

Министерство образования и науки Российской Федерации
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«ТОЛЬЯТТИНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

Институт машиностроения
Кафедра Нанотехнологии, материаловедение и механика

МАГИСТЕРСКАЯ ДИССЕРТАЦИЯ
Наводороживание и водородное охрупчивание
наноструктурированной стали 09Г2С

Направление подготовки 150100.68

Материаловедение и технологии материалов

Магистерская программа - Материаловедение и технологии наноматериалов
и покрытий

Студент _____ Мягких П.Н.
(подпись, дата)

Научный руководитель д.т.н., профессор _____ Клевцов Г.В.
(ученая степень, звание) (подпись, дата)

Руководитель программы д.т.н., профессор _____ Клевцов Г.В.
(ученая степень, звание) (подпись, дата)

Заведующий кафедрой к.ф.-м.н., доцент _____ Прасолов С.Г.
(ученая степень, звание) (подпись, дата)

Тольятти 2016

Аннотация

Пояснительная записка содержит: 79 страниц, в том числе 33 рисунка, 7 таблиц, 91 источник.

Во введении приведены цели и задачи работы, обоснована актуальность темы диссертации, сформулирована научная новизна.

Первый раздел посвящен аналитическому обзору литературных источников по теме диссертации. В частности, рассмотрены вопросы возникновения водородной хрупкости и основные теории механизма ее воздействия на материал, методы получения с помощью интенсивной пластической деформации и свойства наноструктурированных материалов, а также исследования, посвященные свойствам ультрамелкозернистой стали 09Г2С.

Во втором разделе обоснован выбор материала и приведена методика исследования. Подробно описаны методы подготовки образцов для исследования и проведенные эксперименты.

В третьем разделе приведено обсуждение результатов экспериментов. Приводятся обработанные при помощи специального программного обеспечения данные, показывающие зависимости и особенности, выявленные в ходе экспериментов. По представленным данным формируются выводы по механическим и технологическим свойствам исследуемого материала.

Далее следует заключение, в котором сформулированы основные выводы по работе.

Содержание

Введение.....	4
1 Аналитический обзор.....	7
1.1 Явление водородной хрупкости	7
1.1.1 Процесс наводороживания	7
1.1.2 Поведение водорода в материале	9
1.1.3 Водородная хрупкость металлов и сплавов	13
1.2 Наноструктурированные материалы.....	29
1.2.1 Получение наноструктурных материалов методом ИПД.....	33
1.2.2 Структура и свойства наноструктурированных сталей	43
2 Материал и методика исследования.....	49
2.1 Исследуемый материал и образцы	49
2.2 Методики исследования	51
2.2.1 Методика наводороживания образцов.....	51
2.2.2 Методика проведения газового анализа	52
2.2.3 Методика проведения макроанализа поверхности.....	Ошибка!
Закладка не определена.	
2.2.4 Механические испытания образцов	54
2.2.5 Макро- и микроанализ изломов.....	55
3 Результаты исследования	56
3.1 Результаты газового анализа и макроанализа поверхности	56
3.2 Результаты механических испытаний.....	59
3.3 Макро- и микрофрактографический анализ изломов.....	63
Заключение	65
Список использованной литературы.....	66
Приложение А	75
Приложение Б	76
Приложение В.....	79

Введение

В мировой практике хорошо известно явление водородной хрупкости (ВХ). В настоящее время под этим термином понимают все многообразие форм негативного влияния водорода на эксплуатационные характеристики металлов и сплавов. Даже относительно небольшая концентрация водорода (менее 1 ppm) [1], для некоторых сплавов может стать причиной негативного изменения их механических, физических и химических свойств. В сталях ВХ, в основном, проявляется в сильном снижении длительной прочности, пластичности, ударной вязкости, выносливости. Как следствие происходит уменьшение надежности стальных конструкций и деталей, что часто приводит к их преждевременному выходу из строя. Но основная опасность ВХ заключается в том, что разрушение, вызванное водородом, как правило, происходит внезапно, ежегодно приводя к многочисленным техногенным катастрофам и авариям. Спектр отраслей промышленности, в которых существует проблема ВХ, необычайно широк. В решении проблемы ВХ серьезнейшим образом заинтересованы металлургическая, машиностроительная, авиационная, судостроительная, химическая, нефтедобывающая, газодобывающая, нефтегазоперерабатывающая, угольная и многие другие отрасли промышленности, а также многочисленные предприятия тепло- и атомноэнергетического профиля, производства металлоизделий широкого народного потребления, инструмента, контрольно-измерительных приборов, сельскохозяйственных машин и т.д.

В условиях, сопряженных с риском наводороживания часто работают магистральные трубопроводы. Как правило, подобные объекты изготавливаются из малоуглеродистых и низколегированных сталей, которые при невысоких концентрациях водорода, практически не подвержены ВХ [2, 4]. В то же время, в некоторых работах была сделана попытка улучшить свойства сталей данного класса, создав в них ультрамелкозернистую (УМЗ) структуру

[6–8]. Так, например, после ИПД было зафиксировано существенное повышение прочностных свойств трубной стали 09Г2С, а также ее ударной вязкости при отрицательных температурах, в сравнении с крупнозернистой (КЗ) структурой [6]. Тем не менее, стойкость данной УМЗ стали к ВХ не исследовалась, хотя риск наводороживания, учитывая условия ее эксплуатации, может быть достаточно высок. Таким образом, необходимость исследования воздействия водорода на УМЗ сталь 09Г2С показывает **актуальность** работы.

Цель работы

Установление закономерности наводороживания и влияния водорода на прочность и механизм разрушения стали 09Г2С с УМЗ структурой.

Задачи данной работы:

- Исследовать микроструктуру стали в исходном крупнозернистом (КЗ) состоянии и после РКУП-конформ (РКУП-К).
- Подготовить образцы для исследования.
- Изучить особенности насыщения водородом стали 09Г2С с УМЗ и КЗ структурой
- Провести макроанализ поверхности образцов
- Исследовать закономерности изменения механических характеристик стали 09Г2С с УМЗ и КЗ структурой в условиях наводороживания
- Изучить воздействие водорода на механизм разрушения стали 09Г2С с УМЗ и КЗ структурой

Объектом исследования является малоуглеродистая низколегированная сталь 09Г2С с КЗ структурой и с УМЗ структурой, полученной методом равноканального углового прессования «конформ» (РКУП-К).

Предметом исследования в данной работе являются механические свойства наводороженной УМЗ стали 09Г2С.

Научная новизна:

1. Установлено, что придание стали 09Г2С УМЗ структуры повышает на ее склонность к наводороживанию.
2. Показано, что наводороживание значительно снижает механические характеристики (прочность и особенно пластичность) УМЗ стали 09Г2С.
3. Показано, что механизм разрушения УМЗ стали под влиянием водорода изменяется с вязкого на хрупкий.

Теоретическая значимость: На примере стали 09Г2С экспериментально показана зависимость характеристик малоуглеродистой низколегированной УМЗ стали от концентрации в ней водорода; показано различие этой зависимости для КЗ и УМЗ малоуглеродистых низколегированных сталей одинаковой марки.

Практическая значимость: На основании изучения комплекса свойств УМЗ и КЗ стали 09Г2С, включающий склонность к наводороживанию, изменение механических свойств и механизма разрушения в присутствии водорода в металле, сделан вывод, что возможность использования стали 09Г2С с УМЗ структурой в условиях, где существует риск даже незначительного насыщения водородом, должна предварительно тщательно изучаться в каждом конкретном случае.

1 Аналитический обзор.

Водородное охрупчивание сталей и наноструктурирование металлических материалов

1.1 Явление водородной хрупкости

1.1.1 Процесс наводороживания

Вредное воздействие водорода на сплавы железа (в частности – на сталь) впервые было отмечено в начале 1870-х гг. С тех пор было приложено немало усилий, чтобы охарактеризовать и понять явление водородной хрупкости (ВХ). Интенсивное развитие науки и техники в последние 50 лет дало возможность исследовать данное явление более тщательно. Хорошей способностью к внедрению извне обладает только атомарный водород, молекулярный практически не может внедриться в железо [1].

Внедрение водорода в материал проявляется в 3 стадии:

1. *Адсорбция.* Заключается в скоплении атомов водорода на поверхности материала. Различают физическую (низкотемпературную) и химическую (высокотемпературную) адсорбцию. При физической адсорбции на атомы водорода действуют силы Ван-дер-Ваальса, при химической – силы химического взаимодействия [3].

2. *Абсорбция* – растворение адсорбированных атомов водорода в материале. Абсорбция может происходить как с выделением, так и с поглощением тепла – это зависит исключительно от природы исследуемого материала [3].

3. *Диффузия.* Водород в силу маленького атомного радиуса диффундирует гораздо легче, чем, например, углерод и азот. Коэффициент диффузии водорода для чистого железа $1,5 \cdot 10^{-5}$ см²/с, для ферритной стали 10^{-6} см²/с, а для стали аустенитного класса $2,3 \cdot 10^{-8}$ см²/с. На подвижность водорода вли-

яют многие факторы: например, в холоднодеформированной стали водород перемещается намного быстрее, чем в горячекатаной или отожженной, так как ее плотность меньше. Такие элементы, как углерод, азот и кислород (т.е. элементы внедрения) снижают подвижность водорода в металле. Снижают диффузионную подвижность водорода, также хром и никель [3].

Таким образом, процесс наводороживания состоит из конденсации молекулярного водорода на поверхности и его диссоциации на атомы (для случая, когда насыщение происходит из газовой фазы), перехода атомов через поверхность и диффузии их вглубь материала. При этом скорость проникновения водорода в металл определяется самым медленным из первых трех этапов. При этом самым медленным может быть любой из них, в зависимости от условий процесса.

Водород, как правило, внедряется в материал при:

1) Электрохимических процессах; (электрохимическая коррозия, травление, нанесение гальванических покрытий), когда водород ионизируется в электролите и поглощается материалом, переходя в состояние квазиона – протона экранированного электронами металла [4]. Важно отметить, что данный процесс может происходить при комнатной температуре. В результате электрохимической коррозии и катодной обработки в металле могут возникать внутренние расслоения, а также пузыри и трещины, выходящие на поверхность [2].

2) Контакте металла с водородосодержащей газовой средой при повышенных температурах и давлениях в результате термической диссоциации водорода. При данном процессе водород также может вступать в химические реакции со структурными составляющими технических металлов и сплавов, например, с карбидами.

3) Взаимодействии с химически активными водородосодержащими веществами (например, сероводородом). В этом случае происходят химические реакции металлов с соединениями водорода, при которых образуется

водород, поглощаемый материалом. Данное явление широко распространено на химическом и нефтегазовом производстве.

1.1.2 Поведение водорода в материале

В зависимости от природы материала внутри него может преобладать одно из нескольких состояний водорода (рисунок 1.1, а):

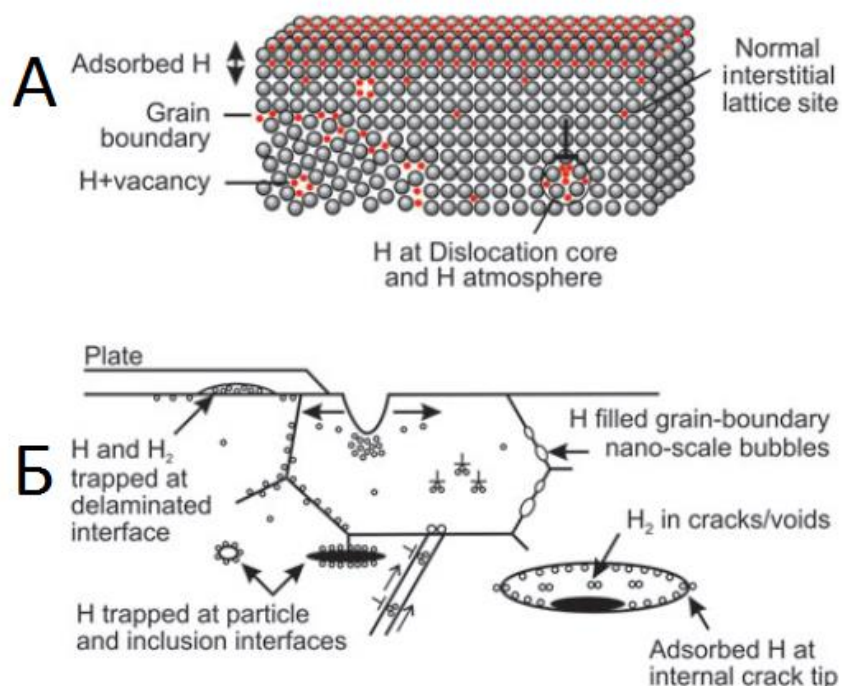


Рисунок 1.1 – Возможные положения атомов водорода в стали (а), схематическое изображение «ловушек» в микроскопическом масштабе (б) [1]

1. водород, растворенный в металле;
2. водород, сегрегированный на дефектах кристаллического строения;
3. водород, адсорбированный на поверхности микронесплошностей и частицах вторых фаз;
4. молекулярный водород в микропорах;
5. водород в составе гидридов;

Эти состояния не независимы: между водородом, находящимся в различных состояниях, существует динамическое равновесие.

Растворяясь в металле, атомы водорода ионизируются с образованием в предельных случаях или положительно заряженного иона-протона H^+ или отрицательно заряженного иона H^- [4]. Атом водорода ионизируется до протона, если ионизационный потенциал атомов металла превышает ~ 7 эВ, например, как в случае железа. Свободный протон в коллективе огромного числа электронов частично экранизируется, в результате чего образуется своеобразная электронная оболочка. Эта оболочка представляет собой некоторое сгущение внешних электронов (электронного газа), называемое квази-ионом водорода, которое увлекается протоном при его движении в металле [3,4]. При комнатной температуре растворимость водорода в кристаллической решетке железа ничтожно мала, водород преимущественно концентрируется в областях металла, где атомы водорода обладают пониженной свободной энергией по сравнению с нормальными его позициями в решетке – ловушках [4]. Ловушки водорода в металлах классифицируют по различным признакам:

- Необратимая ловушка (если ее глубина, т.е. энергия связи велика, более 0,7 эВ). Водород в них диффузионно неподвижен, но может переходить в химически связанное состояние. К таким ловушкам относятся некогерентные межфазные границы, например, границы выделений карбидов.

- Обратимая (если глубина ловушки невелика, менее 0,5 эВ). Водород способен выйти из ловушки под влиянием внешних факторов.

- Промежуточные: ловушки с энергией связи 0,5-0,7. Водород в них может переходить в химически связанное состояние, обладают промежуточными свойствами.

- Коллекторы [3,4]: ловушки, содержащие молекулярный водород (поры, микротрещины).

По геометрическому признаку все ловушки можно разделить на точечные (нульмерные), линейные (одномерные), двухмерные и объемные (трехмерные). В таблице 1.1 приведена классификация основных видов ловушек для сталей и железа с указанием энергии связи атомов водорода с ловушкой (обратимые/необратимые), класса (геометрической характеристики) и линейного размера [4].

Таблица 1.1 – Классификация ловушек водорода в металле [4]

Класс	Природа (вид)	Линейный размер	Пример	Энергия связи Нв, эВ
Точечные	Вакансия	-	-	0,4-0,6 эВ
	Атомы замещения	Несколько межатомных расстояний	Ni, Mn, Cr	0,08-0,1
	Атомы внедрения	То же	C	0,03
			N	>0,13
Линейные	Ядро дислокации	0,06 нм	Ядро смешанной дислокации	0,61
	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
Двух-мерные	Межзеренные границы	3 нм	Средняя граница	0,27
			Высокоугл. граница	0,55-0,61
	Межфазные границы	Диаметр частицы	TiC (некогерент.)	0,8-0,98

Продолжение таблицы 1.1

	Когерентные границы	Диаметр частицы	Интерметаллиды	0,4
	Двойниковые границы	Несколько межат. расст.	Выделения на границах	-
	Внутренние свободные поверхности	Адсорбированный слой	Поверхность	-
Класс	Природа (вид)	Линейный размер	Пример	Энергия связи Нв, эВ
Объемные	Области объемного растяжения	Размер областей	Металл у вершины микротрещины	0,26-0,43
	Атомы замещения	Несколько межатомных расстояний	Мартенситный кристалл	0,08-0,1
	Скопление дислокаций Частицы, растворяющие водород	Размер скоплений Размер частицы	Скопление	0,373
			-	Теплота растворения водорода частицей
	Объем пор и микронесплошностей	Размер пор или несплошностей	Объем пор, несплошностей	-

1.1.3 Водородная хрупкость металлов и сплавов

Специфические особенности проявления водородной хрупкости в материалах связаны с различиями во взаимодействии водорода с ними, а также и с природой фаз образующихся при этом фаз. Термин "водородная хрупкость" можно считать условным, поскольку имеют место быть случаи, когда водород не приводит к чисто хрупкому разрушению. Снижение пластичности при водородной хрупкости может колебаться в довольно широком интервале: от нескольких процентов до почти полной потери пластичности. Под термином "водородная хрупкость" в настоящее время подразумевается вся совокупность отрицательных явлений, обусловленных высоким содержанием водорода в металле [4].

Для малопрочных высокопластичных материалов влияние водорода на механические свойства осуществляется в результате облегчения обычного для данного материала "ямочного" вязкого разрушения. Для прочных, близких по характеристикам к переходу от вязкого состояния к хрупкому влияние водорода состоит в изменении характера разрушения под действием водорода от "нормального" вязкого разрушения, включающего зарождение и рост пор, до малопластичного внутри- и межкристаллитного скола [3,4]. Также, говоря о пластичности стоит отметить, что водород часто приводит к уменьшению макроскопической пластичности без существенного изменения микроскопических способов разрушения, без введения в действие какого-нибудь механизма хрупкого разрушения. В предельном случае микроскопическим механизмом останется такой высокопластичный процесс, как зарождение, развитие и коалесценция микропор, а макроскопическая пластичность становится равной почти нулю. Возможен и кардинально противоположный случай, когда при введении водорода, металл в макромасштабе остается пластичным, а микроразрушение происходит путем скола, что связано с формированием гидридов под действием растягивающих напряжений [4].

Под влиянием водорода облегчается реализация следующих микромеханизмов разрушения [2,4]:

- квазискол;
- скол;
- коалесценция микропор;
- вязкий отрыв;
- межзеренное разрушение.
- межфазное разъединение.

Природа водородной хрупкости металлов определяется следующими факторами [4]:

1. содержанием водорода
2. характером взаимодействия металлов и сплавов с водородом
3. состоянием водорода в металле
4. величиной действующих напряжений (внешних или внутренних)
5. схемой напряженного состояния

Действующий механизм водородной хрупкости может изменяться при изменении перечисленных выше факторов даже для одного металла. Нельзя исключить и возможность одновременного воздействия нескольких механизмов сразу. Водород способен влиять на зарождение трещин, а также на их распространение или на обе эти стадии разрушения.

Некоторыми исследователями [4] было предложено при анализе водородной хрупкости различать первичные и вторичные факторы. К первичным относят источники водорода, процессы транспортировки атомов водорода от источника к некоторой области (в которой могут быть реализованы те или иные механизмы водородной хрупкости), образование гидридов, декогезию решетки, взаимодействие атомов водорода с дислокациями, формирование несплошностей, заполненных водородом высокого давления. Ко вторичным факторам относятся различные примеси, поверхностные гидриды и оксидные пленки, пластическое затупление трещины и степень трехосности напряже-

ний. Также был предложен принцип разделения прямого и косвенного влияния водорода. Прямое влияние водорода проявляется в непосредственном его воздействии на механизмы зарождения и распространения трещин, а косвенное связано со структурными изменениями, обусловленными водородом (изменение типа структуры, размеров и морфологии фаз и т. д.). И наконец, было предложено различать внешние и внутренние факторы, влияющие на склонность сталей к водородной хрупкости. К внешним факторам отнесены температура, условия нагружения, кислотность среды; к внутренним — содержание легирующих элементов и примесей, неметаллические включения, микроструктура.

