

УДК 620.193.46/.47:620.194.2

О ХАРАКТЕРИСТИКАХ И РОЛИ КОТТРЕЛЛОВСКИХ КОСЕГРЕГАЦИЙ УГЛЕРОДА И ВОДОРОДА В ДЕФОРМАЦИОННОМ СТАРЕНИИ И ОХРУПЧИВАНИИ РЯДА СТАЛЕЙ

© 2023 г. Ю. С. Нечаев^а, *, Е. А. Денисов^б, Н. А. Шурыгина^а, А. О. Черетаева^с,
Н. С. Морозов^а, В. П. Филиппова^а, Н. М. Александрова^а

^аНаучный центр металловедения и физики металлов,
Центральный научно-исследовательский институт черной металлургии
им. И.П. Бардина, Москва, 105005 Россия

^бСанкт-Петербургский государственный университет,
Санкт-Петербург, 199034 Россия

^сНаучно-исследовательский институт прогрессивных технологий,
Тольяттинский государственный университет, Тольятти, 445020 Россия

*e-mail: yuri1939@inbox.ru

Поступила в редакцию 12.12.2022 г.

После доработки 14.02.2023 г.

Принята к публикации 14.02.2023 г.

Работа посвящена изучению характеристик фазоподобных “атмосфер” Коттрелла (карбогидридоподобных косегрегаций углерода и водорода) на дислокациях в мартенситной и ферритной составляющих в высокопрочной аустенитной стали с пластичностью, наведенной превращением, в связи с проблемами старения, водородного охрупчивания и деградации ряда сталей при эксплуатации. Особое внимание уделено углубленной обработке (новая методика) и анализу термодесорбционных спектров водорода для ряда сталей и железа (в качестве материала сравнения). Были использованы методы термодинамического анализа, методология определения термодинамических характеристик (концентраций водорода, энергий активации и констант скорости десорбционных процессов) и природы “ловушек водорода” посредством анализа наиболее представительных термодесорбционных данных, сопоставления с теоретическими и соответствующими данными, полученными методом трехмерной атомно-зондовой томографии. Проведенные исследования показали возможность образования коттрелловских карбогидридоподобных косегрегаций углерода и водорода на дислокациях в мартенситной и ферритной фазах в высокопрочной аустенитной стали с высокой пластичностью, наведенной превращением, в частности, позволили впервые определить энергии связи водорода с карбогидридоподобными косегрегациями углерода и водорода на дислокациях в мартенситной и ферритной фазах.

Ключевые слова: аустенитная сталь с пластичностью, наведенной превращением, мартенситная и ферритная составляющие, термодесорбционные спектры водорода, атомно-зондовая томография, карбогидридоподобные “атмосферы” Коттрелла, деформационное старение, водородное охрупчивание сталей.

DOI: 10.31857/S1028096023120178, **EDN:** AAZASO

ВВЕДЕНИЕ

На протяжении последних 25 лет в ряде стран интенсивно развивают и используют в физическом материаловедении атомно-зондовую томографию для изучения фазовых и структурных особенностей многокомпонентных материалов, что отражено в обзорных статьях [1–4].

В обзоре [1] отмечено, что при помощи этой методики было впервые получено [5–10] прямое экспериментальное доказательство (на атомном уровне) существования, предсказанных в [11, 12],

коттрелловских “облаков” (“атмосфер”, сегрегаций) примесей вблизи дислокаций в кристаллических материалах. Следует подчеркнуть, что в работах [5–10] отмечали наличие ряда аномалий для реальных “облаков” Коттрелла, не отвечающих классической (исключительно теоретической) модели Коттрелла, описанной, например, в книге по теории дислокаций [13]. В данных работах показаны, в частности, аномальные результаты для наносегрегаций бора на краевых дислокациях, расположенных в направлениях $\langle 100 \rangle$ в интерметаллиде FeAl. Следует отметить, что эти

результаты рассмотрены и в определенной мере интерпретированы в аналитической работе [14], где показана возможность образования коттрелловских “облаков” как из атомов бора, так и из ковалентных комплексов типа Fe_3B .

