

## **ВЛИЯНИЕ ТЕРМООБРАБОТКИ НА КОНЦЕНТРАЦИЮ ВОДОРОДА И ПАРАМЕТРЫ АКУСТИЧЕСКОЙ ЭМИССИИ В СТАЛИ 20**

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

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

<sup>2)</sup> ООО «НПК Электронные и Пучковые Технологии», Санкт-Петербург

<sup>3)</sup> Санкт-Петербургский государственный политехнический университет, Санкт-Петербург

<sup>4)</sup> Тольяттинский государственный университет, Тольятти

## **INFLUENCE OF HEAT TREATMENT ON HYDROGEN CONCENTRATION AND ACOUSTIC EMISSION PARAMETERS IN STEEL 20**

**Chernyaeva E.V.**<sup>1)</sup>, **Polyanskiy A.M.**<sup>2)</sup>, **Polyanskiy V.A.**<sup>3)</sup>, **Merson D.L.**<sup>4)</sup>, **Yakovlev Y.A.**<sup>3)</sup>

<sup>1)</sup> St. Petersburg State University, St. Petersburg, Russia

<sup>2)</sup> Electron and Beam Technologies Ltd, St. Petersburg, Russia

<sup>3)</sup> St. Petersburg State Technical University, St. Petersburg, Russia

<sup>4)</sup> Togliatti State University, Togliatti, Russia

[lena@smel.math.spbu.ru](mailto:lena@smel.math.spbu.ru)

The concentration of hydrogen with different bonding energy in samples of steel 20 in undeformed condition and in the zone of the maximum deformation versus the tempering temperature has been studied. It is shown that the hydrogen concentration in strained metal essentially exceeds one in initial state. The hydrogen concentration is minimal after quenching and depends on the tempering temperature not monotonically. The height of the acoustic emission peak correlates with the concentration of near-surface hydrogen.

### **Введение**

Водород, накопленный металлами в процессе производства, обработки и эксплуатации изделий из них, существенно влияет на их механические свойства. Водород находится внутри металла в ловушках различной природы (с разной энергией связи водорода в них) и в зависимости от типа ловушки может оказывать различное влияние на прочностные и пластические свойства материала [1]. При деформировании изделия концентрация водорода изменяется, и это может служить индикатором процесса накопления дефектов и разрушения материала.

Известно, что изменение механического состояния металла под влиянием водорода отражается на характере акустической эмиссии (АЭ) [2,3], поэтому представляло большой научный интерес сопоставить результаты измерения концентрации водорода не только с механическими свойствами, но и с параметрами акустической эмиссии.

Измерение малых концентраций растворенного в металле водорода (один атом водорода на сотни тысяч атомов металлической матрицы) при массе исследуемого образца 1–3 г представляет собой научно-техническую проблему, поэтому, как правило, всю информацию о связи концентрации водорода с механическим состоянием металлов получают после предварительного насыщения образцов водородом. Насыщение извне приводит к тому, что естественная картина распределения водорода по ловушкам различной природы нарушается, и установленные опытным путем закономерности не работают при отсутствии такого насыщения.

В НПК «Электронные и пучковые технологии» разработан масс-спектрометрический анализатор водорода АВ-1 [4], позволяющий точно измерять естественные концентрации водорода. Метод высокотемпературной вакуум экстракции, используемый в анализаторе АВ-1, предполагает нагрев образца до температуры, ниже температуры плавления, что является необходимым условием корректности выводов о состоянии кристаллической решетки металла после его изготовления и эксплуатации.

## Материалы и методы исследования

В качестве объектов исследования были выбраны образцы листовой стали 20 (с размерами рабочей части 30×10×2 мм) в исходном состоянии. Образцы закаляли от 980 °С в воду. Часть образцов подвергалась потом отпуску в течение 1 часа при температурах: 200, 250, 300, 350 и 400 °С.

Все образцы были подвергнуты одноосному растяжению со скоростью деформирования  $1,33 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$  до разрушения с записью сигналов АЭ. Далее из области разрушения (шейка) и из недеформированной области (лопатка) были вырезаны образцы массой 0,5–1,5 г для определения концентрации водорода в них. Каждый образец нагревали в вакууме в камере анализатора АВ-1 последовательно до 530, 750 и 850 °С, и в каждой из этих трех температурных точек масс-спектрометрическим способом проводили анализ содержания водорода с записью экстракционных кривых (рис.1), на основании анализа которых было выполнено разделение растворенного водорода на поверхностный, диффузно-подвижный и сильно-связанный.