Некоторые исследователи [4] разделяют ВХ на обратимую и необратимую. При обратимой ВХ, если удалить весь водород из материала, то хрупкость пропадет. Под обратимостью водородной хрупкости понимают восстановление пластичности металла в результате десорбции водорода из металла в процессе вылеживания при комнатной температуре или в результате отжига либо отпуска на воздухе или в вакууме. Если же возникли явления, связанные с ВХ, которые устранить невозможно, то ВХ называют необратимой. К числу таких необратимых явлений относятся пузыри, флокены, трещины в зоне термического влияния при сварке.

Водородная хрупкость сталей, как правило, имеет обратимый характер, если концентрация водорода не превышает определенных критических значений. При относительно высоких исходных содержаниях водорода или довольно длительных по времени выдержках образцов и деталей в атмосфере водорода при высоком давлении, существенно меняется сопротивление стали пластической деформации. Дегазация металла в этом случае не обеспечивает восстановления пластичности. В металле происходят необратимые фазовые изменения, изменения химического состава, возникают субмикроскопические и микроскопические трещины. Многочисленные примеры обратимой и необратимой водородной хрупкости стали в этой трактовке приведены в монографиях [4].

Многообразие форм проявления ВХ в металлах и сплавах нашло отражение в различных классификациях этого явления [3,6].

По способам нагружения, различают:

- ВХ при кратковременном действии нагрузки (динамическую хрупкость);
- статическую водородную усталость (замедленное или задержанное разрушение);
- циклическую водородную усталость, малоцикловую водородную усталость

Водородную хрупкость возможно классифицировать по интенсивности развития в зависимости от скорости деформации на развивающуюся при больших скоростях деформации и при малых скоростях деформации [3].

В работе Колачева Б.А. [4] была предложена наиболее полная классификация. Наиболее целесообразна классификация видов ВХ по причинам ее возникновения, поскольку при таком подходе удастся связать виды хрупкости с условиями их развития (скорость деформации, температура, обратимый или необратимый характер их проявления). Колачев выделил два рода и семь видов ВХ.

1. Водородная хрупкость первого рода – это ВХ, источники, которой имеются в исходном металле из-за повышенного содержания водорода до какого-либо приложения напряжений. ВХ первого рода усиливается с увеличением скорости деформации и относится к необратимым явлениям. ВХ первого рода делится на 4 вида:

1) ВХ первого вида обусловлена газообразными продуктами, образующимися внутри металла при реакции диффундирующего водорода с примесями или легирующими элементами. Примеры: водородная болезнь металлов и водородная коррозия стали;

2) ВХ второго вида была обусловлена молекулярным водородом в несплошностях, который при большой концентрации может создавать весьма значительные давления, приводящие к пластической деформации металла.

Характерна, в основном, для металлов эндотермически поглощающих водород (железо, алюминий, магний и др.);

3) ВХ третьего вида обусловлена хрупкими продуктами взаимодействия металла с водородом (гидридами). Гидридная хрупкость доминирует в титане и его α -сплавах, цирконии и его α -сплавах и ряде других металлов и наиболее сильно проявляется при испытаниях на ударную вязкость. К этому виду ВХ также относится хрупкость, обусловленную превращением аустенита в мартенсит (нержавеющие стали), инициированным водородом.

4) ВХ четвертого вида обусловлена растворенным водородом. Проявляется при больших содержаниях водорода и скоростях деформации, и в достаточно узких интервалах температур. Характерна для титановых ($\alpha+\beta$) и β -сплавов, ниобия и ванадия. Для ВХ этого вида свойственны закономерности присущие хладноломкости, обусловленной такими примесями, как углерод, кислород и азот.

II) водородная хрупкость второго рода – это ВХ причины, возникновения которой образуются в металле 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, α - и ε -мартенсит в аустенитных сталях). ВХ данного типа необратима.

6) ВХ шестого вида обусловлена диффузионно-подвижным водородом и относится к наиболее сложным явлениям, связанным с влиянием водорода на

механические и служебные свойства металла. Данный вид ВХ обнаружен в железе, ниобии, ванадии, тантале, никеле, титане и его сплавах, магнии.

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

Как уже упоминалось выше, водород может находиться в металле как в молекулярном, так и в диффузионно-подвижном виде. *Молекулярный водород* может накапливаться в металле двумя способами:

1) Во время кристаллизации расплава растворимость водорода с понижением температуры сильно снижается, что приводит к выделению молекулярного водорода и последующему накоплению его в микронесплошностях под высоким давлением. Однако по большей части пористость данного типа устраняется последующей термической и термомеханической обработкой.

2) Накапливание водорода в ловушках и коллекторах в твердом металле. Это может происходить в результате распада твердого раствора водород - металл, вследствие снижения температуры, либо в процессе наводороживания материала из внешней среды, например, при электрохимическом или химическом наводороживании.

Пористость, как правило, ухудшает механические свойства металлов, что обусловлено, по крайней мере, тремя причинами:

- уменьшается «живое» сечение металла;
- появляются внутренние концентраторы напряжений;
- высокое давление молекулярного водорода в порах облегчает зарождение и развитие трещин.

В случае электролитического насыщения металла водородом, вначале при сравнительно небольших концентрациях абсорбированного водорода ВХ может развиваться в них лишь в результате диффузионного перераспределения водорода и носит обратимый характер. Если же давление водорода в

микронесплошностях металла будет достаточно большим, ВХ становится необратимой. Водород, накапливаясь в микропустотах, может создавать давление, достигающее нескольких тысяч МПа, вызывая иногда разрушение без приложения внешней нагрузки.

Согласно классификации Колачева, наибольший интерес в научном и практическом отношении представляет ВХ *шестого вида* [4], которая обусловлена действием *диффузионно-подвижного* водорода. Связано это с некоторыми ее отличительными особенностями:

- снижение пластичности наблюдается в определенном интервале температур и скоростей деформации. С уменьшением скорости деформации температурный интервал проявления ВХ расширяется, а падение пластичности усиливается (рисунок 1.2);

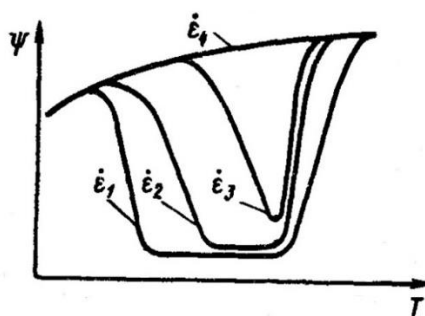


Рисунок 1.2 – Зависимость поперечного сужения наводороженных металлов от температуры при разных скоростях деформации ($\epsilon_1 < \epsilon_2 < \epsilon_3 < \epsilon_4$) [4]

- ВХ шестого вида не проявляется, если после достаточного отдыха, следующего за длительным нагружением, провести испытания на растяжение с большой скоростью деформации или удар;
- ВХ шестого вида не проявляется, после вылеживания металла при комнатной температуре или после отжига либо отпуска на воздухе или в вакууме;
- к достаточно сильному снижению пластичности материала приводят даже относительно небольшое количество водорода (от 1-2 см³/100 г).

- ВХ шестого вида может развиваться в соответствующих условиях во всех металлах с заметной растворимостью водорода.

Несмотря на большое количество научных теорий и попыток объяснить данные особенности все еще существует масса нерешенных вопросов, касающихся ВХ шестого вида. Теории предполагали совершенно разные механизмы воздействия водорода на материал, но каждый раз сталкивались с противоречиями:

- *Водород существует в металле в виде ионов и, скапливаясь в различных несплошностях, объединяется в молекулы и создает большие внутренние давления* - самая первая теория, предложенная для объяснения ВХ. Эта теория могла объяснить появление в сталях пористости, но не могла объяснить многие экспериментальные закономерности связанные с обратимой ВХ, которые были обнаружены лишь во второй половине XX в, например тот факт, что ВХ стали проявляется только при низких скоростях деформации, а также факт отсутствия ВХ сталей при относительно высоких и низких температурах. Ответ начали искать, опираясь на предположение о диффузионной природе механизма ВХ.
- *Водород, перемещаясь диффузионным путем (или же на движущихся дислокациях), скапливается внутри трещины, создавая внутри нее высокое давление, под действием которого трещина прорастает, после чего этот процесс повторяется снова и снова пока трещина не достигнет критических размеров и не произойдет разрушение.*
- *Водород, адсорбируясь на поверхности металла, и в том числе на поверхности трещины, снижает ее поверхностную энергию, облегчая ее развитие* (в соответствии с теорией хрупкого разрушения Гриффитса).
- *Водород, находясь в твердом растворе, снижает силы межатомного сцепления (когезию) кристаллической решетки металла* (декогезионная теория). Декогезионная теория Ориани [1,8] исходит из двух положений: во-первых, водород снижает силу, необходимую, для разрыва связей

двух соседних атомов (когезивная прочность решетки); во-вторых, водород концентрируется на расстоянии нескольких межатомных расстояний от вершины трещины, в зоне высоких напряжений, где не выполняется закон Гука.

Особую роль в механизме ВХ, по всей видимости, играет взаимодействие водорода с дислокациями. Факт взаимодействия подтверждается косвенными данными по влиянию водорода на механические свойства металлов, методами электронно-микроскопической автордиографии и внутреннего трения [4].

В окрестности дислокации из-за неравномерной дилатации решетки и распределения напряжений для сохранения постоянства химического потенциала и уровня Ферми электроны проводимости переходят из сжатых областей в зону растяжения. В результате сжатая часть кристалла имеет избыточный положительный заряд, а растянутая – отрицательный [3,4]. Так как водород в металле находится в виде протона, он будет преимущественно скапливаться в растянутой области, образуя на дислокациях, так называемые атмосферы Коттрела. Равновесие между атомами водорода и дислокациями устанавливаются в процессе охлаждения металла даже при закалке в воду (скорость охлаждения стали в воде $\sim 200-500$ °C/c) . При движении дислокаций водород может перемещаться вместе с ними. Этот эффект обуславливает выход дислокаций с водородными атмосферами на поверхность металла. При увеличении скорости нагружения дислокации могут оторваться от водородных атмосфер и выход водорода уменьшится [4].

Водород облегчает зарождение и движение дислокаций. Некоторые исследователи [10] полагают, что водород в микрообъеме не охрупчивает металл, а наоборот, приводит к его сильно локализованной пластификации. Это происходит за счет ослабления атомных связей в местах, обогащенных водородом. Эти предположения - основа теории «HELP» (hydrogen enhanced localized plasticity) - «водородно-стимулированная локализованная пластичность». Согласно этой теории макроскопически хрупкому разрушению материала,

насыщенного водородом, в микрообъеме предшествует сильно локализованное пластическое течение материала (рисунок 1.3). Это обусловлено облегчением движения и выхода дислокаций на поверхность вследствие действия декогезионно-адсорбционного снижения сил атомного сцепления в присутствии водорода. При этом обогащение водородом локальных участков металла происходит либо диффузионным, либо дислокационным путем.

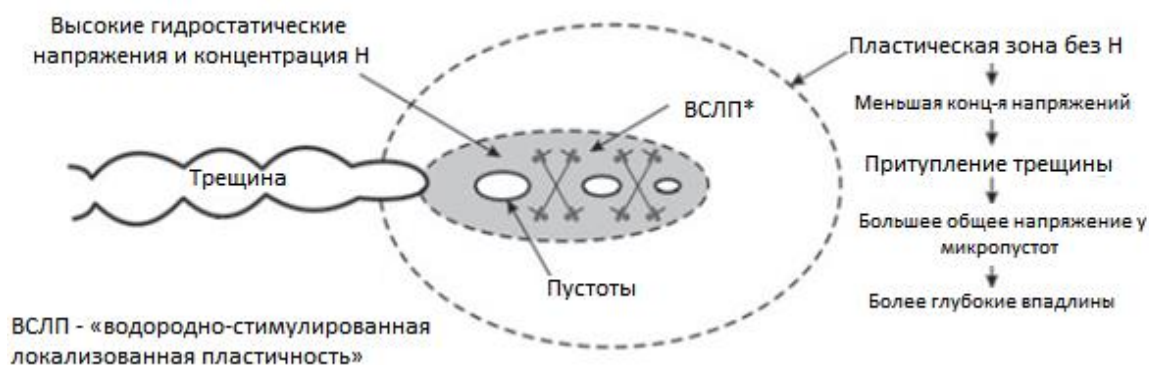


Рисунок 1.3 - Принципиальная схема механизма HELP [1]

Вышеупомянутая декогезионная теория, получившая название HEDE (Hydrogen-Enhanced Decohesion) описана в работе Линча [1] и основывается на исследованиях Пфейла, а позже – Трояно, который предположил, что водород отдает свой 1s электрон на незаполненную 3d электронную орбиталь железа. В упрощенном виде теория HEDE предполагает декогезию атомов в некоторых зонах, автор [1] называет зоны непосредственно в устье трещины (рисунок 5,b), на расстоянии несколько нанометров от концов трещины, где дислокации приводят к растягивающим напряжениям, позиции максимального гидростатического напряжения (несколько микрометров впереди трещин в высокопрочных сталях) и на границах частиц вторичных фаз (рисунок 1.4, 1.5).

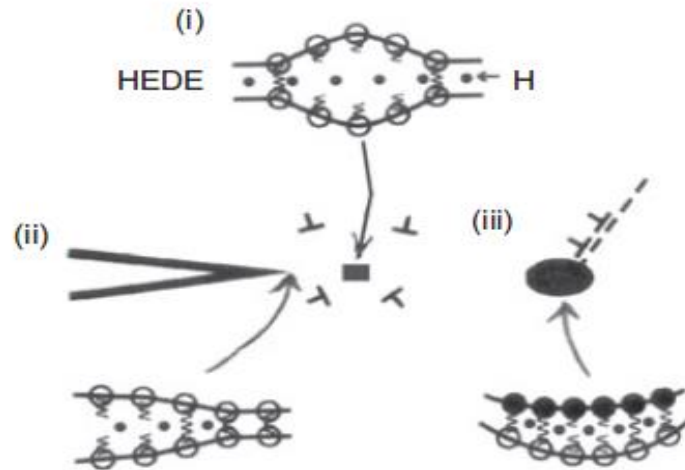


Рисунок 1.4 - Схема механизма HEDE: растяжение разделение атомов вследствие ослабления межатомных связей по (I) зона на расстоянии от устья трещины (II), и водород на межфазной границе (III) [1]

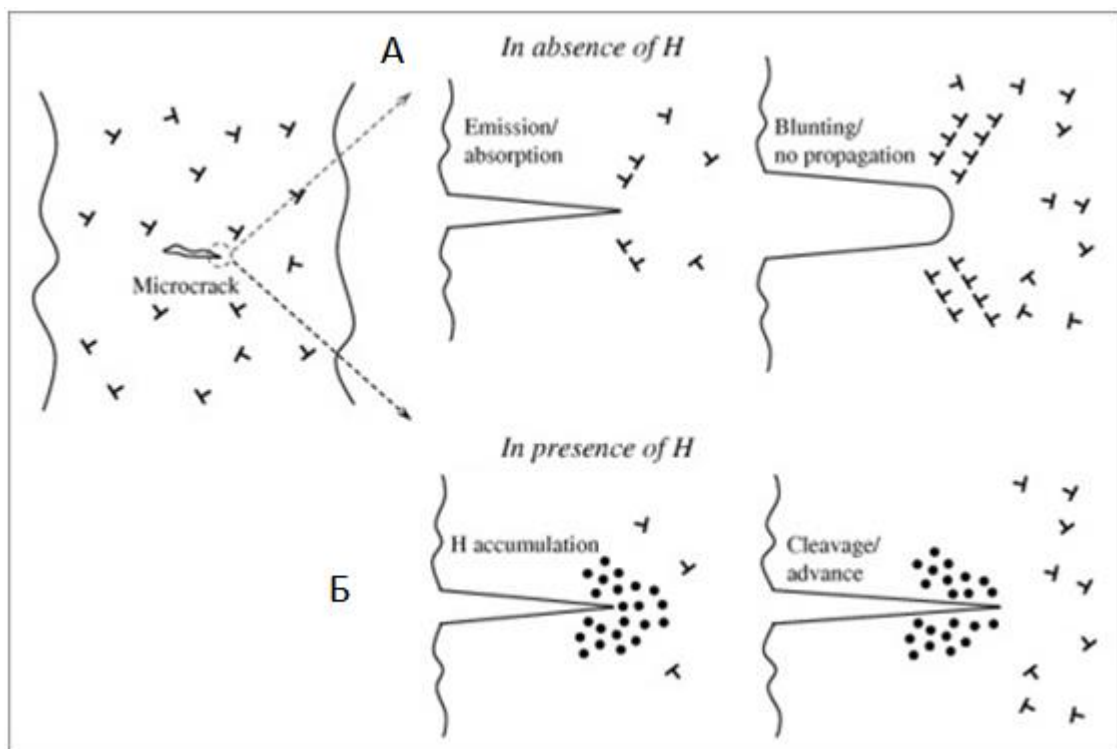


Рисунок 1.5 – Перемещение дислокаций к устью трещины (а) и скопление там ионов водорода с последующим ростом трещины (б)

Дислокации – не единственный способ транспортировки водорода. Водород может перемещаться в результате восходящей диффузии в зоны трехосного растяжения. При этом направленная диффузия водорода может определять зарождение и распространение трещины. Микротрещины могут зарождаться и без восходящей диффузии водорода, которая затем определяет распространение трещины [4].

ВХ, обусловленная движением дислокаций доминирует при высоких напряжениях, когда интенсивно перемещаются дислокации с относительно малыми скоростями, а ВХ, обусловленная направленной диффузией водорода, развивается при сравнительно низких напряжениях, например, при испытаниях на замедленное разрушение по схеме растяжения или изгиба при напряжениях меньше предела текучести [4].

Оба механизма (дислокационный и диффузионный) обратимой ВХ приводят к повышению концентрации водорода в области около концентраторов напряжений или препятствий движению дислокаций. Из-за этого в микрообъемах в какой-то момент времени начинается развитие ВХ первого рода. Влияние водорода на механизм зарождения трещин в стали может быть обусловлено:

- высоким давлением молекулярного водорода в микрообъемах;
- понижением поверхностной энергии;
- декогезией решетки, межзеренных и межфазных границ.

От механических свойств стали (уровня прочности, например) зависит механизм зарождения и распространения трещин: в мягких сталях водород приводит к разрушению по механизму транскристаллитного скола [11], у сталей средней и высокой прочности водородная хрупкость, как правило, вызывает хрупкое транскристаллитное или межкристаллитное разрушение.

В высокопрочной стали с помощью метода измерения электрического сопротивления наводороженного образца находящегося под постоянной

нагрузкой, можно выделить 3 этапа (рисунок 6), соответствующих системе роста трещин Трояно [12]:

1. *Инкубационный период.* Во время первого (т.н. инкубационного) этапа скорость роста трещины практически равняется нулю. Изменения, происходящие в материале на этом этапе при постоянной или медленно меняющейся нагрузке до образования трещины, обратимы, пока нет заметной пластической деформации [4]. На величину инкубационного периода влияют напряжения (период увеличивается с уменьшением величины приложенных напряжений), а также количество (резко уменьшается с увеличением содержания водорода).
2. *Зарождение трещины и сравнительно медленный (субкритический) ее рост.* Второй этап состоит из ряда следующих друг за другом множеств участков роста трещины и последующей ее остановки, средняя скорость роста трещины на этом этапе практически постоянна. При этом распространение трещины контролируется транспортировкой водорода.
3. *Быстрое распространение трещины по оставшемуся неповрежденному сечению образца.* Третий этап соответствует лавинообразному (нестационарному) росту трещины при $K_I \geq K_{IcH}$, когда рост трещины происходит с нарастающей скоростью и беспечивается только механическими параметрами нагружения, без какого-либо перераспределения водорода в поле напряжений.

