, которые возникают при изменении ее температуры.

Полученный по такой методике дискретный термодиффузионный спектр (ТДС) представляет собой зависимость выделившегося водорода от температуры экстракции. Сумма значений дискретного ТДС равна полному содержанию водорода в образце. На основании этого спектра можно оценить распределение значений концентрации водорода по энергиям связи, определить температуру, при которой происходит полная дегазация образца, исследовать и разрабатывать технологии дегазации материалов, оценить степень дегазации в том или ином технологическом процессе и т.д. Так как из сталей наблюдаются только молекулярные потоки водорода, энергия связи определяется как энергия активации диффузии на одну молекулу водорода.

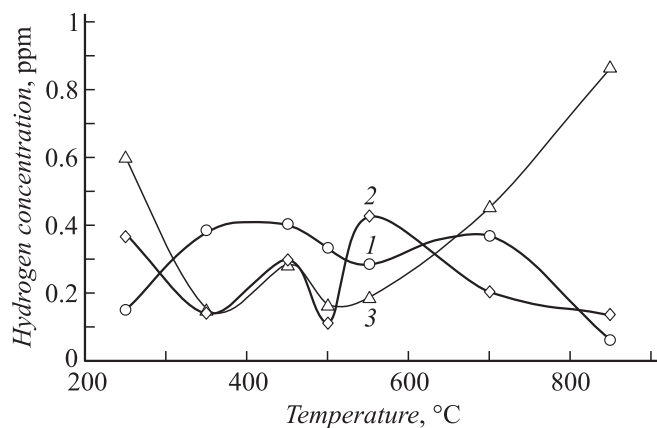
При нагреве образцов сначала выделяется водород, адсорбированный на поверхности исследуемого образца (при нагреве до 250°C). При температуре 350–550°C выделяется диффузно-подвижный водород (с энергией связи менее 0.8 eV), и при температуре выше 550°C выделяется сильно связанный водород (с энергией связи более 1 eV). Из таблицы видно, что увеличение сте-

Количество экстрагированного водорода  $Q$  в исходном состоянии и после БКД

Температура экстракции, °C	Исходное положение	БКД 18%	БКД 31%
	$Q$ , ppm	$Q$ , ppm	$Q$ , ppm
250	0.151	0.369	0.599
350	0.381	0.143	0.151
450	0.399	0.298	0.282
500	0.329	0.116	0.166
550	0.284	0.423	0.185
700	0.365	0.203	0.451
850	0.061	0.135	0.867
Всего адсорбированного на поверхности образца водорода	0.151	0.369	0.599
Всего диффузно-подвижного водорода с энергией связи менее 0.8 eV	1.393	0.980	0.785
Всего связанного водорода с энергией связи более 1 eV	0.426	0.338	1.317
Всего водорода в образце	1.970	1.687	2.701

пени БКД приводит к увеличению содержания адсорбированного на поверхности и уменьшению диффузно-подвижного водорода в образцах. Кроме того, после БКД меняется характер ТДС выделения водорода из образцов.

Если у образца в исходном состоянии кривая выделения примерно равномерна по всем значениям температуры (рис. 1, кривая 1), то после БКД на 18% (рис. 1, кривая 2) имеют место ярко выраженные точки максимального выделения водорода при 450 и 550°C, а после БКД на 31% (рис. 1, кривая 3) — при 450 и 850°C. При этом полная дегазация сильно деформированного образца достигалась при более высокой температуре, чем в случае недеформированного или слабо деформированного образцов (после нагрева выше 900°C). Это означает, что при сильной деформации увеличивается содержание водорода в ловушках с большой энергией связи.