В работе [15] использовали метод трехмерной атомно-зондовой томографии для изучения наносегрегаций углерода вблизи дислокации в мартенситной стали, содержащей 0.18 мас. % (т.е. 0.85 ат. %) углерода. В этой работе было показано, что не менее 4/5 углерода находится в наносегрегациях на дислокациях, а также определена сегрегационная емкость по углероду для дислокации атомной длины ($n_c = 21 \pm 3$) в мартенситной стали, на порядок превышающая величину, отвечающую теоретической модели “облаков” Коттрелла [13]. В работе [15] было экспериментально показано наличие карбидоподобной кластеризации углерода вблизи дислокации в мартенситной матрице, что также не соответствует теоретической модели “облаков” Коттрелла [13]. Аномальные результаты [15] рассмотрены в монографии [16], посвященной обзору наиболее важных достижений физического материаловедения и истории его становления, а также в аналитических обзорах [17, 18], где, в частности, показано, что диаметр коттрелловских фазоподобных (карбидоподобных кластеров) наносегрегаций углерода вблизи дислокаций при плотности дислокаций $\rho_{disl} \approx 5 \times 10^{11} \text{ см}^{-2}$ в мартенсите составляет $\sim 14 \text{ нм}$, усредненная локальная концентрация углерода в “облаках” может достигать до $\sim 8 \text{ ат. \%}$, а состав отдельных сегрегационных кластеров может достигать величины порядка 25 ат. %, т.е. быть близким к Fe_3C [17, 18].

Настоящая работа посвящена изучению коттрелловских карбогидридоподобных сегрегаций углерода и водорода на дислокациях в мартенситной и ферритной фазах в высокопрочной аустенитной стали с пластичностью, наведенной превращением – ПНП-стали (TRIP), особой группе сталей с высокими показателями прочности, пластичности и трещиностойкости – в связи с актуальными проблемами деформационного старения, водородного охрупчивания и стресс-коррозионного разрушения сталей при эксплуатации [18–21]. Для этого использованы методологические подходы и результаты работ [14, 17–49], в частности, экспериментальные данные для высокопрочных сталей из работ [43–46]. Основная цель работы – показать возможность образования коттрелловских карбогидридоподобных ко-сегрегаций углерода и водорода на дислокациях в мартенситной и ферритной фазах в ПНП-стали, и в частности, определить энергии связи водорода с карбогидридоподобными ко-сегрегациями углерода и водорода на дислокациях в мартенситной и ферритной фазах в ПНП-стали.

МЕТОДОЛОГИЯ

В настоящей работе, как и в ряде предыдущих работ [17–19, 22–24, 27], были использованы классические методы термодинамического анализа соответствующих экспериментальных и теоретических данных, имеющие характер “опосредованного” эксперимента и позволяющие получать новое знание, не ограниченное рамками какого-либо заранее заданного атомного механизма или модели процесса. Так, в аналитическом обзоре [17] представлены результаты термодинамического анализа соответствующих данных для определения природы и характеристик состояний углерода в сталях; в аналитическом обзоре [22] – для определения природы и характеристик гидридоподобных сегрегаций водорода на дислокациях в палладии; а в аналитической работе [27] – для определения характеристик и состояний границ зерен в металлических материалах при сверхпластичном или интенсивном деформировании. Эти методы (в таком классическом понимании) сравнительно мало использованы российскими и зарубежными исследователями в последние 30 лет. Это может быть связано с кажущейся простотой таких методов (по сравнению с широко применяемыми современными теоретическими методами) и недостаточным пониманием глубины и возможностей методов термодинамического анализа. Следует отметить, что даже в известной монографии по термодинамике конденсированного состояния вещества [28] можно обнаружить примеры нарушения второго закона термодинамики. В часто цитируемых работах [29, 30] использовали теоретическую модель Ориани [31] для термодинамического описания процесса распределения водорода между дислокациями и неискаженной решеткой кристаллического материала (палладия), однако не учитывали известные необходимые условия применимости данной модели. Как показано в аналитическом обзоре [22], это могло привести к неадекватности обработки и интерпретации соответствующих экспериментальных данных.

В настоящей работе была также использована методика [32–35] определения термодинамических характеристик и природы “ловушек водорода” посредством анализа термодесорбционных спектров и других данных для ряда высокопрочных сталей [43, 44] в связи с проблемами деформационного старения, водородного охрупчивания и стресс-коррозионного разрушения трубных сталей при эксплуатации [18–21, 25, 26, 36–38].