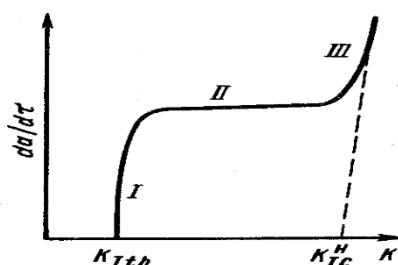


Рисунок 1.6 – Схема зависимости скорости роста трещины da/dt , вызванного влиянием водорода, от коэффициента интенсивности напряжений K_{Ic} [4]

В работе Колачева [4] приведены следующие экспериментально установленные закономерности субкритического роста трещин в наводороженной высокопрочной стали:

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. Повышение температуры приводит к увеличению скорости роста трещины по экспоненциальной зависимости $da/dt \sim \exp(-Q/RT)$, где Q - энергия активации, равная $\sim 37,7$ кДж/моль.

3. Скорость роста возрастает с увеличением содержания диффузионно-подвижного водорода.

4. С увеличением толщины образцов скорость роста трещины значительно возрастает, что, возможно связано с уменьшением критической концентрации водорода, необходимой для продвижения трещины, при повышенной жесткости напряженного состояния.

5. Трещина растет скачкообразно.

6. Пороговый коэффициент интенсивности напряжений K_{Ith} уменьшается с увеличением содержания водорода.

Можно выделить две теории распространения трещины [4]: Первая – теория Ориани [8] о постепенном («атом за атомом») развитии трещины в результате разрыва связей в ее вершине. На расстоянии нескольких межатомных расстояний от вершины трещины в области трехосных растягивающих напряжений должно происходить накопление водорода. При этом, одновременно с закруглением вершины трещины в результате пластической деформации, атомы водорода впереди трещины могут формировать гидридоподобный водородный кластер который затем переходит в атомистически острую трещину [4] (рисунок 1.7). Предложенная схема согласуется с декогезионной теорией ВХ о невозможности разрушения «атом за атом» при закругленной вершине трещины, а также скачкообразный характер роста трещины (так как

прежде чем трещина прорастет, перед вершиной должен образоваться гидридообразный кластер).

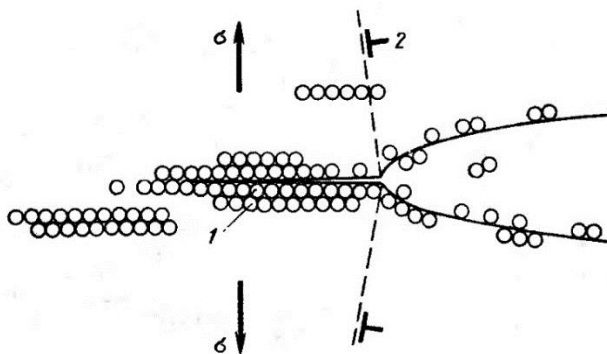


Рисунок 1.7 – Механизм распространения трещины по Ориани [8] с участием кластера водорода (1) под действием нормального напряжения σ (2 – дислокации затупляющие вершину трещины) [4]

Вторая – теория Трояно [12], которая исходит из зарождения вторичных трещин перед вершиной основной трещины и последующего их слияния. Зона пластической деформации зарождается у вершины трещины (рисунок 1.8) и затем разрастается в форме «крыльев», что соответствует условиям плосконапряженного состояния.

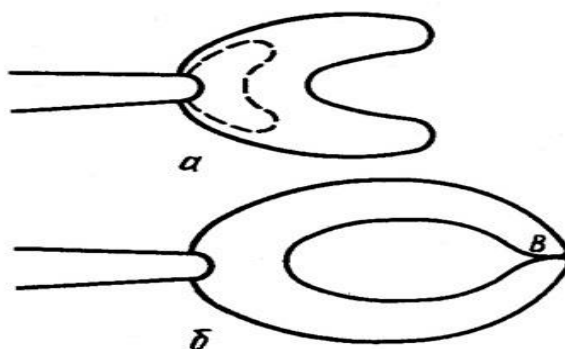


Рисунок 1.8 – Кинетика развития зоны пластической деформации в вершине трещины в условиях плосконапряженного состояния: а - зона пластической деформации зарождается у вершины трещины (пунктир) и «крылья» (сплошная линия), б – схема соединения «крыльев» [13]

В точке В «крылья» смыкаются, так что внутри пластически деформированного объема остается упруго деформированная область. В точке встречи В и зарождается вторичная трещина. Общее для обеих теорий – они обе предполагают, что движение трещины обусловлено переносом водорода к ее вершине [4]. Водород в точку встречи крыльев В переносится дислокационным способом [13]. В точке В дислокации с разных крыльев с большой скоростью аннигилируют, что приводит к формированию микропор, заполненных водородом высокого давления.

Данный механизм роста имеет и экспериментальное подтверждение [14]. Экспериментальные данные говорят о том, что на некотором расстоянии от устья трещины зарождается пора, которая постепенно растет и затем сливается с основной трещиной (рисунок 9).

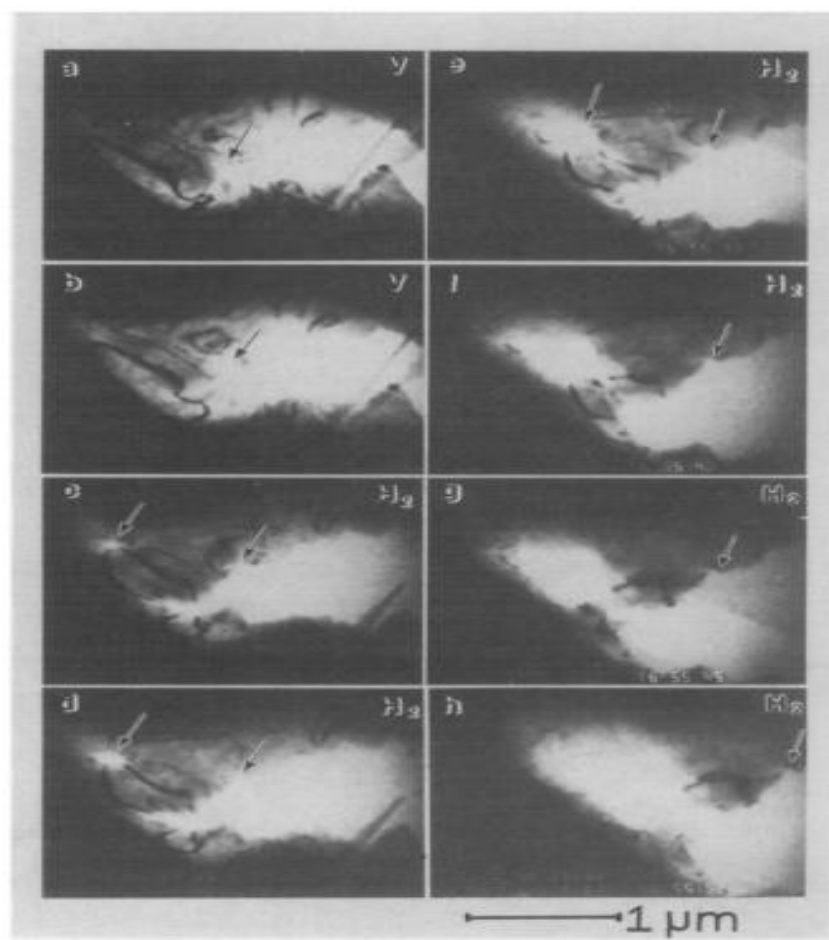


Рисунок 1.9 – Процесс роста трещины в сплаве железа в условиях давления водорода [14]

1.2 Наноструктурированные материалы

Нанотехнологии являются новым весьма эффективным направлением развития конструкционных материалов. Наноструктурные объемные материалы отличаются большой прочностью при статическом и усталостном нагружении, а также твердостью по сравнению с материалами с обычной величиной зерна [15].

Для наноструктурных материалов возможна классификация по геометрическим признакам в соответствии с размерностью типичных для них наноструктурных единиц. Основные структурные единицы (зерна, кристаллиты, выделения, слои, включения) имеют размер менее 100 нм. В случае объемных наноструктурных материалов - это трехмерные зерна и кристаллиты. Для двухмерных структур типичны наноструктурированные поверхностный слой и слоистая структура. В качестве нуль-мерных наноструктур позиционируются включения, поры, сегрегации и порошки.

Необычные свойства наноматериалов определяются их специфическими структурами. Многие из этих свойств уникальны являются привлекательными для исследования. Связаны эти качества, в первую очередь с изменением некоторых фундаментальных свойств материала при уменьшении размера кристаллитов, а также с изменением соотношения некоторых объемных и поверхностных свойств. К таким свойствам относится, например, коррозионная стойкость: экспериментально доказана возможность получения обычных углеродистых сталей в наноструктурном состоянии с более высокими коррозионными свойствами, чем у специальных нержавеющих сталей. Результаты недавних исследований [15,17,18] показывают возможность значительного повышения физических свойств исследуемых материалов; наноструктурные магнитотвердые сплавы (систем Fe – Nb – В, Co – Pt и др.) демонстрируют рекордные магнитные гистерезисные свойства, а магнитомягкие наноматериалы проявляют очень низкую магнитную проницаемость. Особое место занимают механические свойства. Теоретические оценки [16,17] показывают,

что формирование наноструктуры в металлах приводит к высокопрочному состоянию в соответствии с соотношением Холла-Петча, а также к появлению низкотемпературной или высокоскоростной сверхпластичности. Это является собой неплохие перспективы в разработке высокопрочных и износостойких материалов, сверхпластичных сплавов, а также металлов с высокой усталостной прочностью. Этим объясняется большой интерес исследователей к получению больших объемных образцов с наноструктурой, для последующих механических испытаний. Однако, стоит заметить, существуют нерешенные проблемы в получении таких наноматериалов специальными методами порошковой металлургии – газовой конденсацией или шаровым размолом, в связи с сохранением в них при компактировании некоторой остаточной пористости и наличием дополнительных трудностей при приготовлении массивных образцов. В результате работ, посвященных исследованию механических свойств наноструктурных металлов и сплавов, имеющих размер зерен около 100 нм и менее насчитываются единицы. Большинство проведенных исследований связано с измерениями микротвердости, и полученные данные весьма противоречивы. Например, в некоторых исследованиях [16,17,18] обнаружено разупрочнение при уменьшении зерен до нанометрических размеров, в то же время в ряде других работ наблюдали в этом случае упрочнение, хотя наклон кривых был меньше, по сравнению с соотношением Холла-Петча.

Использование методов ИПД при создании наноструктур в крупнокристаллических материалах позволяют преодолеть часть этих проблем. Полученные образцы позволили начать систематические исследования механических свойств на растяжение и сжатие во многих металлических материалах, включая промышленные сплавы, в результате чего была доказана возможность получения высоких прочностных свойств в них. Наблюдаются даже случаи проявления у полученных материалов сверхпластичности при относительно низких температурах, а также высокоскоростной сверхпластичности.

По результатам относительно недавних исследований существует возможность повышения механических свойств в наноструктурных сплавах с метастабильной структурой и фазовым составом. Отжиг материалов в метастабильных состояниях открывает возможности получать особо прочные материалы, в данном случае свойства материала получаются не только за счет измельчения зерна, но и получения особой дефектной структуры границ зерен, морфологии вторичных фаз, повышенным уровнем внутренних напряжений, и кристаллографической текстурой и т. д. Именно поэтому комплексные исследования влияния структурных особенностей наноматериалов на их механическое поведение являют собой заманчивые перспективы. К примеру, наноструктурная медь, полученная методом РКУП, по сравнению с КЗ медью после отжига, проявляет два значимых отличия: во-первых, ее предел текучести в несколько раз выше (более 400 МПа), и, во-вторых, ее деформационное упрочнение выражено крайне слабо на стадии пластического течения. Не очень длительный отжиг не способен провоцировать заметный рост зерен, однако приводит к возврату дефектной структуры их границ, а, следовательно, к уменьшению внутренних напряжений. Несмотря на то, что размер зерна в этих двух состояниях не имеет существенной разницы, есть весьма существенное отличие деформационного поведения. После кратковременного отжига кривая «истинное напряжение – деформация» начинает напоминать по виду кривую, соответствующую крупнокристаллической меди. Это означает, что на прочностные характеристики наноструктурных материалов способен влиять не только средний размер зерна, но и дефектная структура границ зерен. Существенный рост прочности меди был зафиксирован после холодной прокатки, однако, при этом значительно снижается пластичность. Следует отметить, что чем больше величина деформации при прокатке, тем выше прочность, и одновременно – больше снижение пластичности. Эта тенденция сохраняется для Cu, подвергнутой двум проходам РКУП, где величина деформации близка к 2. Однако ситуация принципиально меняется для Cu, подвергнутой интенсивной деформации с числом проходов РКУ прессова-

ния, равным 16. Здесь замечен не только дальнейший рост прочности, достигающей рекордных значений для Cu, но и значительное увеличение пластичности. Аналогичная закономерность была обнаружена в Ti, подвергнутого интенсивной пластической деформации кручением. После деформации кручением в один оборот, когда истинная логарифмическая деформация близка к единице, и затем деформирования растяжением при 250°C, наблюдается упрочнение. Однако при этом пластичность падает по сравнению с крупнокристаллическим состоянием со средним размером зерен 20 мкм. Дальнейшее увеличение степени интенсивной деформации (до 5 поворотов) обеспечивает достижение рекордной прочности для Ti с пределом прочности около 1000 ГПа, сравнимым со значением, характерным для наиболее прочных Ti сплавов. При этом происходит и рост пластичности, когда удлинение до разрыва превышает даже максимальное удлинение для исходного отожженного образца.

Для понимания природы данного эффекта важно, что в условиях ИПД происходит формирование наноструктур, имеющих очень малый размер зерен (около 100 нм). Наноструктуры, формирующиеся в результате интенсивной пластической деформации, качественно отличаются от ячеистых или фрагментированных микроструктур, образующихся после обычных больших деформаций. Очевидно, вследствие формирования наноструктур может происходить изменение механизмов деформации в условиях растяжения образцов, когда наряду с движением решеточных дислокаций активное участие начинают принимать процессы на границах сформировавшихся при интенсивной пластической деформации нанозерен, в частности, зернограницное проскальзывание.

1.2.1 Получение наноструктурных материалов методом ИПД

Существует несколько способов получения наноструктурированных материалов, каждый из которых имеет свои достоинства и недостатки. На данный момент известны следующие способы:

1. Получение кристаллизацией из аморфного состояния
2. Получение методом термообработки
3. Получение методом спекания порошков
4. Электрохимические методы
5. Получение методом интенсивной пластической деформации (ИПД)

Метод интенсивной пластической деформации (ИПД) считается наиболее перспективным и предлагает большой ассортимент вариантов исполнения. Эта группа методов получения наноструктурных материалов основана на проведении пластической деформации с большими степенями деформации в условиях высоких приложенных давлений при относительно низких температурах [15]. В таких условиях деформирования происходит сильное измельчение микроструктуры в металлах и сплавах до наноразмерного диапазона. При разработке этих методов существует ряд требований: преимущественное формирование ультрамелкозернистых структур с большеугловыми границами зерен (именно в этом случае наблюдаются качественные изменения свойств материалов), необходимость обеспечения стабильности свойств материала за счет однородного формирования наноструктур по всему объему материала, отсутствие механических повреждений и трещин несмотря на интенсивное пластическое деформирование материала. Эта группа методов позволяет получать объемные безпористые металлические наноматериалы. Следует, однако, отметить, что диапазон размеров зерен материалов, получаемых рассматриваемыми методами, как правило, составляет все же более 100 нм. Структура, получаемая при интенсивной пластической деформации, отличается сильной неравновесностью из-за малой плотности свободных дис-

локаций и преимущественно большеугловом характере границ зерен. Поэтому для обработанных изделий применяют дополнительную термообработку или дополнительное пластическое деформирование при повышенных температурах и большой степени деформации.

Метод кручения под высоким давлением основан на принципе наковален Бриджмена (рисунок 1.10, а). В них образец находится между бойками и сжимается под прикладываемым давлением в несколько ГПа, после чего прилагается деформация с высокими степенями (10 и более). Один из бойков вращается, и силы поверхностного трения принуждают образец к сдвиговой деформации (рисунок 1.1, а). Образец имеет дисковую геометрическую форму с диаметром 10-20 мм и толщиной 0,2-0,5 мм, что обеспечивает условия гидростатического сжатия для основного объема материала и выполнение условия неразрушения образца. Ввиду особенностей геометрической формы основной объем материала деформируется в условиях гидростатического сжатия под действием приложенного давления и давления со стороны внешних слоев заготовки. Это обеспечивает условие неразрушения, несмотря на большие степени пластической деформации. Измельчение структуры начинается уже после деформации на пол-оборота образца. Образование УМЗ структуры может быть достигнуто после деформации в несколько оборотов образца. Средний размер кристаллитов достигает порядка 100-200 нм и зависит от условий деформации – давления, температуры, скорости деформации и вида обрабатываемого материала. *Метод равноканального углового прессования* (рисунок 1.10, б) обеспечивает получение более крупных размеров деталей с диаметром до 60 мм и длиной до 200 мм (рисунок 1.11, б). Этот метод также основан на использовании деформации сдвигом. Для этого заготовка многократно продавливается в специальной оснастке через два пересекающихся канала с одинаковыми поперечными сечениями. Чаще всего используется угол между каналами равный 90° , при котором за одно продавливание материала обеспечивается степень истинной деформации ≈ 1 . Температура

процесса в зависимости от обрабатываемого материала выбирается комнатной или слегка повышенной. Важной проблемой является сохранение целостности получаемых образцов для малопластичных и трудно деформируемых материалов. Метод позволяет формировать наноструктуру со средним размером зерен в диапазоне от 200 до 500 нм (рисунок 1.11, а и б), образцы имеют форму прута (рисунок 1.11, в).