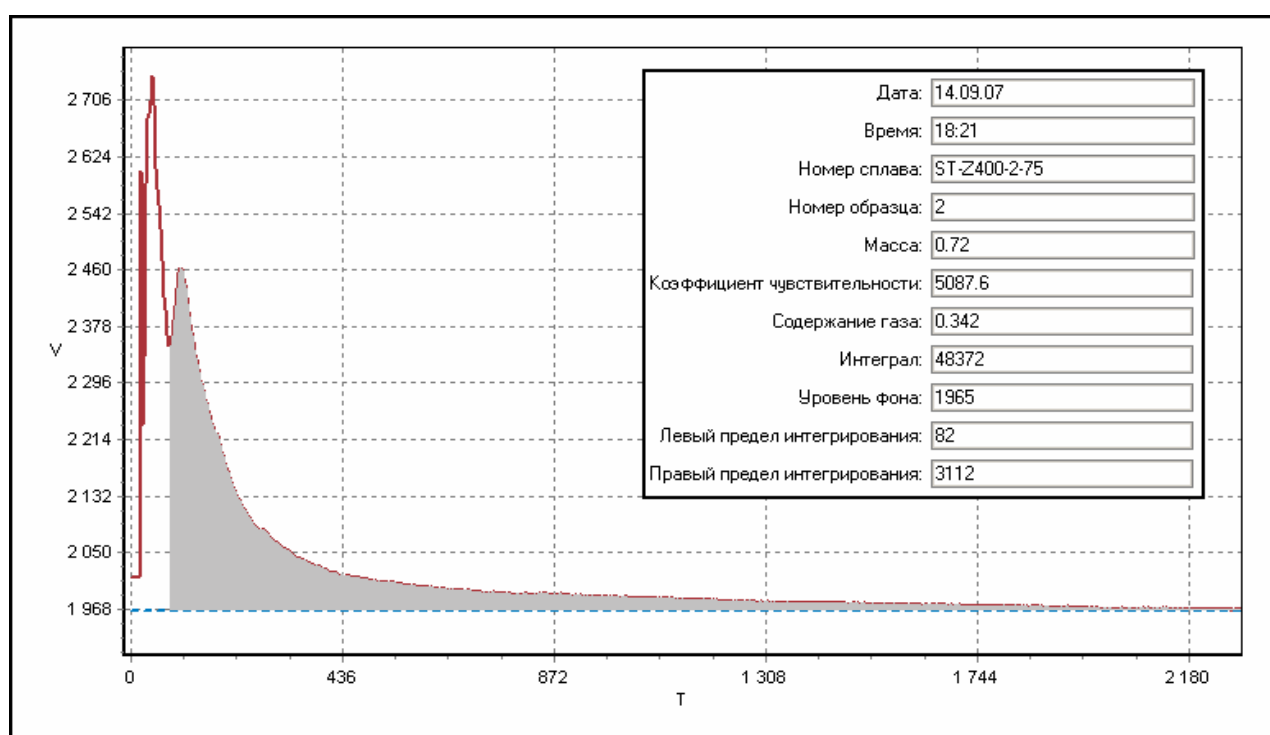


Рисунок 1 – пример экстракционной кривой. По осям отложено время  $T$  [сек] и поток водорода  $V$  [ $2,54 \cdot 10^{-9} \text{ м}^3 \cdot \text{Па} / \text{с}$ ], серым заштрихована площадь, соответствующая содержанию растворенного водорода

При одноосном растяжении образцов параллельно проводили запись параметров нагружения и быструю оцифровку сигналов АЭ с частотой дискретизации 5 МГц. В экспериментах были использованы усилитель MSAE-FA010 и датчик MSAE-400 с общим усилением 87 дБ и достаточно равномерной амплитудно-частотной характеристикой в области частот до 500 кГц. Для каждого зарегистрированного сигнала АЭ осуществляли дискретное преобразование Фурье (по алгоритму БПФ Кули–Тьюки) и вычисляли спектр мощности, сглаживаемый скользящим окном.