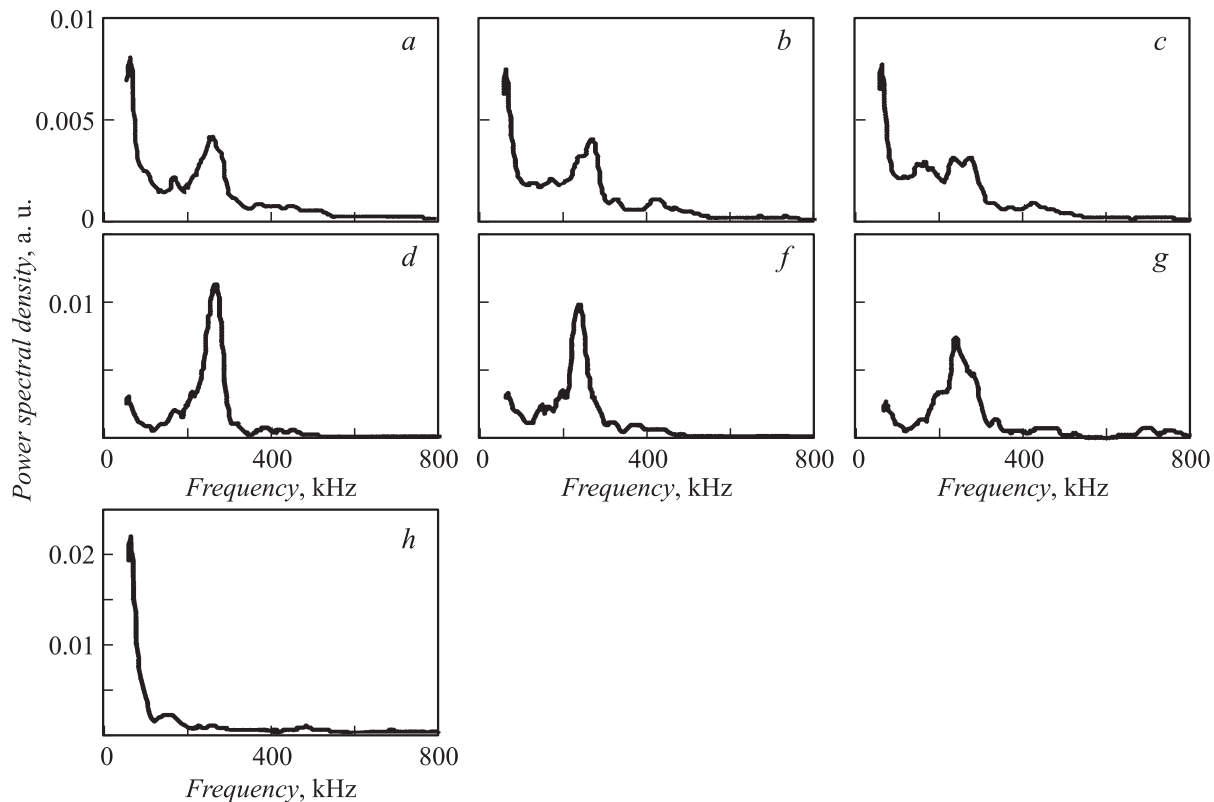


**Рис. 1.** Зависимость количества водорода, выделившегося из образцов стали X18H10T в исходном состоянии (1) и после БКД на 18 (2) и 31% (3) от температуры экстракции (дискретный ТДС).

Структурные и магнитометрические исследования показали, что после гомогенизирующей термообработки образцы имеют достаточно однородную аустенитную структуру с размером зерна  $\sim 50 \mu\text{m}$ . В структуре преобладают хаотично распределенные дислокации со средней плотностью  $N \sim 10^9 \text{ cm}^{-2}$ . Характерной особенностью гомогенизированной стали X18H10T является склонность с иницируемой деформацией превращению исходного  $\gamma$ -аустенита с ГЦК-решеткой в  $\alpha$ -мартенсит с ОЦК-решеткой. Согласно магнитометрическим и рентгеновским исследованиям фазового состава, при деформации БКД на 25–45% концентрация мартенсита достигает более 90%.