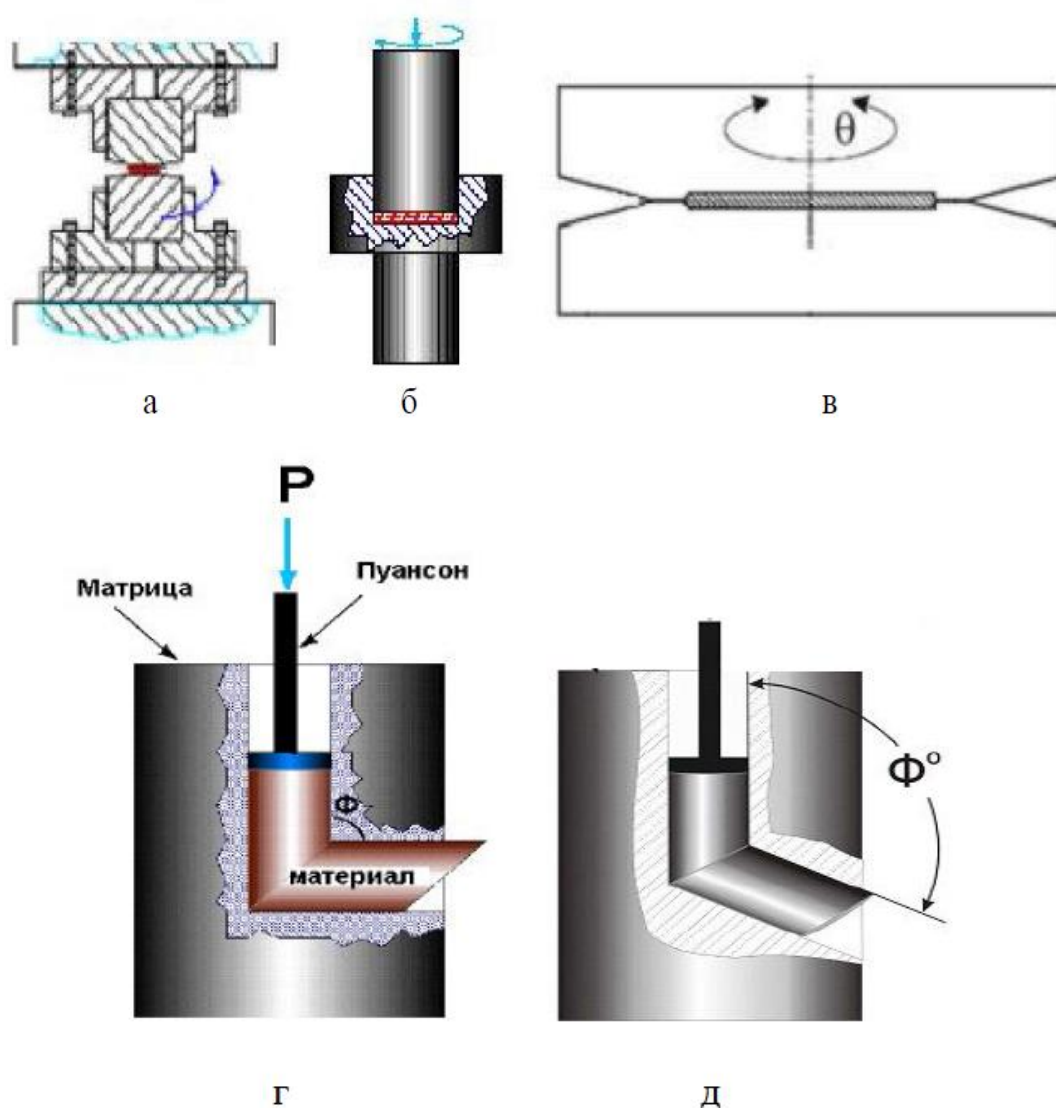


Рисунок 1.10 - Схема методов интенсивной пластической деформации: а-в - деформация кручением (а – с открытыми бойками; б – с боковой поддержкой; в – с полостью), г – РКУП 90°, д – РКУП 110° [32]

Одним из эффективных технологических элементов для РКУП хрупких материалов является противодавление [32], которое способствует получению цельных, без трещин заготовок и повышению механических свойств (рисунок 1.12). Впервые оно было применено для алюминиевых сплавов с использованием горизонтальной оснастки.

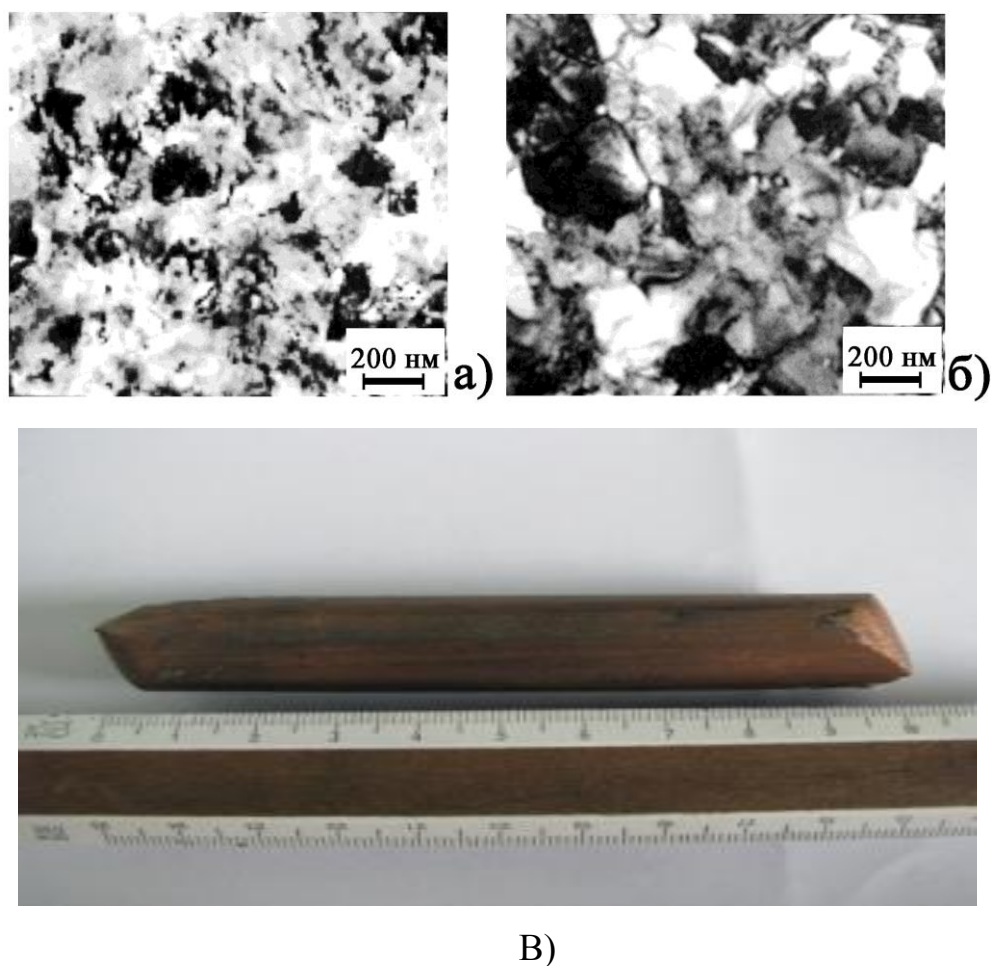


Рисунок 1.11 - Наноструктуры меди, полученной разными методами:
а- методом кручения под высоким давлением, б- методом равноканаль-
ного углового прессования, в – заготовка меди после РКУП [23]

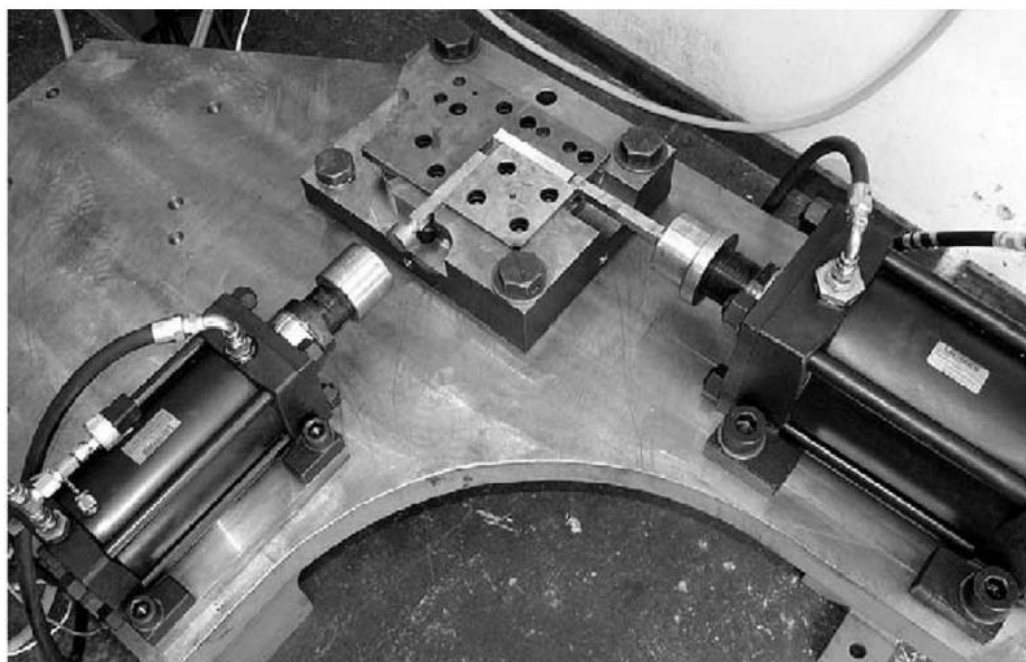


Рисунок 1.12 - РКУП оснастка с контролируемым противодавлением [32]

Метод РКУП, являясь одним из наиболее перспективных, путем усовершенствования технологии эволюционировал в два более прогрессивных метода. РКУП в параллельных каналах (рисунок 1.13, а) представляет собой прессование материала не в перпендикулярных или расположенных под углом каналах, как в РКУП методе, а в двух параллельных каналах, соединенных переходной зоной под определенным углом. Экспериментально установлено, что реализация данного метода ИПД позволяет в значительной степени повысить коэффициент использования материала и увеличить производительность процесса получения широкого спектра УМЗ конструкционных материалов. Кроме этого, недавние исследования показали, что в отличие от традиционного РКУП, метод РКУП-ПК может быть адаптирован к условиям серийного производства УМЗ полуфабрикатов в виде прутков, профилей и т.д. [40]

РКУП-конформ (рисунок 1.13, б) представляет собой метод, при котором материал продавливается не по двум пересекающимся каналам, а по круговой траектории, между подвижной и неподвижной матрицами. Этот метод является наиболее эффективной модификацией непрерывного метода РКУП,

позволяющей получать длинномерные заготовки с УМЗ. При реализации совмещенного процесса РКУП-«конформ» для создания силы трения, обеспечивающей проталкивание заготовки, используется та же идея, что и в случае традиционного «конформ»-процесса. Проведенные исследования показали, что в результате реализации данного метода формирования УМЗ структуры и уровень прочностных свойств типичны для традиционного метода РКУП, в частности эксперименты на образцах титана Grade 4 позволяли получать размер зерна в несколько сотен нанометров. [42] РКУП-«конформ» может быть эффективно использован для формирования УМЗ структуры и повышения свойств металлических длинномерных изделий в виде прутков и проволок [41]. Изучено влияние РКУП-конформ метода на прочностные и усталостные характеристики материала, подтверждено значительное увеличение прочности [43] и сопротивлению усталостному разрушению [42].

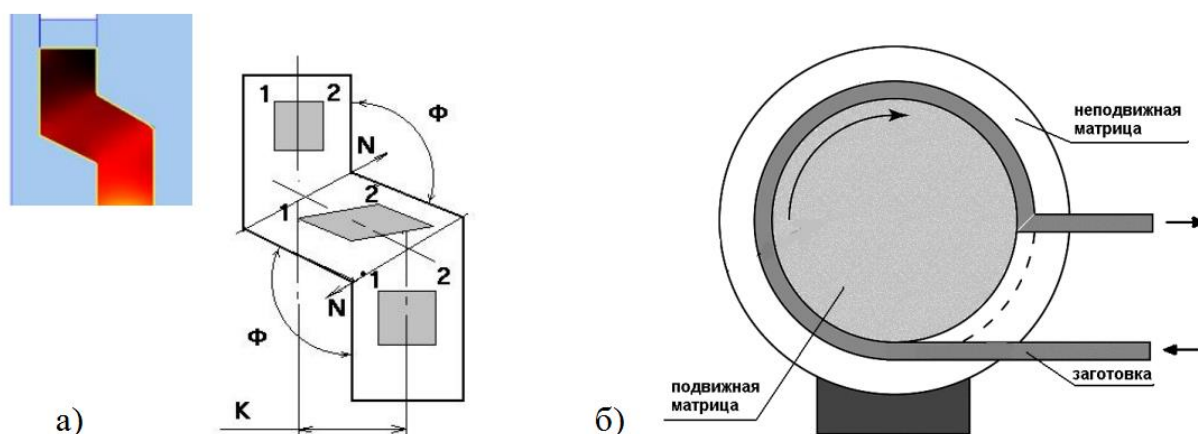


Рисунок 1.13 – Прогрессивные методы РКУП: РКУП в параллельных каналах (РКУП-ПК) (а) и РКУП-конформ (б)

Одним из способов формирования наноструктур в массивных образцах является всесторонняя ковка, предложенная в ИПСМ РАН Г.А. Салищевым [25] с соавторами. Процесс всесторонней ковки обычно сопровождается динамической рекристаллизацией. Схема всесторонней ковки основана на использовании многократного повторения операций свободной ковки: осадка-

протяжка со сменой оси прилагаемого деформирующего усилия [31]. Однородность деформации в данной технологической схеме по сравнению с РКУ-прессованием или кручением ниже. Однако данный способ позволяет получать нанокристаллическое состояние в достаточно хрупких материалах, поскольку обработку начинают с повышенных температур и обеспечиваются небольшие удельные нагрузки на инструмент. Выбор соответствующих температурно-скоростных условий деформации позволяет добиться получения очень мелких зерен размером около 100 -500 нм в чистых металлах и менее 100 нм в сплавах. Метод ИПД всесторонней ковкой был использован для измельчения структуры в ряде сплавов: в чистом титане и его сплавах, в магниевых сплавах, в высокопрочных высоколегированных никелевых сплавах и др. Обычно данный подход реализуется при температурах пластической деформации в интервале $(0,3-0,6)T_{пл}$.

Существует технология изготовления объемных и листовых наноструктурных полуфабрикатов из промышленных сплавов. Основа технологии – всесторонняя изотермическая ковка, универсальный метод получения наноструктурных материалов в виде массивных полуфабрикатов из промышленных сплавов. Позволяет измельчать зерна до размеров порядка 50 нм, обеспечивает повышение прочности и характеристик сверхпластичности.

Как видно на рисунке 1.14 всесторонняя изотермическая ковка ведется таким образом, чтобы избежать значительного контактного трения, то есть с использованием относительно небольших степеней деформации на каждом переходе. Послековки заготовка принимает форму, близкую к исходной. Благодаря измельчению микроструктуры технологическая пластичность металлов и сплавов возрастает. Если проводить последующую деформацию, не меняя температурно-скоростных условий, то материал может перейти в состояние сверхпластического течения, что часто и наблюдается в металлах и сплавах. Снижение температуры последующей деформации (обычно с сохранением прежней скорости деформации) обеспечивает дальнейшее измельчение микроструктуры.

Повторная ВИК при пониженной температуре вновь позволяет получить полностью рекристаллизованную однородную микроструктуру, но уже с существенно более мелким размером рекристаллизованных зерен. Дополнительное измельчение микроструктуры снова приводит к повышению технологической пластичности материала (сверхпластическому течению), что опять позволяет снизить температуру всестороннейковки.



Рисунок 1.14 – Схема процесса всестороннейковки

Следующим способом формирования наноструктур является метод прокатки. Прокатка является очень перспективным методом. Ее особенностью является то, что воздействие одновременно осуществляется не на весь объем металла, а только на его часть. Очень часто используется прокатка со сдвигом. Прокатка со сдвигом является одним из видов интенсивной пластической деформации. Она представляет собой прокатку на валках с прорезями. Прорези могут быть поперечные, продольные и комбинированные. Кроме того, прорези могут располагаться симметрично на одном и на втором валке, а могут быть смещены друг относительно друга. При таком методе реализуется особый вид течения металла, благодаря которому формируется специфическая структура (рисунок 1.15).

При использовании валков с комбинированными прорезями в основном микротвердость материала снижается по сравнению с традиционной прокаткой. Такой закономерности противоречат лишь замеры, сделанные по краям полосы. Можно предположить, что это связано с особенностями течения металла в приграничных участках. В процессе прокатки происходит искажение зерен, но когда степень деформации становится выше критической, то происходит процесс рекристаллизации. Следует заметить, что данный процесс начинается в более дефектных местах. Рекристаллизованные зерна снова вовлекаются с процесс пластической деформации. Показано, что развитие множественной рекристаллизации, чередующейся с фрагментацией, приобретает повторяющийся характер при росте степени деформации. Это приводит к поэтапному измельчению рекристаллизованных и фрагментированных зерен. Размер рекристаллизованных зерен составляет 0,3 – 4 мкм. Наличие в структуре двух видов зерен обеспечивает высокую прочность и пластичность [32].

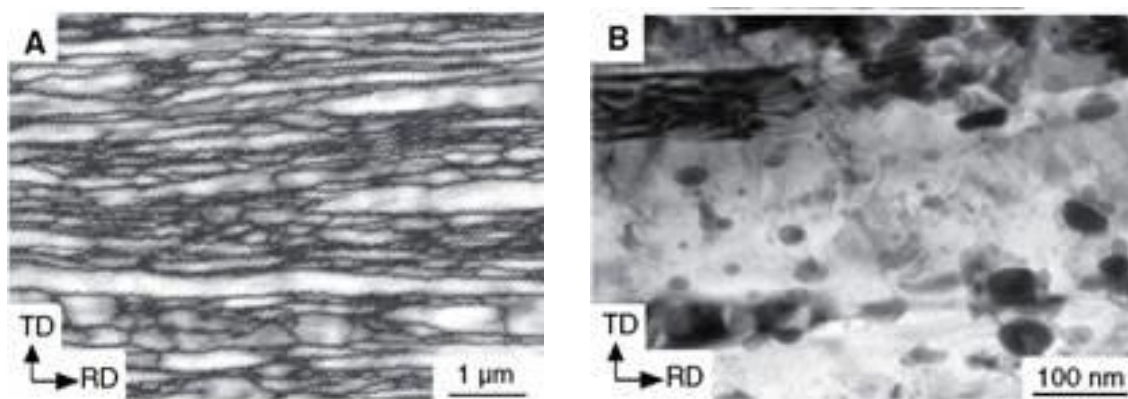


Рисунок 1.15 - Микроструктура образцов после горячей прокатки при 500 °C (а). RD – направление прокатки. (в) Микрофотография (ПЭМ) показывает распределение наноразмерных карбидов в металлической матрице

Еще одним методом измельчения зерна, в основе которого лежит сочетание обработки металла давлением и термической обработки - является патентирование. Этот процесс включает в себя две технологические операции:

изотермическая обработка на структуру тростит и последующая холодная пластическая деформация (волочение).

Далее рассмотрим метод винтовой экструзии. Метод винтовой экструзии (ВЭ), предложенный в работе Бейгельзимера Я.Е [33], отличается от известных методов напряженно-деформированным состоянием в образце, а также технологическими возможностями применения (рисунок 1.16). ВЭ позволяет аккумулировать большие деформации в металлах и заметно измельчать их микроструктуру. Однако она может приводить к появлению сильной нежелательной анизотропии, например, в чистом титане. Применение последующей прокатки позволяет существенно снизить степень анизотропии, вызванной ВЭ.