По специальной методике цифрового распознавания спектральных образов [5] все сигналы были рассортированы на группы, исходя из принципа подобия формы кривых спектральной плотности. При этом предполагалось, что природа происхождения сигналов АЭ в разных группах различна, но внутри группы едина. По окончании обработки были созданы спектральные образы каждой группы. Спектральный состав сигналов АЭ, полученных при

растяжении всех исследованных образцов, был качественно одинаков. Спектральные образы основных типов зарегистрированных сигналов приведены на рис.2.

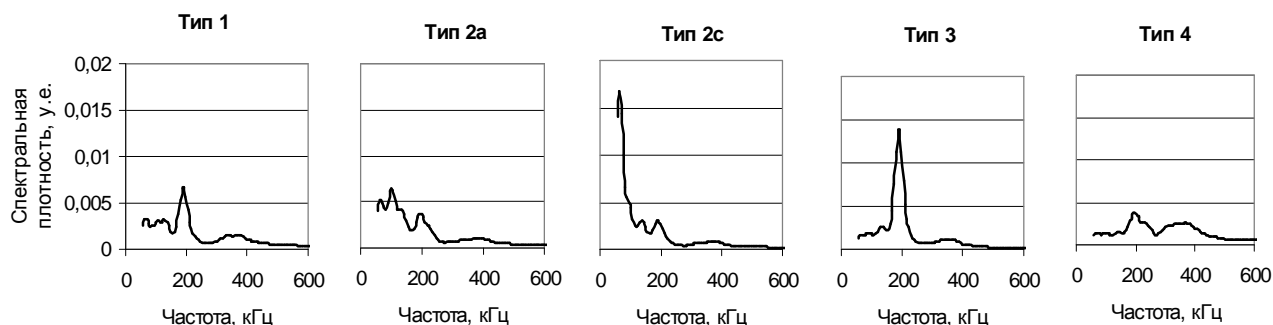


Рисунок 2 – Основные типы сигналов в стали 20

### Результаты исследования и их обсуждение

В данной работе для разделения водорода, диффундирующего из ловушек различной природы, был применен метод изотермической диффузии. Для каждого исследуемого образца последовательно устанавливалось несколько температур экстракции (до 530, 750 и 850 °С). При каждой температуре экстракции согласно ГОСТ [7] сначала экстрагировался адсорбированный на поверхности образца водород (поверхностный), затем растворенный из ловушек с соответствующей этой температуре энергии связи. Растворенный водород, экстрагируемый при 530 °С, считается диффузно-подвижным (с низкой энергией связи). Водород, экстрагируемый при более высоких температурах, считается сильно связанным, так как он находится в ловушках с более высокими энергиями связи.

В табл.1 и 2 приведены содержания поверхностного и растворенного водорода в образцах стали 20 (в исходном состоянии и после термообработки) в области разрыва (зона А) и в недеформированной области (зона С). Схема вырезки образцов показана на рис. 3.

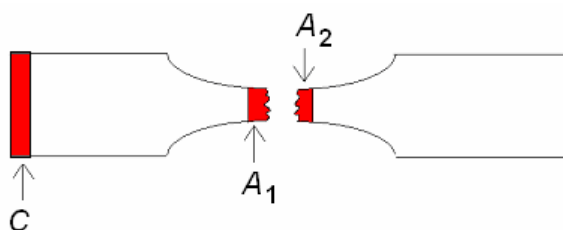


Рисунок 3 – схема вырезки образцов для исследования содержания водорода в стали 20

Таблица 1 – Содержание [н.см<sup>3</sup>/100г] поверхностного ( $Q_n$ ) и растворенного ( $Q_p$ ) водорода в образцах стали 20 при трех температурах экстракции  $T_э$  [°С]. Зоны А и С

$T_э$	исходный, зона С		исходный, зона А <sub>1</sub>		исходный, зона А <sub>2</sub>		закаленный, зона А <sub>1</sub>		закаленный, зона А <sub>2</sub>	
	$Q_n$	$Q_p$	$Q_n$	$Q_p$	$Q_n$	$Q_p$	$Q_n$	$Q_p$	$Q_n$	$Q_p$
530	0,18	0,173	0,68	0,352	0,893	0	0,174	0,141	0,087	0,141
750	0,042	0,579	0,05	0,518	0,49	0,222	0,077	0,137	0,092	0,19
850	0,042	0,132	0	0,142	0	0,25	0	0,1	0	0,104

Таблица 2 – Содержание [н.см<sup>3</sup>/100г] поверхностного ( $Q_n$ ) и растворенного ( $Q_p$ ) водорода в образцах стали 20 при трех температурах экстракции  $T_э$  [°C]. Зона  $A_1$ .