Методика [32–35] была разработана для обработки, анализа и интерпретации спектров, водорода полученных с использованием метода термодесорбционной спектроскопии (ТДС) при одной скорости нагрева. Методика позволяет изучать различные состояния водорода и определять от-

вечающие им характеристики, в том числе константы скорости и энергии активации десорбционных процессов. Экспериментальная часть методики не менее информативна, но гораздо менее трудоемка по сравнению с общепринятой (для определения таких характеристик) методикой Киссинджера, требующей использования нескольких скоростей нагрева и имеющей жесткие границы применимости [33, 40–42]. Примененная нами методика основана на аппроксимации гауссианами термодесорбционных спектров водорода и обработке пиков в приближении реакций первого и второго порядка. Методика включает использование нестандартных критериев правдоподобия результатов, а также проверку и уточнение результатов с помощью методов численного моделирования, позволяющих аппроксимировать ТДС-спектры водорода не гауссианами, а кривыми, отвечающими реакциям первого или второго порядка.

Методика содержит несколько последовательных этапов ее реализации, включая аппроксимацию ТДС-спектров водорода с помощью кривых Гаусса, отвечающих различным температурам максимальной скорости десорбции T_{\max} ; определенную обработку гауссианов в приближении сорбционных процессов с кинетикой, отвечающей реакциям первого и/или второго порядка, с целью определения энергий активации Q и Q^* [33] и предэкспоненциальных множителей K_0 констант скорости процессов десорбции водорода $K(T)$, включая величины констант скорости при T_{\max} (в последнем случае внимание уделяют выполнению требования правдоподобия [33, 34] получаемых значений Q , Q^* и K_0); уточнение полученных значений T_{\max} и K_0 и других параметров исходных термодесорбционных спектров в приближении пиков для процессов (реакций) первого или второго порядка с помощью методов численного моделирования [35].

В конечном счете, методика [33–35] позволяет раскрыть физику процессов десорбции водорода при помощи термодинамического анализа получаемых характеристик термодесорбционных пиков и сопоставления с соответствующими теоретическими и экспериментальными данными.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Обработка термодесорбционных спектров для ряда высокопрочных сталей и железа

В работе [43] изучена термодесорбция водорода из образцов многофазной ПНП-стали и железа (в качестве материала сравнения), а также трех других высокопрочных сталей: феррито-бейнитной стали, феррито-мартенситной двухфазной стали, S550MC высокопрочной низколегируемой стали. Химический состав и морфологии

этих материалов представлены [43]. Образцы подвергали электрохимическому наводороживанию продолжительностью 1 ч при плотности тока $0.8 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ [43].

Образцы ПНП-стали содержали феррит (преобладающая фаза), бейнит, остаточный аустенит и небольшое количество мартенсита; толщина образцов составляла $L = 0.65 \text{ мм}$, размер зерен феррита $l \approx 4.0 \text{ мкм}$. Толщина образцов феррито-бейнитной стали составляла $L = 1.00 \text{ мм}$; размер зерен для ферритной фазы $l \approx 0.5 \text{ мкм}$, а для бейнитной фазы $l \approx 1.5 \text{ мкм}$. Толщина образцов железа (только ферритная фаза) составляла $L = 1.80 \text{ мм}$; размер зерен для ферритной фазы $l \approx 30.0 \text{ мкм}$.

Спектры термодесорбции водорода в [43] получали при четырех скоростях нагрева ($\beta = 20.0, 13.3, 6.7$ и 3.3 К/мин). Спектры для ПНП-стали описывали тремя термодесорбционными пиками (пики 1–3), а спектры для остальных трех сталей и железа – двумя (пики 1 и 2). Энергии активации десорбции водорода (Q), отвечающие каждому из пиков, определяли при помощи метода Киссинджера [39]. Следует отметить, что пик 3 сравнительно небольшой и проявляется при повышенных температурах, в отличие от пиков 1 и 2.

Результаты нашей обработки с помощью методики [33–35] термодесорбционных данных [43] представлены на рис. 1 (для ПНП-стали) и рис. 2 (для железа), а также в табл. 1 (для ПНП-стали и железа) и табл. 2 (для феррито-бейнитной стали). Полученные нами (см. табл. 1 и 2) значения энергий активации десорбции водорода и предэкспоненциальных факторов констант скорости K_0 для трех пиков в ПНП-стали и двух пиков в феррито-бейнитной стали и железе близки к значениям, полученным в [43] при помощи метода Киссинджера. Следует отметить существенное отличие значений энергии активации Q , соответствующей второму пику, что можно связать с известными ограничениями и/или трудностями применения метода Киссинджера для двух перекрывающихся пиков 1 и 2.