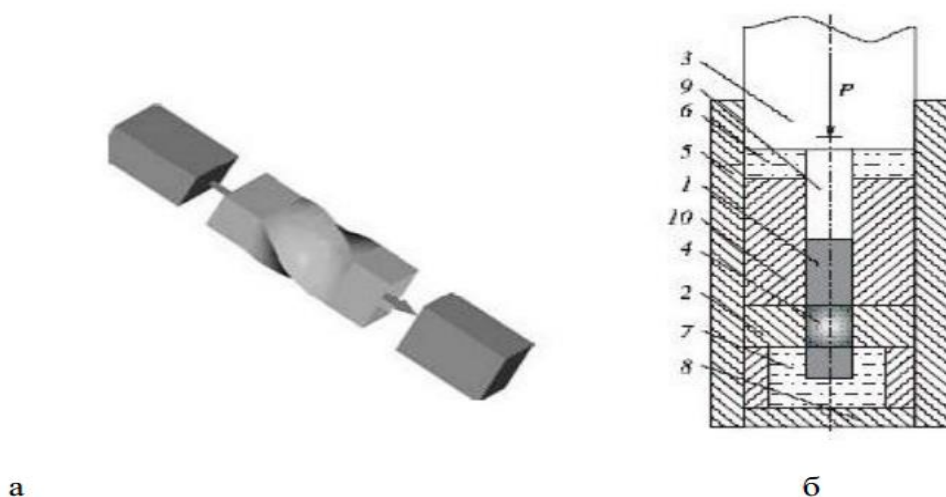


Рисунок 1.16 – Схема винтовой экструзии (а) и установки (б): 1- образец; 2- винтообразная вставка; 3- пуансон; 4- схематический винтовой канал; 5- контейнер; 6 и 7 - соединенные вместе камеры высокого давления; 8- клапан; 9- стержень; 10- промежуточный вкладыш

Также следует упомянуть о методах, предложенных сравнительно недавно, таких, как многократная прокатка и метод многократного гофрирования (рисунок 1.17 а и б). При первом методе образец подвергается многократной прокатке, аккумулирующей деформацию. При втором методе обра-

зец помещают сначала в пресс-форму с зубцами, а затем в плоскую, операция повторяется несколько раз.

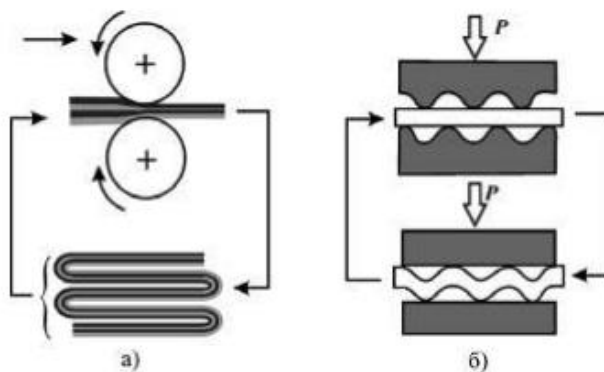


Рисунок 1.17 – Метод многократной прокатки (а) и многократного гофрирования (б)

1.2.2 Структура и свойства наноструктурированных сталей

Рассмотрим механические свойства наноструктурированных сталей на примере стали 09Г2С. Механическим свойствам стали 09Г2С в наноструктурированном состоянии посвящена работа Яковлевой С.П. [16]. Эксперименты Яковлевой были проведены на широко применяемой в условиях холодного климата конструкционной стали 09Г2С (0,09% С, 1,26% Мп, 0,64% Si, 0,08% Cr, 0,1% Ni, 0,02% Al, 0,14% Cu) с ферритно-перлитной структурой; средний размер зерна феррита в исходном состоянии 10 мкм. Цилиндрические образцы Ø20 и длиной 80 мм подвергались холодной (при 20°C) деформации РКУ прессованием за два прохода; угол пересечения каналов 90°. Образцы после РКУП отжигали в течение 1 часа при температурах 350, 450°C. Для определения механических свойств материала после холодного РКУ прессования использованы плоские образцы для растяжения с головкой типа I по ГОСТ 1497-84 и образцы для ударных испытаний с концентратором вида V по ГОСТ 9454-78. Испытания на статическое растяжение пропорциональных плоских образцов типа I проводились при скорости деформирования 1 мм/мин и величине предельной нагрузки 1 т. Механические характеристики

определяли в соответствии с ГОСТ 1497- 84 и 11150-84. Ударные образцы испытаны на маятниковом копре «МК-30» при комнатной температуре и при -40°C .

Согласно результатам исследований Яковлевой интенсивная двухцикловая пластическая деформация ферритно-перлитной стали 09Г2С методом холодного РКУ прессования при 20°C обеспечила получение субмикrokристаллического состояния с наноразмерными (первые десятки нанометров) элементами структуры. На рисунке 1.18 показана микроструктура стали после всех видов примененной обработки [16].

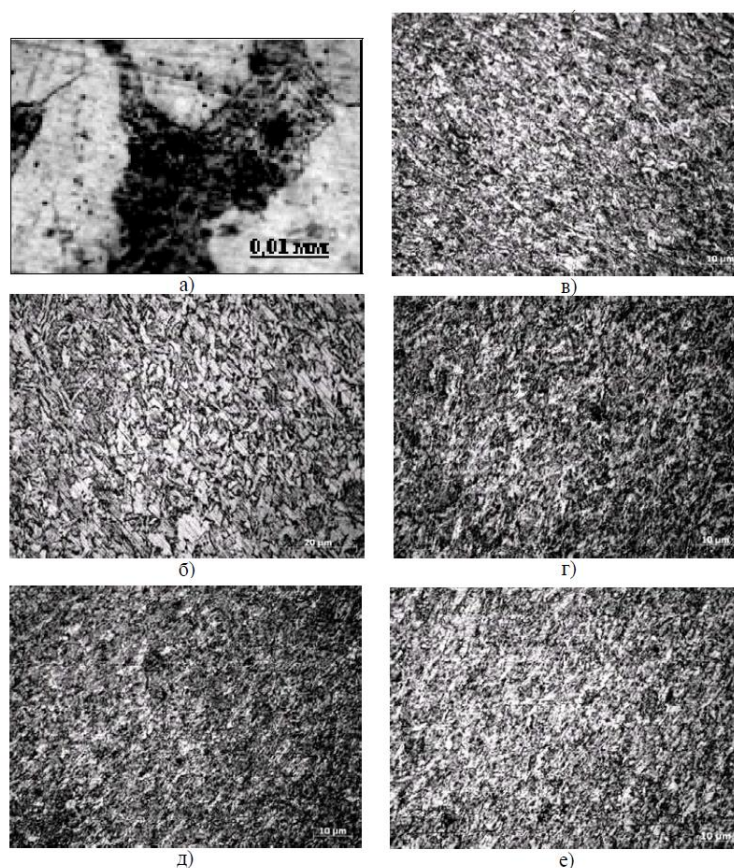


Рисунок 1.18 - Микроструктура стали 09Г2С в исходном состоянии (а), после холодного РКУП (б) и нагрева при 250°C (в), 350°C (г), 450°C (е) [16]

Холодное РКУ прессование привело к диспергированию структуры в 5 и более раз: минимальные размеры карбидной составляющей $\sim 300\text{-}500$ нм,

средний диаметр ферритного зерна 5 мкм, что в 2 раза ниже исходного (рис. 1.18, б). В ходе последующего нагрева можно наблюдать значительное изменение структуры (рис. 1.18, в-е). Видно, что размер ферритных площадок уменьшается, продолжается процесс диспергирования карбидов, сопровождающийся их сфероидизацией и рассредоточением. Микротвердость при этом повысилась на 65%, коэрцитивная сила в 2,3 раза. Отмечено улучшение однородности полученных холодным РКУ прессованием структур по сравнению со структурами, сформированными из этой же стали методом теплового РКУ прессования [16].

Динамические испытания при комнатной температуре выявили многократное улучшение ударной вязкости после холодного РКУ прессования и последующего отжига (таблица 1.3). Ударная вязкость при 20°C повысилась в ~3 раза. Особый интерес представляет то, что при -40°C уровень ударной вязкости сохраняется.

Таблица 1.3 - Ударная вязкость после холодного РКУП и отжига [16]

Режимы обработки	KCV, МДж · м ⁻²	
	При +20°C	При - 40°C
исходное состояние	0,22	0,13
холодное РКУП	0,63	0,14
холодное РКУП+350°C	0,45	0,11
холодное РКУП+450°C	0,58	0,13

Изучением микроструктуры наноструктурированной стали 09Г2С также занимался Мордовской П.Г. в работе «Микроструктура и распределение углерода после объемного наноструктурирования конструкционной стали 09Г2С» [37,38]. Он использовал получение наноструктуры методом РКУП: заготовки стали 09Г2С диаметром 20 мм и длиной 100 мм продавливали через матрицу с углом пересечения каналов 90° при 20° С с дву-

мя циклами прессования. Затем проводили термическую обработку (ТО) низкотемпературный отжиг при 350 °С в течение 1 часа.

Структура стали 09Г2С в исходном состоянии была феррито-перлитная, размер ферритных зерен в среднем 10-20 мкм. Структура после РКУП была изучена методом СЭМ и показала, что микроструктура после РКУП и низкотемпературного отжига при 350 °С состоит из фрагментированных вытянутых зерен феррита со средним размером зерен ~2 мкм.

Изучая методом рентгеноструктурного анализа распределение углерода он выяснил, что после РКУП и низкотемпературного отжига при 350°С происходит измельчение до первых десятков нанометров, сфероидизация и перераспределение карбидов вдоль границ фрагментированного феррита (рисунок 1.19, таблица 1.4).

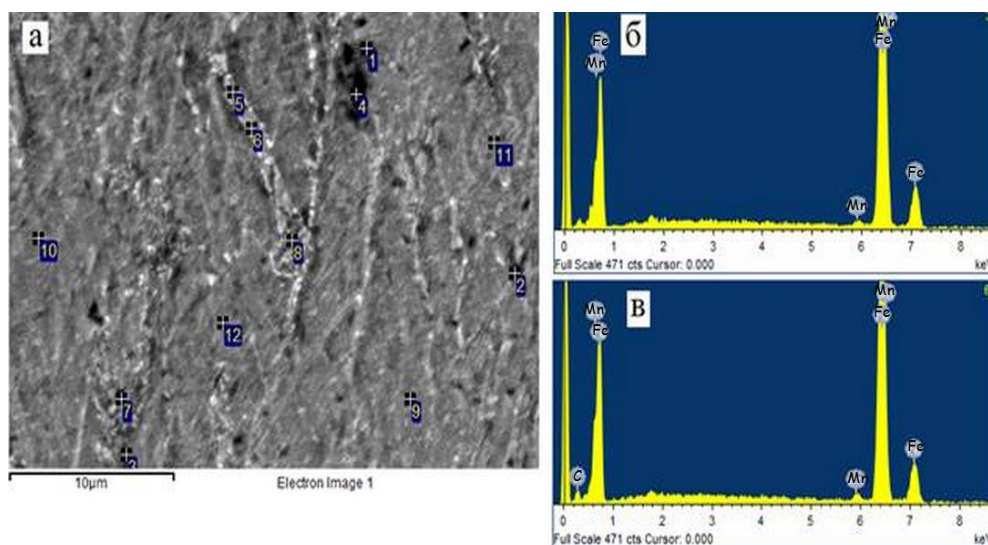


Рисунок 1.19 - Микрораспределение химических элементов в образце после РКУП и ТО при 350 °С: области проведения микрорентгеноспектрального анализа (а); линии рентгеновского спектра в точке 3 (б) и в точке 6 (в) [37]

Таблица 1.4 – Распределения углерода по точкам [37]

Точка	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
C, %	0,067	-	-	0,14	0,072	0,078	0,084	0,081	-	-	-	0,052

Полученные Мордовским данные по механическим характеристикам [38] во многом сходятся с данными, полученными Яковлевой в частности проведенные испытания ударной вязкости показали не просто похожий, а идентичный результат (таблица 1.3), а также он провел исследование на измерение твердости (рисунок 1.20) и общий анализ механических характеристик (таблица 1.5).

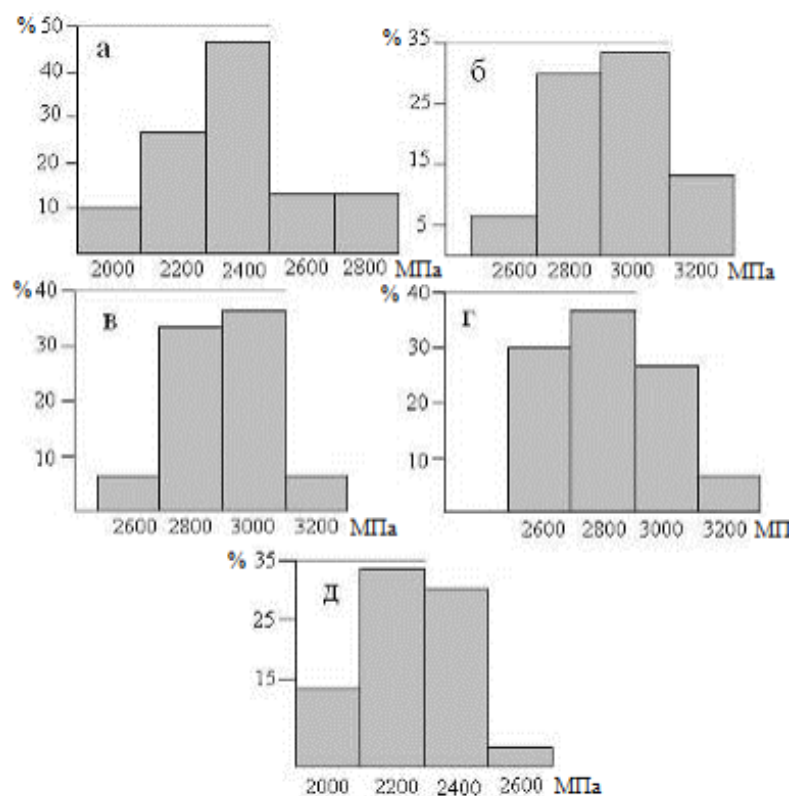


Рисунок 1.20 - Изменение распределения значений микротвердости стали 09Г2С после комбинированного воздействия холодного РКУП а) без отжига и с отжигом при б) 250° С, в) 350° С, г) 450° С и д) 550° С [38]

Таблица 1.5 – Прочностные свойства стали 09Г2С [38]

Режимы обработки	Температура испытаний					
	+20 °С			-40 °С		
	σ_T , МПа	σ_B , МПа	δ , %	σ_T , МПа	σ_B , МПа	δ , %
Исходное состояние	325	470	21			
РКУП 20° С	930	1300	4	990	990	2
РКУП 20° С, отжиг 350° С	985	1400	3	1000	1000	3
РКУП 20° С, отжиг 450° С	850	1195	4	890	890	3

По данным Мордовского прочность стали после РКУП увеличилась почти в 3 раза, однако, при этом пластичность упала почти в пять. Потеря пластичности после ИПД является широко известной особенностью наноструктурированных материалов [15].

2 Материал и методика исследования

2.1 Исследуемый материал и образцы

В качестве материала исследования была выбрана сталь конструкционная низколегированная марки 09Г2С. Был проведен химический анализ образцов (таблица 2.1).

Таблица 2.1 – Химический состав стали 09Г2С [35]

Элемент	Fe	C	Mn	Cr	Si	Cu	Al	P	S
%	97.08	0.091	1.358	0.097	0.722	0.235	0.018	0.016	0.011
Элемент	Ni	As	Bi	Ce	Co	Sb	Ti	W	Другие
%	0.072	0.013	0.042	0.021	0.024	0.019	0.020	0.051	>0.01

Сталь исследовали в двух состояниях: в исходном крупнозернистом (КЗ) состоянии (горячекатанное состояние) и в УМЗ состоянии.

Получение УМЗ структуры¹ осуществляли методом равноканального углового прессования по схеме «конформ» (РКУП-К), включавшим:

- 1) гомогенизирующий отжиг при 810°C с последующей закалкой в воду,
- 2) отпуск при 450°C,
- 3) холодную интенсивную пластическую деформацию методом РКУП-К (4 прохода по маршруту Вc) и
- 4) дополнительный отжиг при 350°C для снятия внутренних напряжений.

Образцы было решено сделать двух типов: для газового анализа и для механических испытаний. Вырезка осуществлялась при помощи электроискрового станка. Внешний вид и размеры образцов представлены на рисунке 2.1.

¹ Сталь 09Г2С с УМЗ структурой была получена сотрудниками ИФПМ УГАТУ (г. Уфа).

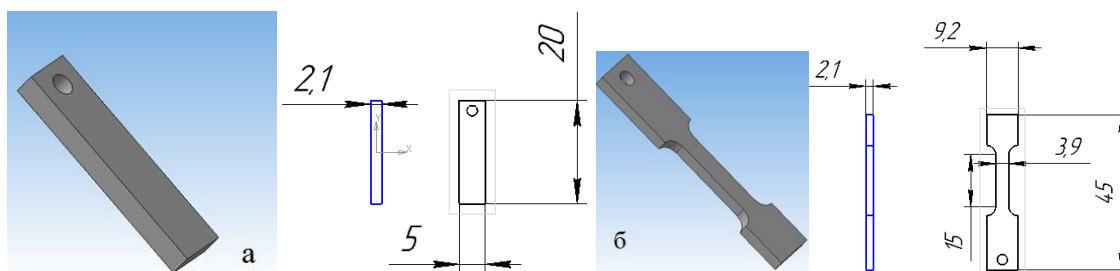


Рисунок 2.1 – Образцы для исследований: а – образец для газоанализа, б – образец для механических испытаний, (размеры даны в мм)

Обработка образцов для газового анализа включала в себя шлифовку всех поверхностей образца на наждачной бумаге с подачей охлаждающей жидкости. Зернистость наждачной бумаги для шлифовки всех сторон, кроме одной, на которой предполагалось проводить макроанализ поверхности после эксперимента, была выбрана Р320. Лицевую сторону шлифовали согласно схеме:

1. Шлифовка лицевой стороны. Зернистость – 600. Направление рисок – поперек.
2. Шлифовка лицевой стороны. Зернистость – 800. Направление рисок – вдоль.
3. Шлифовка лицевой стороны. Зернистость - 1200. Направление рисок – поперек.
4. Шлифовка всех сторон. Зернистость – 2500. Направление рисок – вдоль.

В последнем случае шлифовку всех сторон выполняют, чтобы снять образовавшуюся окисную пленку. После последнего этапа образцы тщательно вытирают и упаковывают. Критерием проверки при шлифовке являлось исчезновение рисок от предыдущей стадии шлифовки.

Все грани образцов, предназначавшихся для испытания на растяжение, шлифовали на бумаге Р240.

2.2 Методики исследования

Исходя из поставленных задач, была сформирована полная схема проведения экспериментов (рисунок 2.2).

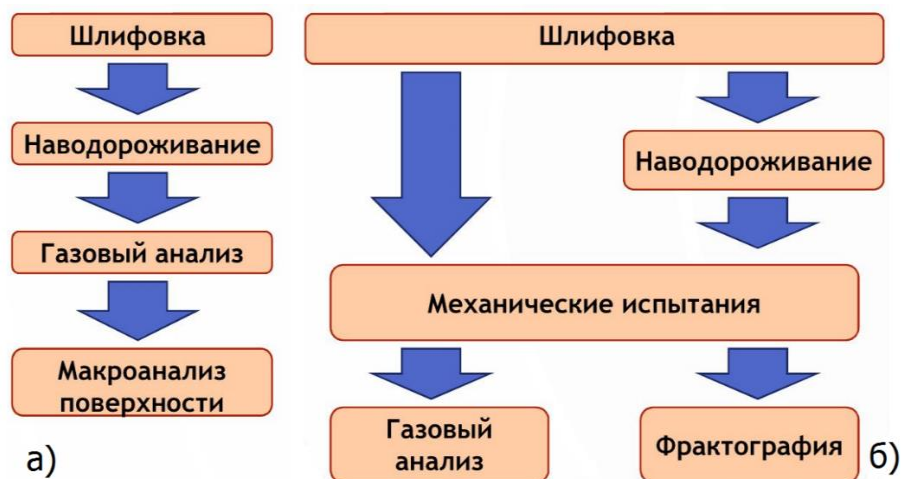


Рисунок 2.2 – Схема экспериментов

2.2.1 Методика наводороживания образцов

Наводороживание образцов осуществлялось электролитическим способом в 5% водном растворе H_2SO_4 с добавлением 1,5 г/л тиомочевины (стимулятор наводороживания). Для получения различных концентраций водорода наводороживание проводили при разных плотностях тока (i , mA/cm^2). Плотность тока решено было варьировать от 0,3 до 600 mA/cm^2 (ограничение обусловлена возможностями оборудования) с целью построения зависимости насыщения водородом стали относительно плотности тока наводороживания. Время наводороживания во всех случаях составляло 1 час. Схема установки представлена на рисунке 2.3. После наводороживания образец промывался проточной водой, вытирался и опускался в раствор четыреххлористого углерода.