$T_э$	исх. состояние		после закалки		после отпуска 200°С		после отпуска 250°С		после отпуска 300°С		после отпуска 400°С	
	$Q_n$	$Q_p$	$Q_n$	$Q_p$	$Q_n$	$Q_p$	$Q_n$	$Q_p$	$Q_n$	$Q_p$	$Q_n$	$Q_p$
530	0,18	0,173	0,174	0,141	0,074	1,318	0,396	0,773	0,234	0,3	0,29	1,309
750	0,042	0,579	0,077	0,137	0,048	0,996	0,058	0,34	0,063	0,412	0,284	0,622
850	0,042	0,132	0	0,1	0,065	0,634	0,031	0,334	0	0,474	0,086	1,474

Из приведенных данных видно, что содержание водорода (особенно поверхностного) в недеформированной области существенно ниже, чем в зоне разрушения (рис.4). Причем поверхностный и диффузно-подвижный водород в области разрыва (по разные стороны от места разрыва) в исходном материале распределены весьма неравномерно (табл.1). Это может быть связано со случайным характером распределения дефектов материала (которые могут являться ловушками для водорода) в области разрушения. Закалка резко снижает количество водорода в материале, а последующий отпуск – увеличивает его (рис.5).

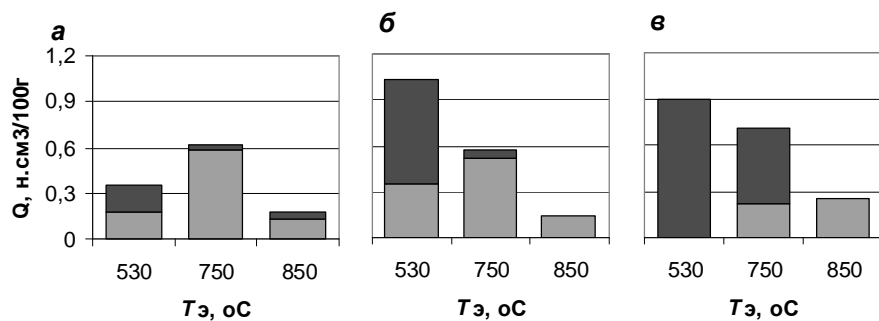


Рисунок 4 – Содержание поверхностного (темная часть) и растворенного (светлая часть) водорода в исходных образцах стали 20 в недеформированной области (а) и в зоне разрушения по обе стороны от места разрыва (б, в) при различных температурах экстракции

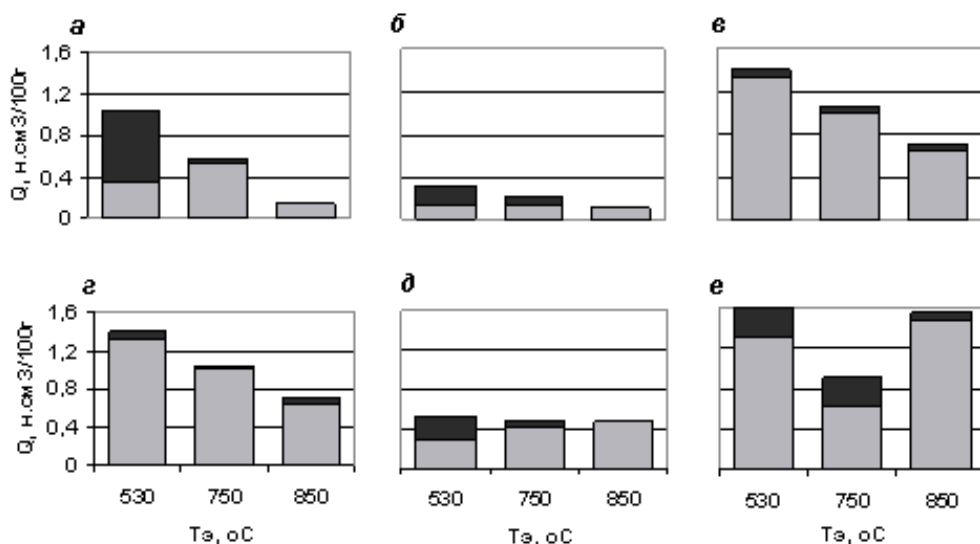


Рисунок 5 – Содержание поверхностного (темная часть) и растворенного (светлая часть) водорода в исходных (а), закаленных (б) и отпущенных при 200 (в), 250 (г), 300 (д) и 400 оС (е) образцах стали 20 зоне разрушения при различных температурах экстракции