Фазовые превращения в процессе деформации протекают по схеме  $\gamma \rightarrow \epsilon \rightarrow \alpha$ , где  $\epsilon$ -мартенсит является промежуточной фазой с ГПУ-решеткой. Так, после деформации на 16% в структуре стали наблюдаются пластины  $\epsilon$ -мартенсита, чередующиеся с кристаллами  $\alpha$ -фазы, а также некоторое количество остаточного аустенита. Из данных микродифракции следует, что в пластинах  $\epsilon$ -фазы присутствует большое количество тонких деформационных дефектов упаковки. При этом  $\alpha$ -мартенсит имеет субзеренную структуру, зачастую вытянутой формы. Размер субзерен колеблется от 0.01 до 0.25  $\mu\text{m}$ . Наблюдается заметная разориентация субзерен внутри зерна, угол которой достигает  $7^\circ$ . Внутри субзерен дислокации распределены относительно неравномерно, и их средняя плотность составляет  $N \approx 5 \cdot 10^9 - 8 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ . Увеличение степени обжатия до 33% приводит к практически полному превращению  $\epsilon$ -фазы в  $\alpha$ -мартенсит. В целом микроструктура образца становится более мелкодисперсной и равноосной. Средняя плотность дислокаций достигает  $\sim 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ .

Особенностью полученного таким образом мартенсита является то, что при нагреве до 300–500°C происходит его старение: выделение на границах ячеек мартенсита образований типа интерметаллидов, которые



**Рис. 2.** Основные типы сигналов для образцов стали X18H10T в исходном состоянии (*a, d, h*) и после БКД на 18 (*b, f, h*) и 31% (*c, g, h*). *a–c* — тип I; *d–g* — тип III; *h* — тип II; БКД приводило к снижению и расширению пиков у сигналов I и III, причем увеличение степени деформирования до 31% часто сопровождалось раздвоением пиков у сигналов I (*c*). Кроме того, БКД несколько смещало пики сигналов III в сторону низких частот. Сигналы II были неизменными для всех образцов. Кроме того, увеличение степени деформации приводило к увеличению однородности сигналов АЭ: увеличению процентного содержания сигналов I (до 85%).

существенным образом эти границы закрепляют, что приводит к повышению предела текучести и прочности. При дальнейшем нагреве выше температуры 600°C полученный при деформировании мартенсит превращается в аустенит.

В силу всего вышесказанного можно предположить, что узкий максимум выделения водорода (при 450°C) образцов после БКД (см. рис. 1) связан с процессами старения мартенсита, а переход  $\alpha \rightarrow \gamma$  при высокой температуре освобождает сильно связанный водород.

Рассмотренные структурные эволюции и связанные с ними перераспределения водорода привели к изменению акустических параметров рассматриваемых образцов.

Иницирование АЭ осуществлялось путем внедрения твердосплавного конического индентора на механической испытательной машине ИМ-4А. Максимальная нагрузка на индентор составляла 1000N.<sup>1</sup> Для регистрации и преобразования АЭ-сигналов в электрические приме-

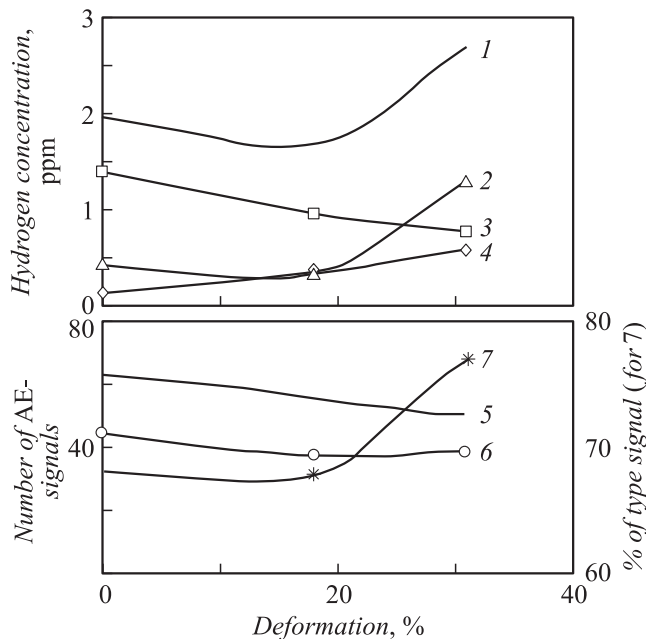
<sup>1</sup> Обычно изменение пластичности металлов исследуют с нагрузками 1–10 N. В рассматриваемом случае необходимое для регистрации АЭ число дислокаций при таких нагрузках не достигается. Поэтому авторы используют макротвердость и рассматривают корреляцию между АЭ и влиянием концентрации водорода на деформационные процессы применительно к макрообъему.