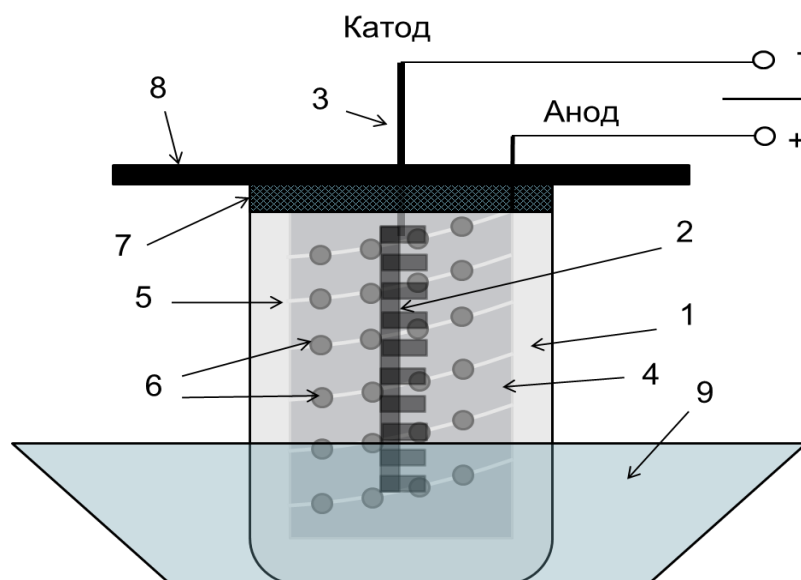


Рисунок 2.3 – Установка для наводороживания: 1 – стеклянный мерный стакан, 2 – образец, 3 – держатель образца из стальной проволоки (катод), 4 – внутренний пластиковый стакан, 5 – платиновая проволока (анод), 6 – отверстия для выхода водорода, 7 – уплотнение из вакуумной резины, 8 – пластиковая крышка, 9 – охлаждающая ванна

2.2.2 Методика проведения газового анализа

Решено было использовать газовый анализ методом экстракционного нагрева образцов. Образцы были предварительно наводорожены при плотностях тока: 0,33; 1; 20; 100; 200; 240; 260; 280; 300; 320; 400; 500; 600 (мА/см²).

Газовый анализ проводили при помощи газоанализатора Galileo G8, Bruker (рисунок 2.4) методом экстракционного нагрева в потоке газа носителя азота. Для этого в течение 4-5 мин после наводороживания образец помещали в газоанализатор, производили его нагрев до 200 °С с постоянной скоростью 17,3 °С/мин и выдерживали при данной температуре в течение 10 мин. Диапазон температур для работы определяли путем выделения одного экспериментального образца, наводороженного при максимальной плотности тока и нагрева его до 800⁰С, с целью выявить температуру пика экстракции и

далее работать именно с диапазоном температур, соответствующем ему. В ходе эксперимента фиксировались показатели содержания водорода и температура.



Рисунок 2.4 – Газоанализатор Galileo G8, Bruker

2.2.3 Методика проведения макроанализа поверхности

После газового анализа образцы подвергались конфокальной лазерной микроскопии (КЛСМ) с целью связать визуальные изменения с количеством поглощенного водорода. Макроанализ поверхности осуществляли на КЛСМ (рисунок 2.5). Полученные результаты соотносились с графиком зависимости плотности тока наводороживания к концентрации водорода.

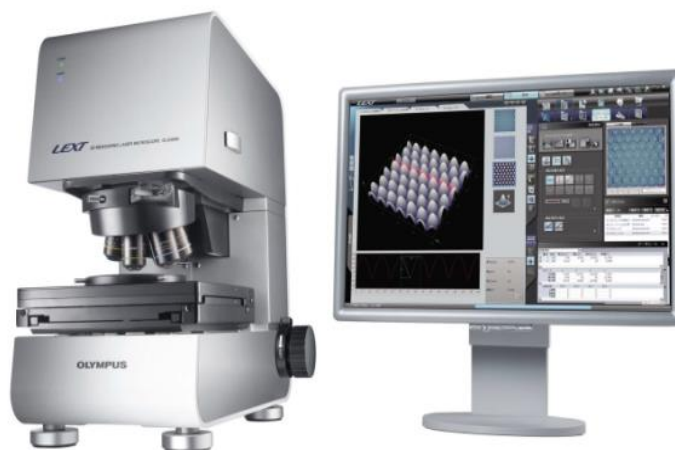


Рисунок 2.5 – КЛСМ LEXT OLS4000

2.2.4 Механические испытания образцов

Механические испытания включали в себя одноосное растяжение при постоянной скорости на разрывной машине H50КТ Tinius Olsen (рисунок 2.6) с регистрацией параметров. Использовались 2 скорости деформации: 5 и 50 мм/мин.

Газовый анализ после испытаний проводился над половинкой образца, процедура эксперимента осуществлялась на том же оборудовании и при тех же условиях, что и в предыдущем случае. Полученные данные сравнивались с полученными ранее результатами.



Рисунок 2.6 – Разрывная машина H50KT Tinius Olsen

2.2.5 Макро- и микроанализ изломов

Макроанализ излома проводился визуально при небольшом увеличении. Микрофрактографический анализ проводили в растровом сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) SIGMA Zeiss (рисунок 2.7).



Рисунок 2.7 – СЭМ SIGMA Zeiss

3 Результаты исследования

3.1 Исследование тонкой структуры стали

Было выполнено исследование структуры исходных материалов посредством КЛСМ и EBSD-анализа. Результаты представлены на рисунке 3.1.

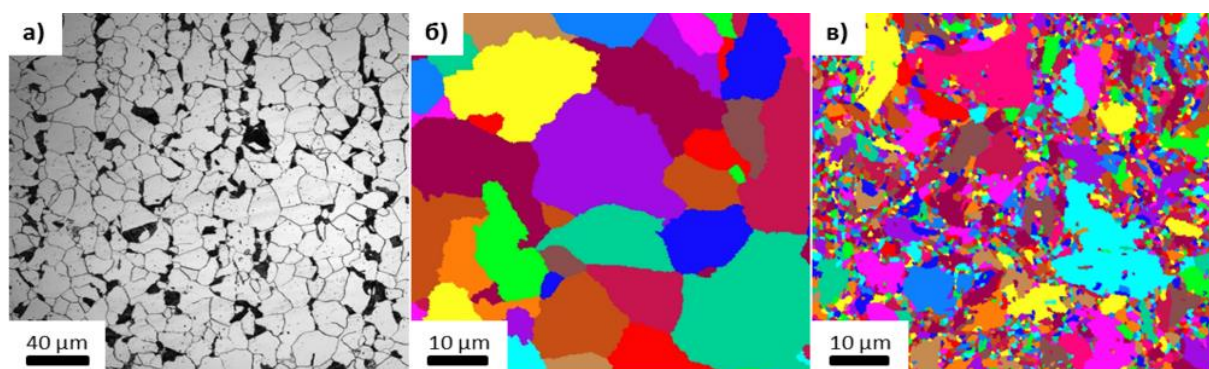


Рисунок 3.1 - Микроструктура стали 09Г2С с КЗ – а), б) и УМЗ – в) микроструктурой. а) – КЛСМ, б) и в) – EBSD

В состоянии КЗ сталь 09Г2С имеет типичную феррито-перлитную структуру со средним размером зерна 10 мкм. После интенсивной пластической деформации (ИПД) методом РКУП-К микроструктура бимодальная и состоит из отдельных больших зерен, унаследованных от исходной структуры, и мелких зерен, средний размер которых составляет 0,6 мкм.

3.2 Результаты газового анализа и макроанализа поверхности

Результаты газового анализа представлены на рисунке 3.2. В ходе экспериментов установлено, что практически во всем диапазоне исследованных плотностей тока наводороживания концентрация водорода в образце ($C_{\text{диф}}^{\text{H}}$) в образцах, подвергнутых РКУП-К существенно выше, чем в исходном КЗ состоянии. Зависимость $C_{\text{диф}}^{\text{H}}$ от i для стали с КЗ структурой имеет сигмоидальный вид с резким переломом в области 260-340 мА/см². Зависимость

$S_{\text{диф}}^{\text{H}}$ от i такого вида, по-видимому, является типичной для пластичных низкоуглеродистых сталей, ее природа подробно обсуждалась в работе [40]. Как следует из [40] перелом на кривой обусловлен активным образованием блистеров на поверхности стали в этом диапазоне i , что подтверждается также результатами настоящего исследования.

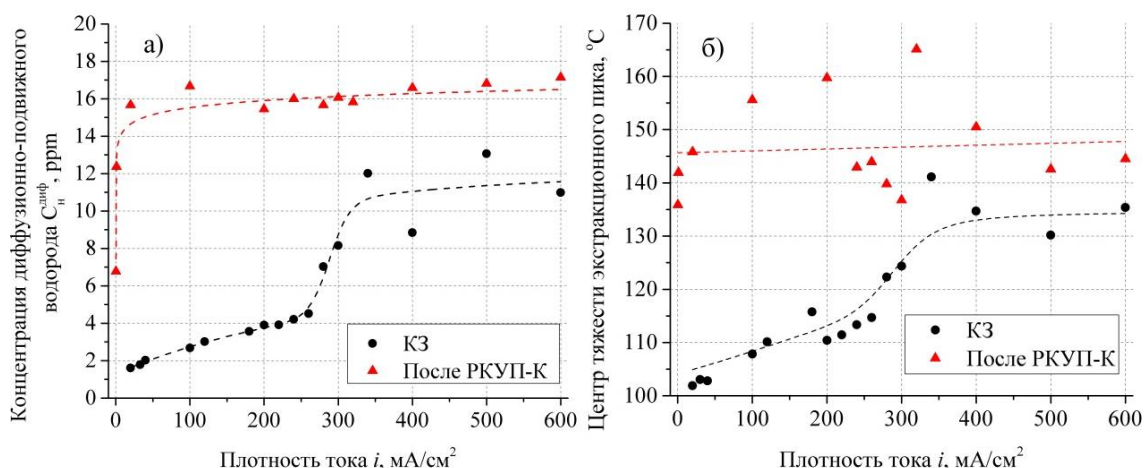


Рисунок 3.2 – Результаты газового анализа: изменение концентрации – а) и положения центроида экстракционного пика – б) водорода в зависимости от плотности тока наводороживания

Для образцов, подвергнутых РКУП-К такая зависимость не наблюдается, вместо этого $S_{\text{диф}}^{\text{H}}$ в них резко возрастает уже при низких i и затем практически не меняется. Очевидно, более высокая $S_{\text{диф}}^{\text{H}}$ в образцах данного типа связана с изначальным наличием в них очень большого количества ловушек (границы зерен, дислокации, поры), которые очень быстро заполняются водородом. В то же время из-за высокой прочности стали после РКУП-К образование блистеров на ее поверхности затруднено, поэтому перелом кривой $S_{\text{диф}}^{\text{H}}$ от i отсутствует.

Другой важной особенностью, обнаруженной в данном эксперименте, является то, что пик на кривой экстракции водорода из стали, подвергнутой РКУП-К, смещен к более высоким температурам (рисунок 3.2, б), что указывает на более высокую энергию связи водорода с ловушками в материале.

Кривые экстракции для каждого образца показана в приложении Б, маркировка образцов проставлена по принципу: сначала тип образца (RK – УМЗ, I – КЗ), затем плотность тока наводороживания, последняя цифра (если есть) – номер повторного эксперимента (образец RK_600_800 – тестовый).

Далее был проведен макроскопический анализ посредством КЛСМ. Анализу были подвергнуты все образцы с «лицевой» стороны. Фотографии поверхностей образцов представлены на рисунке 3.3.

Макроанализ подтвердил, что на КЗ образцах блистеры образуются при наводороживании с плотностью тока 260-340 мА/см², т.е. в зоне перелома на графике зависимости $S_{\text{диф}}$ от плотности тока. На рисунке 3.3 для сравнения представлены поверхности КЗ образцов, можно заметить, как значительно увеличивается количество блистеров, в зависимости от i , на поверхности УМЗ образцов блистеры практически отсутствуют даже при высоких плотностях тока наводороживания.

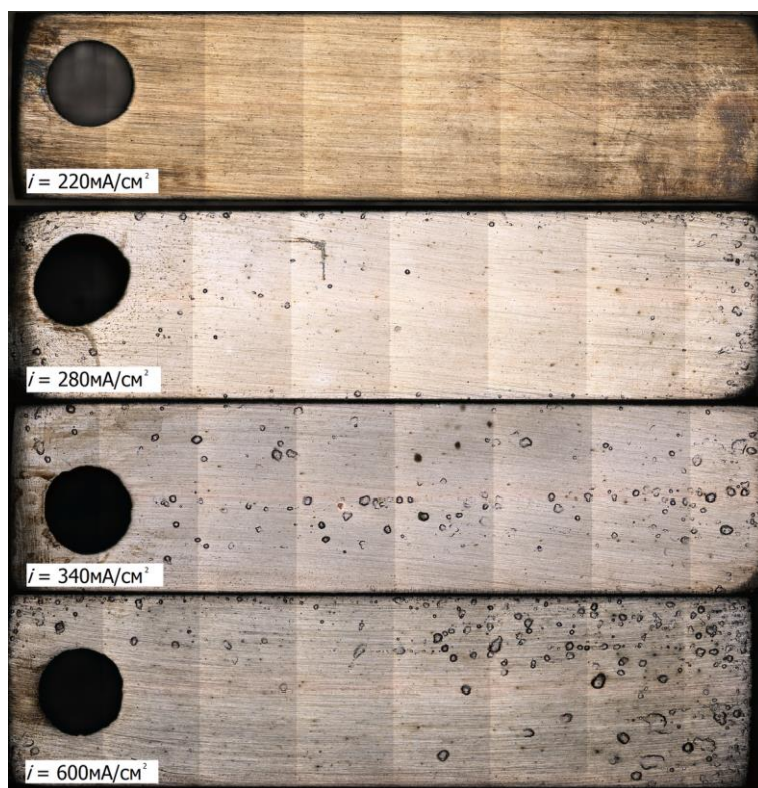


Рисунок 3.3 – Результаты макроанализа поверхности КЗ образцов (КЛСМ)

Таким образом, можно заключить:

1. Наноструктурированная сталь обладает более высокой способностью к поглощению водорода. Вероятно, это обусловлено большим количеством водородных ловушек в нем.
2. Крупнозернистая сталь имеет ярко выраженный перелом на графике зависимости количества диффузионно-активного водорода от плотности тока наводороживания. Вероятно, это обусловлено интенсивным появлением блистеров в этой области.
3. Наноструктурированная сталь практически не подвержена появлению блистеров. Вероятно, это обусловлено малой пластичностью материала.
4. Наноструктурированная сталь имеет пик экстракции водорода, смещенный в область высоких температур. Вероятно, это обусловлено более высокой энергией связи ловушек.

3.3 Результаты механических испытаний

Механические испытания показали, что вследствие наводороживания относительное удлинение δ всех образцов заметно падает. В случае КЗ стали это происходит в основном за счет сокращения участка локализованной деформации (рисунок 3.4). Тем не менее, разрушению КЗ образцов всегда предшествует образование шейки. Несмотря на пониженную пластичность, до наводороживания образцы с УМЗ структурой все равно претерпевают значительную деформацию после шейкообразования, однако после насыщения водородом, даже при низкой плотности тока разрушение происходит в области квазиупругой деформации. При этом величина деформации, при которой происходит разрушения наводороженных УМЗ образцов, уменьшается с увеличением концентрации водорода и составляет не более 1,5%. Это примерно в 10 раз ниже, чем до наводороживания. Насыщение водородом оказывает слабое влияние на прочность КЗ стали, хотя при низкой скорости де-

формации наблюдается небольшое возрастание предела прочности с увеличением $C_{\text{диф}}^{\text{H}}$. Возможно, такой эффект обусловлен наклепом образца под действием высокого внутреннего давления водорода. Поскольку разрушение наводороженных УМЗ образцов происходит до образования шейки, то при увеличении концентрации водорода, вместе с уменьшением δ , происходит сильное падение предела прочности стали (рисунок 3.5).

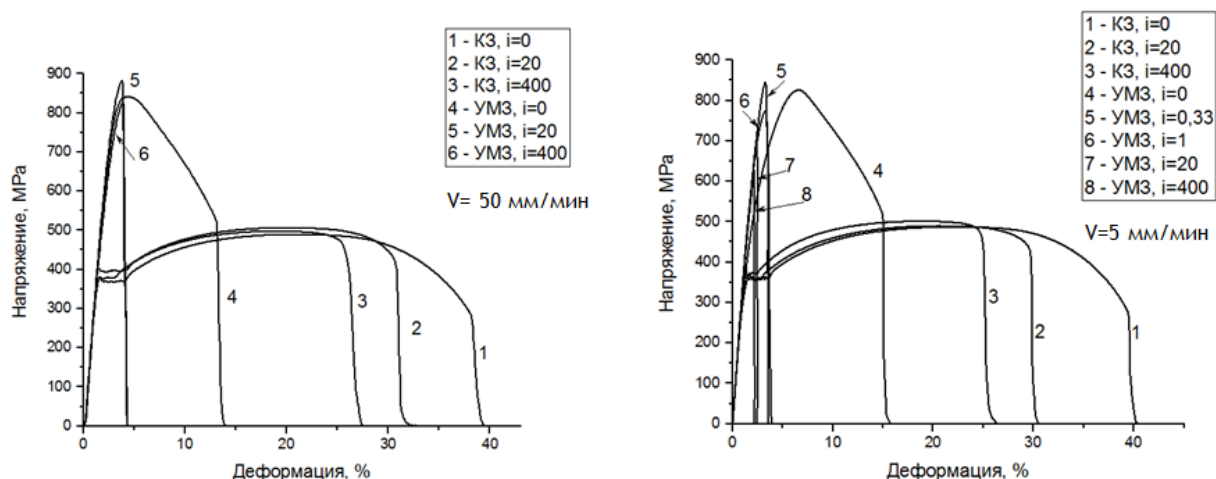


Рисунок 3.4 – Кривые деформации образцов

Влияние скорости деформирования (v) и плотности тока наводороживания (i) на механические свойства стали КЗ (79 HRB) и УМЗ (102 HRB) состоянии показано в таблице 3.1, «0» в графе плотности тока соответствует образцам, испытанным без наводороживания; δ_p – равномерное удлинение.

Уменьшение скорости деформации приводит к усилению охрупчивания наводороженных образцов. Так, например, после наводороживания при $i=400 \text{ мА/см}^2$ уменьшение скорости деформации с 50 до 5 мм/мин приводит к снижению удлинения УМЗ стали с 1,2 до 0,3%, а КЗ стали с 25,8 до 23,1%. Такой эффект является одной из хорошо известных особенностей ВХ металлов, обусловленной наличием в их структуре диффузионно-подвижного водорода [4,6].