Поведение АЭ при одноосном растяжении образцов стали 20 после закалки и отпуска было типичным для среднеуглеродистых сталей (рис.6) с пиком в области предела текучести.

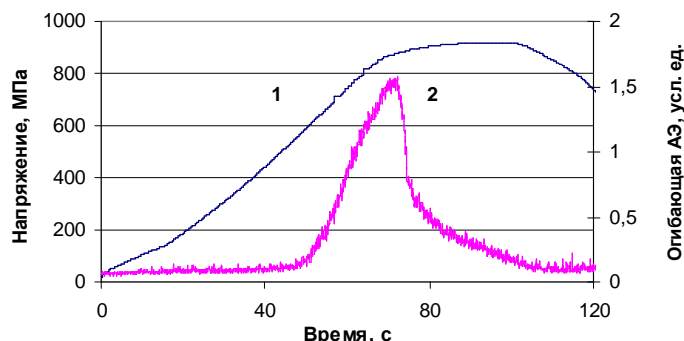


Рисунок 6 – Кривая растяжения (1) образцов из стали 20 (после закалки от 980 °С и отпуска 300 °С) и огибающая АЭ (2)

Механические и акустические характеристики образцов стали 20 при одноосном растяжении приведены в табл. 3 и на рис.7.

Обращает на себя внимание, что в области температур отпуска 200–250 °С, где наблюдается пониженная пластичность материала (кривая 5), содержание растворенного водорода максимально (кривые 1–3). А в области пониженной твердости содержание растворенного водорода также резко уменьшается. Наиболее интенсивная АЭ (кривая 9) наблюдается в области повышенного содержания поверхностного водорода (кривая 4), что может свидетельствовать о том, что в генерации АЭ состояние поверхностного слоя играет наиболее важную роль.

Таблица 3 – Механические и акустические характеристики образцов стали 20 при одноосном растяжении

$T_{отп}, ^\circ\text{C}$	$\sigma_B, \text{МПа}$	$\sigma_{0,2}, \text{МПа}$	$\delta, \%$	HRC	$Y_{max}, \text{ усл. ед.}$	$N$
закалка	1290	1430	6,4	40,1	0,45	6877
200	1020	1220	4,5	40,3	0,75	5522
250	1020	1160	4,6	34,9	1,07	4768
300	1000	1090	6	32,9	0,84	5212
350	1000	1070	6,8	28,9	0,87	5237
400	920	980	6,9	32,9	0,76	4333

$T_{отп}$  – температура отпуска;  $\sigma_B$  – временное сопротивление;  $\sigma_{0,2}$  – условный предел текучести;  $\delta$  – относительное удлинение; HRC – твердость;  $Y_{max}$  – высота пика огибающей АЭ;  $N$  – общее количество зарегистрированных сигналов АЭ.

В закаленном образце, где содержание водорода минимально, сигналы АЭ наиболее однородны (кр. 11), а в образцах после отпуска 300–400 °С, где также понижено содержание растворенного водорода (но не поверхностного) спектральный состав АЭ более разнообразен (рис. 7д). Природа сигналов разного типа однозначно не установлена. Предположительно, сигналы типов 1 и 4 связаны с дислокационными источниками, типы 2а и 2с – с микро-растрескиванием и ростом и распространением трещин (самые энергетичные и низкочастотные сигналы типа 2с – с возникновением магистральных трещин), тип 3 – с разрушением неметаллических включений (сульфидов и силикатов) [6]. Возможно, изучение содержания водорода в материале даст дополнительную информацию для решения данного вопроса.