няли датчик АЭ MSAE-L2 и усилитель MSAE-FA010 с общим усилением 87 dB. Все зарегистрированные сигналы АЭ по методике [10] разбивали на группы по форме кривой спектральной плотности и анализировали спектральные портреты (усредненная форма кривой спектральной плотности мощности).

Для всех образцов были зарегистрированы три основных типа сигналов. Наиболее многочисленную группу (65–85% от всех зарегистрированных) составляли низкоэнергетичные сигналы с тремя пиками на кривой спектральной плотности (рис. 2, *a–c*). Назовем их сигналами типа I. Сигналами типа II и III назовем два других вида сигналов: соответственно (в порядке убывания их процентного содержания) низкочастотные сигналы с высокой энергией (рис. 2, *h*) и сигналы с одним явно выраженным пиком (рис. 2, *d–g*), которые составляли 5–10%.

Сопоставим „водородные“ и акустические результаты (рис. 3). Как видно, поведение водорода с разными энергиями связи и количественные характеристики АЭ обнаруживают явные корреляции.

1. При увеличении степени деформации уменьшается содержание диффузно-подвижного водорода (с энергией



**Рис. 3.** Зависимость содержания водорода и параметров АЭ от степени БКД в образцах стали X18N10T: 1 — общее количество водорода; 2 — сильно связанный водород; 3 — диффузно-подвижный водород; 4 — адсорбированный на поверхности водород; 5 — общее количество сигналов АЭ; 6 — количество сигналов типа I; 7 — процент сигналов типа I от общего количества зарегистрированных.

связи менее 0.8 eV) (рис. 3, кривая 3) и увеличивается количество адсорбированного на поверхности (4). Общее число АЭ сигналов (5) при этом уменьшается.

2. При деформации на 31% резко возрастает общее выделение водорода (1) за счет освобождения сильно связанного (с энергией связи более 1.0 eV) (2) и синхронно растет однородность АЭ (7), т.е. доля основных сигналов (тип I). Относительно небольшой рост этой однородности связан с низкой концентрацией водорода (менее 3 ppm).

3. Старение и распад наноструктурных элементов при нагревании сопровождаются эмиссией водорода во внешнюю среду.

Таким образом, содержание водорода как по концентрации, так и по энергии связи определяется структурой стали X18N10T, сформированной после БКД, что, в свою очередь, может оказывать существенное влияние на конечные механические свойства металла. Исследованные образцы не насыщались водородом. Все эффекты обнаружены при низких естественных концентрациях. При этом (как ранее было обнаружено в стали 35Г2 и 20 [4,5]) параметры АЭ коррелируют с содержанием водорода с разными значениями энергии связи, т.е. могут служить индикатором состояния металла.

## Список литературы

- [1] Колачев Б.А. Водородная хрупкость металлов. М.: Металлургия, 1985. 216 с.
- [2] Забильский В.В., Ильина С.Г. // ФММ. 2000. Т. 90. № 6. Р. 105–107.
- [3] Nagi H., Hayashi Y. // J. Soc. Mater. Sci. Jpn. 1988. Vol. 37. N 423. P. 1442–1448.
- [4] Мерсон Д.Л. и др. // Заводская лаборатория. 2008. № 2. С. 57–60.
- [5] Черняева Е.В. и др. // Матер. V Междунар. науч. конф. „Прочность и разрушение материалов и конструкций“. Оренбург, 2008. Т. 1. С. 292–298.
- [6] Хаймович П.А. // Там же. 2008. С. 33–39.
- [7] Khaimovich P.A. // Russian Physics. 2007. Vol. 50. N 11. P. 1079–1083.
- [8] Мац А.В., Хаймович П.А. // Физика и техника высоких давлений. 2009. Т. 19. № 1. С. 69–77.
- [9] Анализатор водорода АВ-1. ТУ-14321–001–27480175–02 ООО „НПК ЭПТ“. Серт. № 23477–02.
- [10] Мерсон Д.Л., Разуваев А.А., Виноградов А.Ю. // Дефектоскопия. 2002. № 7. С. 37–46.