Таблица 3.1 – Результаты механических испытаний

Состояние	КЗ							
v, мм/мин	5			50				
i, мА/см ²	0	20	400	0	20	400		
δ, %	39,8 ±1,2	27,9 ±0,1	23,1 ±0,1	37,7 ±0,4	29,0 ±0,2	25,8 ±1,9		
δ _p , %	21,9 ±0,9	19,2 ±0,1	17,6 ±0,4	19,7 ±0,2	19,1 ±0,2	18 ±0,4		
σ _{0,2} , МПа	354 ±11	382 ±10	392 ±4	383 ±4	394 ±9	393 ±13		
σ _B , МПа	485 ±3	492 ±2	502 ±1	497 ±7	505 ±2	503 ±5		
Состояние	УМЗ							
v, мм/мин	5					50		
i, мА/см ²	0	0,3	1	20	400	0	20	400
δ, %	13,1 ±0,2	0,8	1,1	0,7 ±0,2	0,3 ±0,1	11,2 ±0,3	1,4	1,2 ±0,1
δ _p , %	3,1 ±0,9	-	-	-	-	1,9 ±0,1	-	-
σ _{0,2} , МПа	461 ±64	579	627	549 ±41	512 ±47	536 ±13	552 ±7	487 ±60
σ _B , МПа	837 ±12	845	775	701 ±4	588 ±40	836 ±6	830 ±52	792 ±33

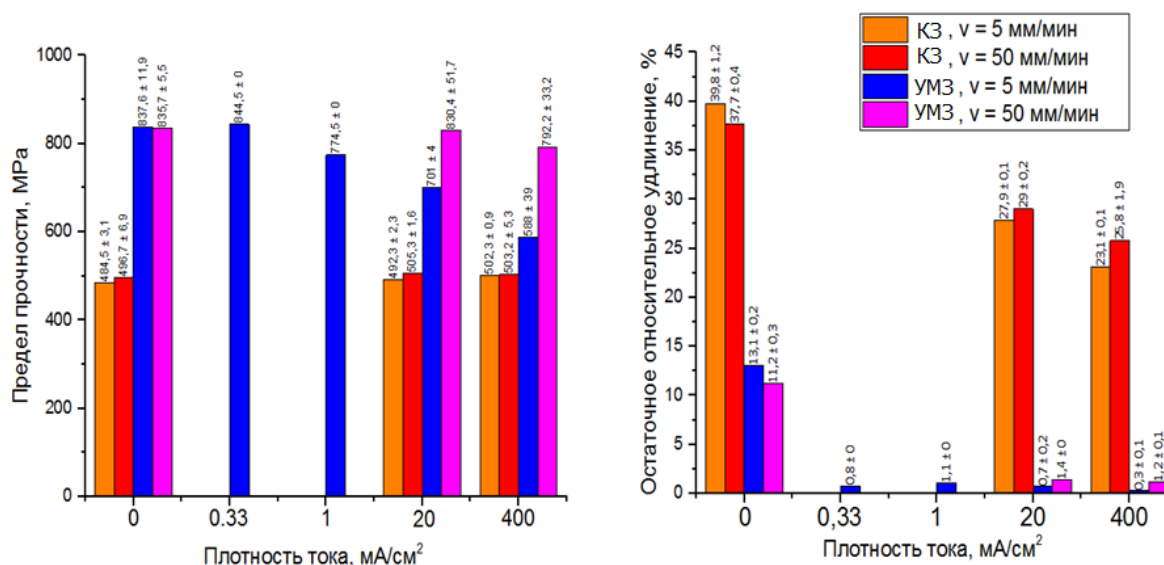


Рисунок 3.5 – Механические характеристики образцов

Проведенный после деформации газовый анализ (рисунок 3.6) показал общее падение концентрации водорода. Наибольшую величину падения продемонстрировали КЗ образцы, наводороженные при $i=400$ мА/см², что может быть связано с наличием блистеров.

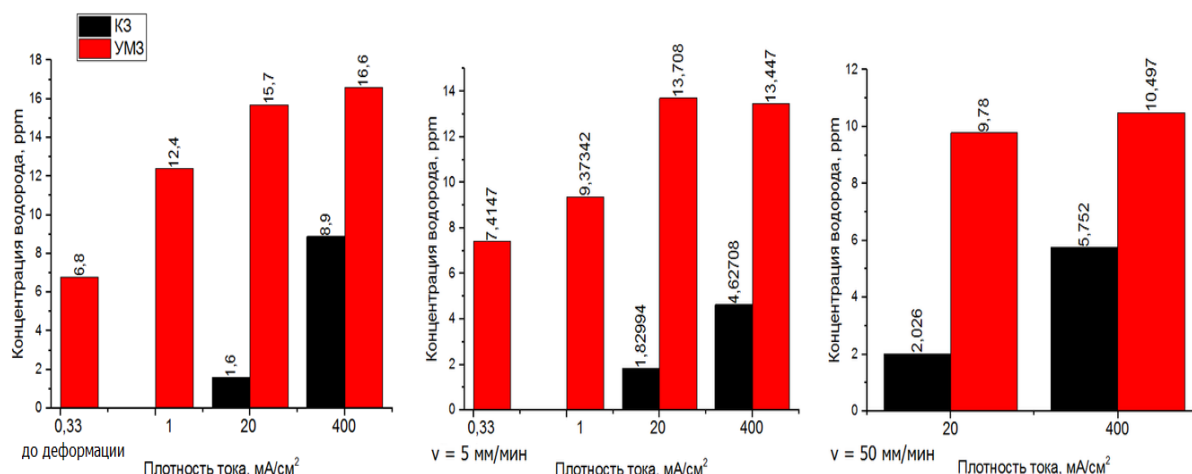


Рисунок 3.6 – Сравнение концентрации водорода до и после деформации

Таким образом, можно заключить:

1. При измельчении зерна стали 09Г2С ее прочность значительно растет, а пластичность – падает.
2. При наводороживании КЗ стали 09Г2С уменьшение ее пластичности происходит за счет сокращения зоны локализованной деформации. Уменьшение пластичности пропорционально концентрации водорода в стали.
3. При наводороживании УМЗ стали 09Г2С ее пластичность падает до крайне низких значений, кривая деформации кардинально меняет вид, разрушение происходит в зоне квазиупругой деформации.
4. После деформации концентрация водорода значительно падает, что с одной стороны связано с выходом водорода из материала в результате воздействия температуры со временем, а с другой, возможно, непосредственно с деформацией материала. Наибольшее падение концентрации показали КЗ образцы, наводороженные при высоких плотностях тока, что может быть связано с наличием блистеров.
5. Уменьшение скорости деформации приводит к усилению охрупчивания наводороженных образцов.

3.4 Макро- и микрофрактографический анализ изломов

По данным макрофрактографического анализа, независимо от микроструктуры образцы стали 09Г2С, не подвергавшиеся наводороживанию разрушаются с образованием вязких изломов с типичным ямочным рельефом (рисунок 3.7, а, б, д, е).

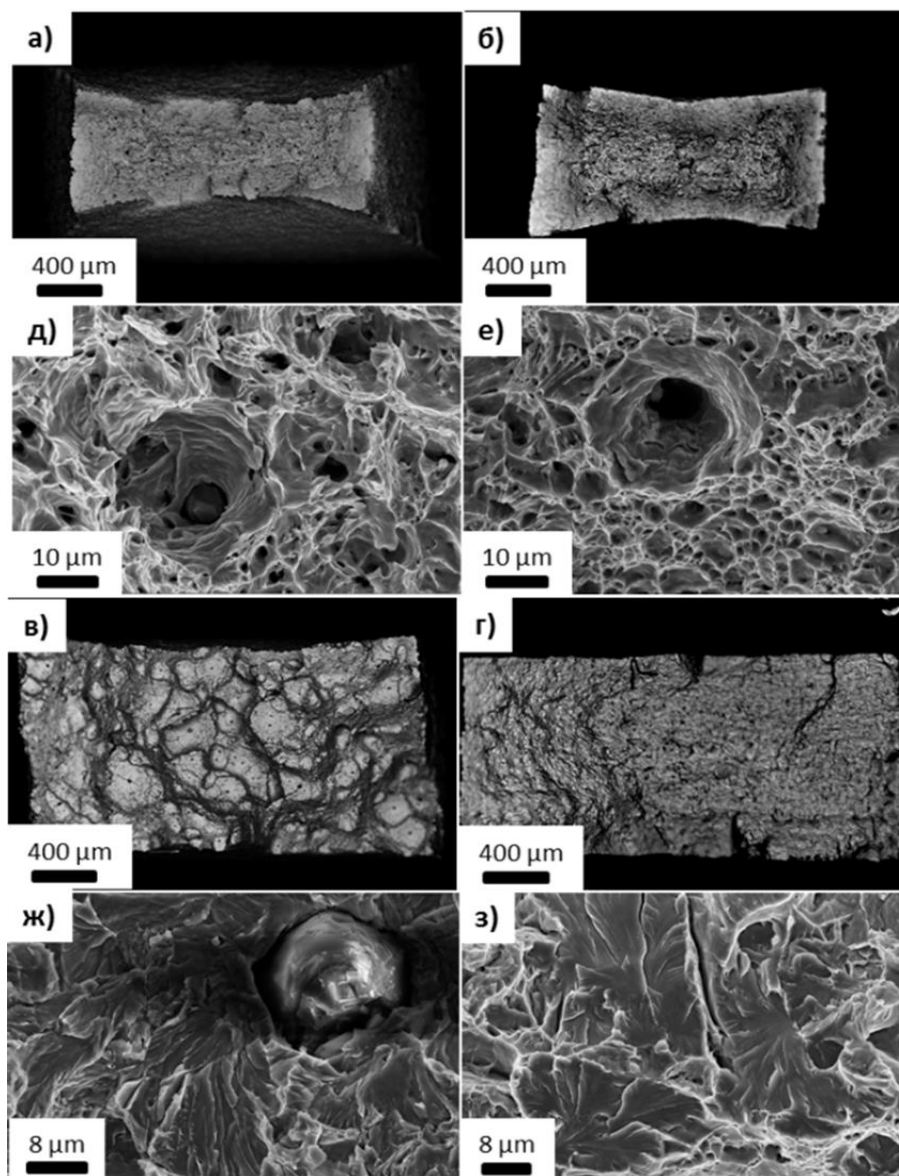


Рисунок 3.7 – Микрофрактография изломов образцов: а) –КЗ (ненаводороженный), б) – КЗ ($i=400 \text{ мА/см}^2$), в) – УМЗ (ненаводороженный), г) – УМЗ ($i=400 \text{ мА/см}^2$).

Изломы наводороженных образцов с КЗ структурой состоят из областей хрупкого и вязкого типа (рисунок 3.7, в, ж). Основная часть излома покрыта округлыми светлыми участками хрупкого разрушения известными как дефекты типа «рыбий глаз». Их поверхность состоит из фасеток квази-скола. Изломы наводороженных образцов с УМЗ структурой полностью хрупкие (рисунок 3.7, г). Поверхность разрушения имеет морфологию квази-скола (рисунок 3.7, з). Тем не менее, внешний вид данного типа квази-скола отличается от того, который наблюдается в изломах КЗ образцов. В данном случае многие фасетки гораздо больше напоминают фасетки низкотемпературного транскристаллитного скола. Как следует из общего вида излома (рисунок 3.7, г), очаг разрушения наводороженного УМЗ образца, как правило, расположен вблизи его поверхности. По всей видимости, разрушение происходит за счет мгновенного распространения трещины от одного края образца до другого.

Таким образом, можно заключить:

1. Образцы стали 09Г2С, не подвергавшиеся наводороживанию разрушаются с образованием вязких изломов с типичным ямочным
2. Изломы наводороженных образцов с КЗ структурой состоят из областей хрупкого и вязкого типа, были обнаружены дефекты типа «рыбий глаз».
3. Изломы наводороженных образцов с УМЗ структурой полностью хрупкие, поверхность разрушения имеет морфологию квази-скола, внешний вид данного типа квази-скола отличается от того, который наблюдается в изломах КЗ образцов – в данном случае многие фасетки гораздо больше напоминают фасетки низкотемпературного транскристаллитного скола.
4. Очаг разрушения наводороженного УМЗ образца, как правило, расположен вблизи его поверхности. По всей видимости, разрушение происходит за счет мгновенного распространения трещины от одного края образца до другого.

Общие выводы

1. При одинаковом режиме наводороживания концентрация диффузионно-подвижного водорода в стали с УМЗ структурой может быть существенно больше, чем в стали с обычной крупнозернистой (КЗ) структурой.
2. Создание в низкоуглеродистой стали 09Г2С УМЗ структуры методом интенсивной пластической деформации значительно повышает ее склонность к водородному охрупчиванию.
3. Возможность использования стали с УМЗ структурой в условиях, где существует риск даже незначительного насыщения водородом, должна предварительно тщательно изучаться в каждом конкретном случае.

Список использованной литературы

1. Lynch S. Hydrogen embrittlement phenomena and mechanisms//Corros Rev.2012.№30.pp.105–123.
2. Шрейдер А.В. Водород в металлах // Химия. Москва: Знание, 1979. 64 с.
3. Мороз Л.С., Чечулин Б.Б. Водородная хрупкость металлов. “Металлургия”, 1967. 255 с
4. Колачев Б.А. Водородная хрупкость металлов. М.: Metallurgy, 1985. 216 с.
5. Арчаков Ю.И. Водородная коррозия стали . М: Metallurgy, 1985. 192 с.
6. Карпенко Г.В., Крипякевич Р.И. Влияние водорода на структуру и свойства сталей. М.: Metallurgizdat, 1962. 198 с.
7. Rehbinder P.A. New Physico-Chemical Phenomena in the Deformation and Mechanical Treatment of Solids // Nature. 1947. Vol. 159, № 4052. pp. 866.
8. Oriani R.A. Hydrogen Embrittlement of Steels // Annual Review of Materials Science. 1978. Vol. 8, № 1. pp. 327–357.
9. Ажажа В.М., Вьюгов П.Н., Копанец И.Е. [и др.] Накопление и удержание водорода и дейтерия в сплавах циркония и низколегированных сталях с добавками геттерных сплавов на основе циркония // Национальный научный центр «Харьковский физико-технический институт», 2006. №1, с 41-49.
10. Карпенко Г.В., Крипякевич Р.И. Влияние водорода на структуру и свойства сталей. М.: Metallurgizdat, 1962. 198 с.
11. Pfeil L.B. The Effect of Occluded Hydrogen on the Tensile Strength of Iron // Proc. R. Soc. Lond. A. 1926. Vol. 112, № 760. pp. 182–195.

12. Troiano A.R. The role of hydrogen and other interstitials in the mechanical behavior of metals // Transactions of ASM. 1960. Vol. 52, № 1. pp. 54–80.
13. Tien J.K. et al. On the role of time delayed hydrogen assisted plastic zone growth on subcritical crack growth in high strength steels // Scripta Metallurgica. 1980. Vol. 14, № 6. pp. 583–590.
14. Tabata T., Birnbaum H.K. Direct observations of hydrogen enhanced crack propagation in iron // Scripta Metallurgica. 1984. Vol. 18, № 3. pp. 231–236.
15. Валиев Р.З., Александров И.В. Объемные наноструктурные металлические материалы. М.: Академкнига, 2007. - 398 с.
16. Яковлева С.П., Махарова С.Н. Механические свойства стали 09Г2С при низкотемпературном отжиге после холодного равноканального углового прессования // Институт физико-технических проблем Севера им. В.П. Ларионова СО РАН, 2010. №1, с 589-591.
17. Panov D. O., Simonov Yu. N., Leont'ev P. A., Smirnov A. I. and Zayats L. Ts. A study of phase and structural transformations of hardened low-carbon steel under conditionsof multiple intense heat effect // Metal Science and Heat Treatment, Vol. 54, Nos. 11 – 12, March, 2013. P. 582-586.
18. Андриевский Р.А., Рагуля А.В. Наноструктурные материалы. Уч. пособие. М.: Издательский центр «Академия», 2005. – 117 с.
19. Андриевский Р.А. Наноструктурные материалы – состояние разработок и применение. // Перспективные материалы. 2001. №6. С.5–11.
20. Югай С.С., Каменева А.Л. Объемные наноструктурные материалы и наноструктурированные покрытия. // Научно-популярное пособие.
21. Головин Ю.И. Введение в нанотехнологию. – М.: Изд-во «Машиностроение –1», 2003 – 112 с.
22. Gleiter H. Nanostructured materials: basic concepts and microstructure.// Acta mater., 2000. V.48. P.1-29.

23. Балоян Б.М., Колмаков А.Г., Алымов М.И., Кротов А.М. Наноматериалы. Классификация, особенности свойств, применение и технологии получения. Учебное пособие // Москва, 2007. – 125с.
24. Алымов М.И. Механические свойства нанокристаллических материалов. – М.: МИФИ, 2004. – 32 с.
25. Влияние деформации в режиме сверхпластичности на механические свойства стали 45 / О.А. Кайбышев, Л.И. Даутова, Г.А. Салищев, К.Г. Фархутдинов // Проблемы машиностроения и надежности машин. – 1991. – № 2. – С. 89–92
26. Алымов М.И., Зеленский В.А. Методы получения и физико-механические свойства объемных нанокристаллических материалов. - М.: МИФИ, 2005. – 52 с.
27. Новые материалы. Под ред. Ю.С. Карабасова – М.: МИСИС, 2002 – 736 с.
28. Андриевский Р. А. Наноматериалы: концепция и современные проблемы. // Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И.Менделеева), 2002, т. XLVI, №5, с. 50-56.
29. Алферов Ж.И., Копьев П.С., Сурис Р.А. и др. Наноматериалы и нанотехнологии. // Нано- и микросистемная техника. 2003. №8. С.3-13.
30. Алфимов С.М., Быков В.А., Гребенников Е.П. и др. Развитие в России работ в области нанотехнологий. // Нано- и микросистемная техника. 2004. №8. С.2-8.
31. Zharebtsov S.V., Salishchev G.A., Galeyev R.M., Valiakhmetov O.R., Mironov S.Yu, Semiatin S.L., Production of submicrocrystalline structure in large-scale Ti-6Al-4V billet by warm severe deformation processing. Scripta Materialia, 51, 2004, p.1147-1151.
32. Столяров В.В. Деформационные методы измельчения структуры. // Институт машиноведения им. А.А. Благонравова РАН. 2013. №8 – 36 с.
33. Бейгельзимер Я.Е. и др. // Физика и техника высоких давлений. 1999. №9 (3), 109 с.