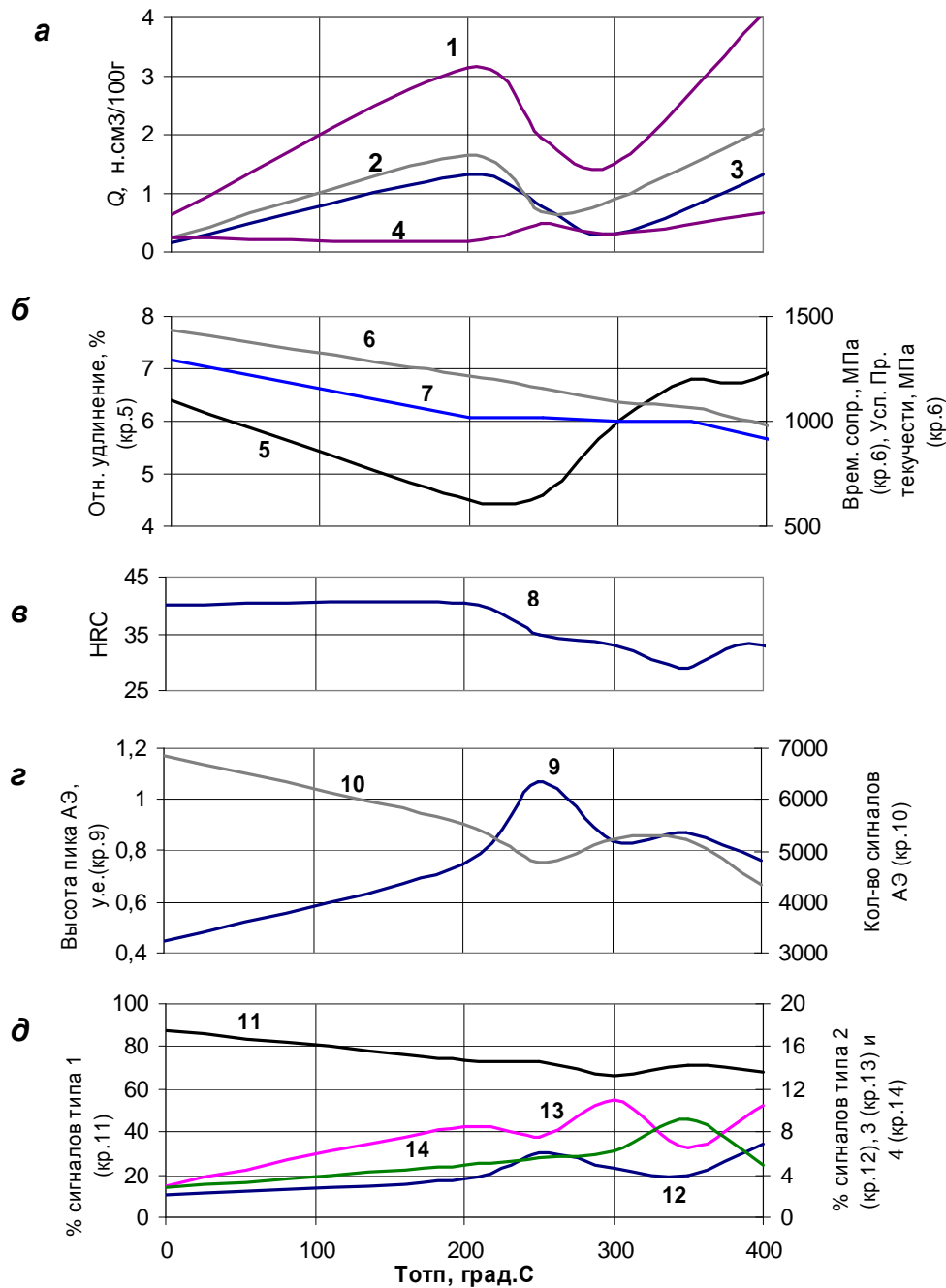


Рисунок 7 – Зависимости от температуры отпуска содержания водорода (а), механических (б, в) и акустических (г, д) характеристик для образцов стали 20, закаленных от 980 °С в воду. 1 – общее содержание водорода в образе; 2 – содержание сильно связанного водорода; 3 – содержание диффузно-подвижного водорода; 4 – общее содержание поверхностного водорода; 5 – относительное остаточное удлинение; 6 – временное сопротивление; 7 – предел текучести; 8 – твердость; 9 – высота пика огибающей АЭ; 10 – количество сигналов АЭ; 11–14 – количество (в %) сигналов типов 1 (11), 2а (12), 3 (13) и 4 (14).

### Выводы

Анализ содержания поверхностного, сильно связанного и диффузно-подвижного водорода в образцах стали 20 после закалки от 980 °С в воду в зависимости от температуры отпуска (в интервале 200–400 °С позволило выявить следующие закономерности.

- Содержание водорода в пластически деформированных образцах значительно больше, чем в недеформированных.
- Закалка резко уменьшает количество водорода в материале, а последующий отпуск увеличивает его.
- Наименее пластичному состоянию материала соответствуют наибольшие значения содержания растворенного водорода.
- Высота пика АЭ коррелирует с содержанием поверхностного водорода.

Наиболее вероятно, что диффузно-подвижный водород концентрируется в ловушках по границам зерен, тем самым, ослабляя их, и является одной из причин снижения резерва пластичности. Аналогичные результаты для чистого алюминия были получены в [2].

Таким образом, на основе исследования тонкой структуры связей водорода в металле показано, что при одноосном растяжении деструкционные процессы сопровождаются увеличением содержания поверхностного и слабо связанного водорода. Само накопление может быть объяснено процессами переноса водорода при образовании новых микродефектов структуры в зоне разрушения. По-видимому, в поле напряжений водород связывается со свободными поверхностями, снижая сопротивляемость материала разрушению за счет уменьшения свободной энергии и закрепления дефектов. После разрыва растягивающие напряжения исчезают, и водород выдавливается в слабо связанное состояние.

Если наши гипотезы верны, то предотвращение диффузии водорода внутрь материала должно существенно повышать его усталостную прочность и предельные деформации. Такого эффекта можно добиться за счет уменьшения газовой проницаемости поверхности материала, например, путем увеличения поверхностного натяжения или нанесением специальных покрытий. Отсутствие притока водорода извне увеличит ресурс работы детали.

Следовательно, результаты измерений распределения содержания водорода по энергиям связи можно использовать не только для анализа причин разрушения и контроля качества материалов, но и для разработки новых материалов с повышенными механическими характеристиками, а установленные корреляции этих результатов с данными акустической эмиссии могут служить основой для прогнозирования изменения механических свойств материала

#### Список использованных источников

1. A.M. Polyanskiy, V.A. Polyanskiy, D.B. Popov-Diumin, Determination of Hydrogen Binding Energy in Various Materials by Means of Absolute Measurements of its Concentration in Solid Probe // *Hydrogen Materials Science and Chemistry of Carbon Nanomaterials* /By Ed. T. Nejat Veziroglu, S.Yu. Zaginaichenko, D.V. Schur, B. Baranowski, V.V. Skorokhod, A.P. Shpak, A. Kale Springer science + Business media B.V. - 2006.- P.641-652.
2. Забильский В.В., Ильина С.Г. Влияние водорода на акустическую эмиссию и характеристики трещиностойкости высоковязкой стали // *ФММ*. - 2000. - 90, №6. - с. 105-107.
3. Nagi H., Hayashi Y. Formation of microcracks and acoustic emission in carbon steels by cathodic hydrogen charging // *J. Soc. Mater. Sci. Jpn.* - 1988. - Vol. 37, № 423. - P. 1442-1448.
4. Анализатор Водорода АВ-1. ТУ-14321-001-27480175-02 ООО «НПК Электронные и Пучковые Технологии». Сертификат. № 23477-02.
5. Мерсон Д. Л., Разуваев А. А., Виноградов А. Ю. Применение методики анализа спектральных образов сигналов акустической эмиссии для исследования повреждаемости покрытий TiN на стальной подложке // *Дефектоскопия*. 2002. №7. С. 37-46.
6. Е.В. Черняева, Д.Л. Мерсон. Источники акустической эмиссии в стали 20 //Тез. докл. XIX Уральской школы металловедов-термистов «Актуальные проблемы физического металловедения сталей и сплавов» (4-8 февраля 2008 г, Екатеринбург) – Екатеринбург, 2008.
7. ГОСТ 21132.1-98 АЛЮМИНИЙ И СПЛАВЫ АЛЮМИНИЕВЫЕ. Методы определения водорода в твердом металле вакуум-нагревом.