34. Гольдштейн М.И., Грачев С.В., Векслер Ю.Г. Специальные стали: Учебник для вузов — М.: Металлургия, 1985. — 408 с.
35. Сорокин В.Г. Марочник сталей и сплавов / В. Г. Сорокин, А. В. Волосникова, С. А. Вяткин и др.; Под общ. ред. В. Г.Сорокина.— М.: Машиностроение, 1989. — 640 с.
36. Сокол И.Я. Структура и коррозия металлов и сплавов / Справочное издание / Сокол И. Я., Ульянов Е. А., Фельдгандлер Э. Г. и др. — М.: Металлургия, 1989. — 400 с.
37. Мордовской П.Г. Микроструктура и распределение углерода после объемного наноструктурирования конструкционной стали 09Г2С // XXXII Международной научно-практической конференции «Технические науки - от теории к практике»: Материалы конференции /Россия, г. Новосибирск, 2014 .
38. Мордовской П.Г. Повышение прочности и износостойкости феррито-перлитной стали при объемном наноструктурировании мегапластическим деформированием с низкотемпературным отжигом // Институт физико-технических проблем Севера им. В.П. Ларионова / Автореферат. 2014. 28 с.
39. Szost B. A., Vegter R. H. Hydrogen trapping mechanisms in nanostructured steels // SKF Engineering and Research Centre, Kelvinbaan 16, 3439 MT Nieuwegein, the Netherlands.
40. Мерсон Е.Д. и др. Влияние плотности тока электролитического наводороживания на концентрацию диффузионно-подвижного водорода в низкоуглеродистой стали марки S235JR // Вектор науки ТГУ. 2015. (в редакции).
41. Merson E., Vinogradov A., Merson D.L. Application of acoustic emission method for investigation of hydrogen embrittlement mechanism in the low-carbon steel // J. Alloys Compd. 2015. Vol. 645. P. S460–S463.
42. Merson E.D. et al. Effect of strain rate on acoustic emission during hydrogen assisted cracking in high carbon steel // Mater. Sci. Eng. A. 2012. Vol. 550. P. 408–417.

43. Petch N.J. XXX. The lowering of fracture-stress due to surface adsorption // Philosophical Magazine. Taylor & Francis, 1956. Vol. 1, № 4. pp. 331–337.
44. Orowan E. The Fatigue of Glass Under Stress // Nature. 1944. Vol. 154, № 3906. pp. 341–343.
45. Reh binder P.A. New Physico-Chemical Phenomena in the Deformation and Mechanical Treatment of Solids // Nature. 1947. Vol. 159, № 4052. pp. 866.
46. Beachem C. A new model for hydrogen-assisted cracking (hydrogen “embrittlement”) // Metallurgical and Materials Transactions. Springer Boston, 1972. Vol. 3, № 2. pp. 437–451.
47. Birnbaum H.K., Sofronis P. Hydrogen-enhanced localized plasticity—a mechanism for hydrogen-related fracture // Materials Science and Engineering: A. 1994. Vol. 176, № 1–2. pp. 191–202.
48. Robertson I.M. The effect of hydrogen on dislocation dynamics // Engineering Fracture Mechanics. 2001. Vol. 68, № 6. pp. 671–692.
49. Ботвина Л.Р. Разрушение: кинетика, механизмы, общие закономерности. М.: Наука, 2008. 334 с.
50. Nibur K.A., Bahr D.F., Somerday B.P. Deformation Behavior in Materials Susceptible to Hydrogen Embrittlement // 11th Intern. Conf. on Fracture. Turin (Italy), 2005.
51. Venegas V. et al. Use of EBSD to Study Hydrogen Induced Cracking in Pipeline Steel // 11th Intern. Conf. on Fracture. Turin (Italy), 2005.
52. Koyama M. et al. Hydrogen-induced cracking at grain and twin boundaries in an Fe–Mn–C austenitic steel // Scripta Materialia. 2012. Vol. 66, № 7. pp. 459–462.
53. Ажогин Ф.Ф. Коррозионное растрескивание и защита высокопрочных сталей. М: Металлургия, 1974. 256 с.
54. Hirth J.P., Carnahan B. Hydrogen adsorption at dislocations and cracks in Fe // Acta Metallurgica. 1978. Vol. 26, № 12. pp. 1795–1803.

55. Швачко В.И. Водородная хрупкость ОЦК — сплавов железа // Вопросы атомной науки и техники. 2000. № 5. С. 79–86.
56. Никольский И.В. Наводороживание стали при кислотном травлении. М.: Просвещение, 1968. 135 с.
57. Giuliani L., Mirabile M., Sarracino M. Embrittlement kinetics of N 80 steel in H₂S environment // Metallurgical and Materials Transactions B. Springer Boston, 1974. Vol. 5, № 9. pp. 2069–2073.
58. Tsai S.Y., Shih H.C. Correlation between acoustic emission signals and hydrogen permeation in high strength, low alloy steel cracking in wet H₂S. Pennington, NJ, ETATS-UNIS: Electrochemical Society, 1998. Vol. 145, № 6.
59. De Moraes F.D., Bastian F.L., Ponciano J.A. Influence of dynamic straining on hydrogen embrittlement of UNS-G41300 and UNS-S31803 steels in a low H₂S concentration environment // Corrosion Science. 2005. Vol. 47, № 6. pp. 1325–1335.
60. Gafarov A. et al. Methods of checking corrosion of pipes and equipment // Chemical and Petroleum Engineering. Springer New York, 1997. Vol. 33, № 2. pp. 220–229.
61. Кузнецов В.В., Халдеев Г.В., Кичигин В.И. Наводороживание металлов в электролитах. М.: Машиностроение, 1993. 244 с.
62. Гладышев С.А., Скворцов А.И., Кондратов В.М. Исследование водородной хрупкости высокопрочной стали методом амплитудно-зависимого внутреннего трения // Интеркристаллитная хрупкость сталей и сплавов: Тез. докл. Всесоюз. науч. -техн. конф. Ижевск, 1984. С. 260–261.
63. Ефименко Л.А. [и др]. Оценка степени водородного охрупчивания низкоуглеродистых сталей // Альтернативная энергетика и экология. 2004. № 9. С. 22–25.
64. Ткачев В.И., Холодный В.И., Витвицкий В.И. Водородная усталость сталей // International Scientific Journal for Alternative Energy and Ecology. 2004. Том 3, № 11. С. 34–36.

65. Бурнышев И.Н., Абрамов К.А. Об акустической эмиссии при наводороживании малоуглеродистой стали // Письма в ЖТФ. 2009. Том 35, № 2. С. 90–94.
66. Srinivasan K.N., Selvam M., Venkata Krishna Iyer S. Hydrogen permeation during zinc-manganese alloy plating // Journal of Applied Electrochemistry. Springer Netherlands, 1993. Vol. 23, № 4. pp. 358–363.
67. Vasilenko I.I., Karpenko G. V, Tkachenko N.N. Effect of electrodeposited coatings upon the strength of heat treated steel in air and in corrosive media liable to cause hydrogen embrittlement // Materials Science. Springer New York, 1966. Vol. 1, № 6. pp. 476–478.
68. Еремеев И.В., Белоглазов С.М. Распределение водорода, абсорбированного при хромировании в осадке и при поверхностных слоях стали // Вестник Балтийского федерального университета им. И. Канта. 2011. № 11. С. 95–98.
69. Hillier E.M.K., Robinson M.J. Hydrogen embrittlement of high strength steel electroplated with zinc–cobalt alloys // Corrosion Science. 2004. Vol. 46, № 3. pp. 715–727.
70. Mirkova L. et al. Hydrogen evolution and permeation into steel during zinc electroplating; effect of organic additives // Journal of Applied Electrochemistry. Springer Netherlands, 2001. Vol. 31, № 6. pp. 647–654.
71. Государственный комитет СССР по управлению качеством продукции и стандартам. ГОСТ 17745-90. Стали и сплавы. Методы определения газов. // Стали и сплавы. Москва: Издательство стандартов, 1990. 12 с.
72. Полянский А.М., Полянский В.А., Попов-Дюмин Д.Б. Опыт использования анализатора АВ-1 для исследования динамики высокотемпературной вакуумной экстракции водорода из металлических образцов // Фазовые превращения и прочность кристаллов. Сборник тезисов III Международной конференции посвященной памяти академика Г.В. Курдюмова. Черноголовка, 2004. С. 185.

73. Полянский А.М., Полянский В.А., Попов-Дюмин Д.Б. Водородная диагностика механического состояния конструкционных материалов. С. 1–11.
74. Морозов А.Н. Водород и азот в стали. М.: Металлургия, 1968. 280 с.
75. Акустическая эмиссия. Термины, определения и обозначения: ГОСТ 27655-88. Издательство стандартов, 1988. 12 с.
76. Мерсон Д.Л., Разуваев А.А., Тетюева Т.В. Влияние наводороживания статически напряженных трубных сталей на их механические свойства и акустическую эмиссию // Вестник Тамбовского университета. Серия Естественные и технические науки. 2000. Том 5, № 2-3. С. 365–367.
77. Wang Z.F., Zhu Z., Ke W. Behavior of acoustic emission for low-strength structural steel during fatigue and corrosion fatigue // Metallurgical and Materials Transactions A. Springer Boston, 1991. Vol. 22, № 11. pp. 2677–2680.
78. Wang Z.F. [et al.] Dependence Of Acoustic Emission For Low Strength Steels Upon The Embrittlement And The Plastic Zone Reduction At The Crack Tip During Corrosion Fatigue Crack Propagation // Fatigue & Fracture of Engineering Materials & Structures. Blackwell Publishing Ltd, 1993. Vol. 16, № 4. pp. 441–451.
79. Merson D. [et al.] Acoustic Emission during Hydrogen Charging of a Pipeline Steel // ISIJ International. 2011. Vol. 51, № 10. pp. 1682–1687.
80. Padmanabhan R., Suriyayothin N., Wood W. Grain size-acoustic emission relationships in hydrogen induced delayed cracking // Metallurgical and Materials Transactions A. Springer Boston, 1983. Vol. 14, № 11. pp. 2357–2362.
81. Dedhia D.D., Wood W.E. Application of acoustic emission analysis to hydrogen-assisted cracking // Materials Science and Engineering. 1981. Vol. 49, № 3. pp. 263–273.
82. Merson E.D. [et al.] Effect of strain rate on acoustic emission during hydrogen assisted cracking in high carbon steel // Materials Science and Engineering: A. 2012. Vol. 550, № 0. pp. 408–417.

83. Skal's'kyi V. Acoustic-emission investigation of the sensitivity of spring steel to hydrogen degradation // *Materials Science*. Springer New York, 1999. Vol. 35, № 4. pp. 572–580.
84. Proverbio E., Longo P. Sub critical crack growth in hydrogen assisted cracking of cold drawn eutectoid steel // *Corrosion Science*. 2007. Vol. 49, № 6. pp. 2421–2435.
85. Kudryavtsev V.N. et al. Detection of Hydrogen Embrittlement of a Carbon Steel by Acoustic Emission // *Corrosion*. 1981. Vol. 37, № 12. pp. 690–695.
86. Белоглазов С.М. Наводороживание стали при электрохимических процессах. Л.: Издательство Ленинградского университета, 1975. 412 с.
87. Skal's'kyi V.R., Andreikiv O.E., Serhienko O.M. Investigation of the Plastic Deformation of Materials by the Acoustic Emission Method (Review) // *Materials Science*. Kluwer Academic Publishers-Plenum Publishers, 2003. Vol. 39, № 1. pp. 86–107.
88. Hatano H. Strain-rate dependence of acoustic-emission power and spectra in aluminum alloys // *Journal of Applied Physics*. AIP, 1976. Vol. 47, № 9. pp. 3873–3876.
89. Wadley R.N.G., Scruby C.B., Shrimpton G. Quantitative acoustic emission source characterisation during low temperature cleavage and intergranular fracture // *Acta Metallurgica*. 1981. Vol. 29, № 2. pp. 399–414.
90. Золоторевский В.С. Механические свойства металлов. М.: Металлургия, 1983. 352 с.
91. Vaughan H.G., De Morton M.E. The influence of hydrogen on the yield-point of mild steel // *Acta Metallurgica*. 1956. Vol. 4, № 2. pp. 224–225.

Приложение А

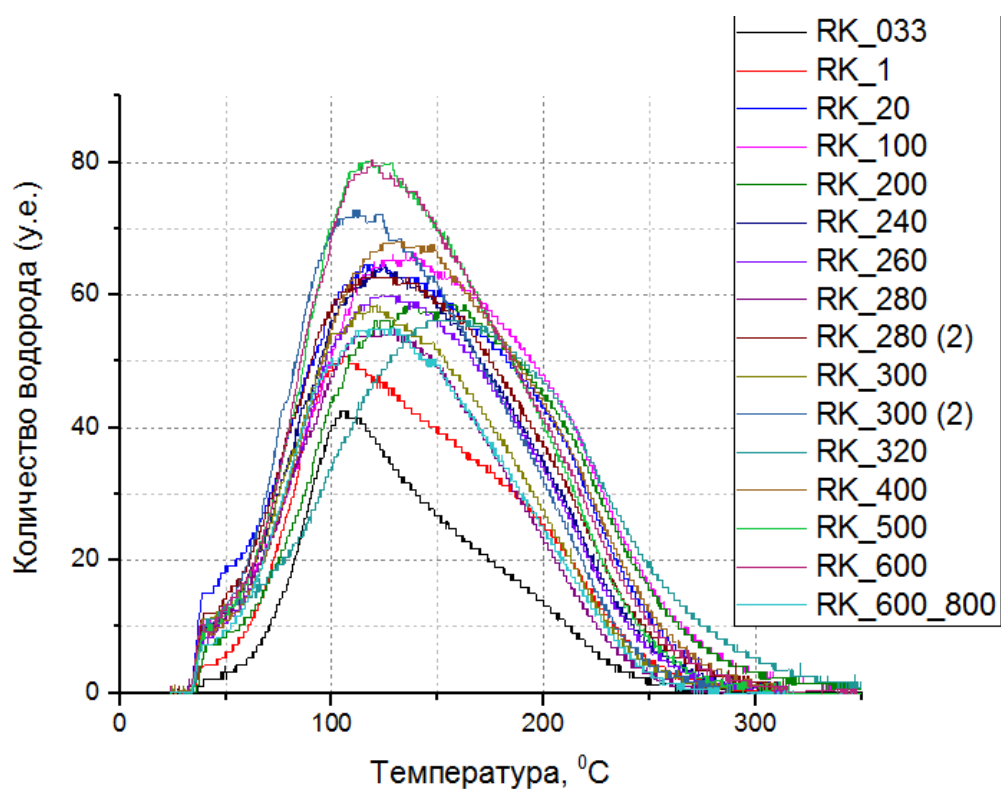
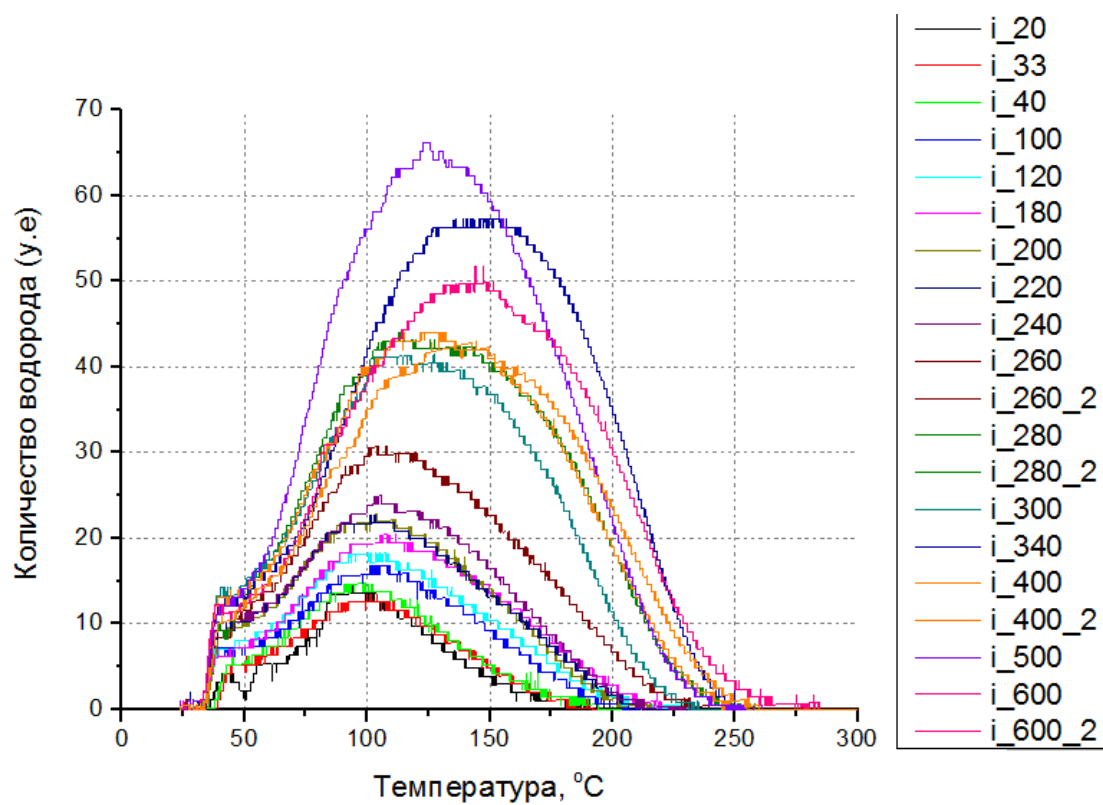


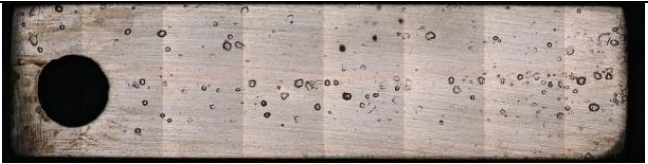
Рисунок А.1 – Кривые экстракции

Приложение Б

Таблица Б.1 – Макроанализ поверхности образцов

i0.33			
i20			
i40			
i100			
i120			
i180			
200			
220			
i260			

Продолжение таблицы Б.1

i280			
i300			
i340			
i400			
i500			
i600			
i600 (800)			
RK 0.33			
RK 1			
RK 20			

Продолжение таблицы Б.1

RK 100			
RK 200			
RK 240			
RK 280			
RK 300			
RK 320			
RK 400			
RK 500			
RK 600			
RK 600 (800)			

Приложение В

Список публикаций по результатам выполнения магистерской диссертации:

1. **Мягких П.Н.**, Мерсон Е.Д., Клевцов Г.В. Влияние водорода на механические свойства ультрамелкозернистой стали 09Г2С. «Физическое материаловедение». VII Международная школа с элементами научной школы для молодежи (Тольятти, 31 января- 5 февраля 2016 г.). Сборник конкурсных докладов.- Тольятти: ТГУ, 2016.- С. 123-128.

2. Мерсон Е.Д., Клевцов Г.В., Валиев Р.З., Ганеев А.В., **Мягких П.Н.** Особенности наводороживания стали 09Г2С с ультрамелкозернистой структурой. «Актуальные проблемы физического материаловедения стали и сплавов» XXIII Уральская школа металловедов-термистов, посв. 100-лет. Со дня рожд. проф. А.А. Попова и «Физическое материаловедение» VII Международная школа с элементами научной школы для молодежи (31 января - 5 февраля 2016 г.) Сборник материалов.- Тольятти: ТГУ, 2016.- С. 27-28.

3. Мерсон Е.Д., Клевцов Г.В., Валиев Р.З., Ганеев А.В., **Мягких П.Н.**, Фесенюк М.В. Механизм разрушения и акустическая эмиссия в стали 09Г2С с ультрамелкозернистой структурой. «Актуальные проблемы физического материаловедения стали и сплавов» XXIII Уральская школа металловедов-термистов, посв. 100-лет. Со дня рожд. проф. А.А. Попова и «Физическое материаловедение» VII Международная школа с элементами научной школы для молодежи (31 января - 5 февраля 2016 г.) Сборник материалов.- Тольятти: ТГУ, 2016.- С. 25-26.

4. Мерсон Е.Д., Клевцов Г.В., Валиев Р.З., Ганеев А.В., **Мягких П.Н.** Влияние наводороживания на механические свойства и механизм разрушения наноструктурированной стали 09Г2С. XXII Петербургские чтения по проблемам прочности к 110-летию со дня рождения академика С.Н. Журкова и 85-летию со дня рождения профессора В.А. Лихачева, 12-14 апреля 2016 г. Санкт-Петербург.