Оценка характеристического времени десорбции водорода из железа и сталей. Имеются основания [18, 32, 34] полагать, что процессы десорбции водорода из образцов железа и сталей [43] лимитируются диффузией водорода к ближайшей поверхности образца или соответствующей фазовой составляющей. Кинетическое уравнение и характеристическое время десорбции ($\tau = 1/K$) для каждого из пиков можно представить как:

$$(C_H/C_{0H}) = \exp(-t/\tau), \quad (1)$$

$$\tau = (1/K_0) \exp(-Q/RT), \quad (2)$$

$$K_0 \approx D_{0H}/L^2, \quad (3)$$

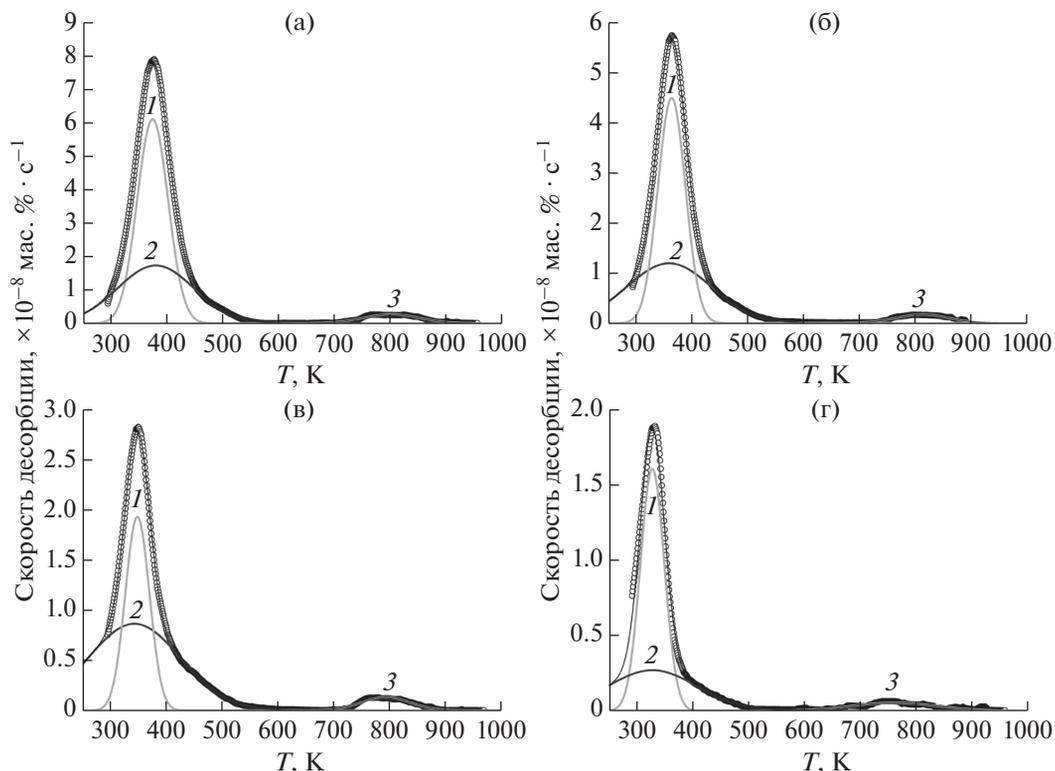


Рис. 1. Аппроксимация гауссианами (сплошные линии, 1–3) спектра термодесорбции водорода [43] (точки), полученного для образца ПНП-стали, подвергнутого электрохимическому наводороживанию при скорости нагрева $\beta = 20$ (а); 13.3 (б); 6.66 (в); 3.33 К/мин (г).

где t – время десорбции, C_{0H} – исходное содержание такого водорода в образце (при $t = 0$), отвечающее данному пику; T – температура в К; R – универсальная газовая постоянная; L – толщина образца или характерный размер соответствующей фазовой составляющей; D_{0H} – предэкспоненциальный фактор коэффициента диффузии (D_H) водорода.

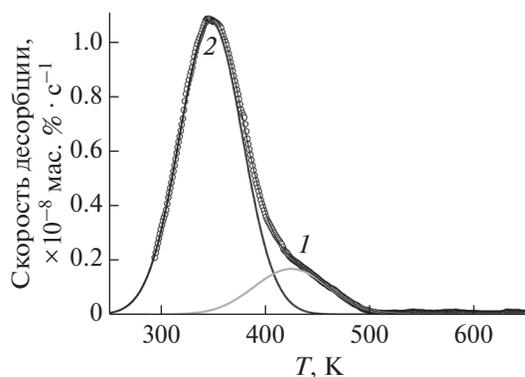


Рис. 2. Аппроксимация гауссианами (сплошные линии, 1–2) спектра термодесорбции водорода [43] (точки), полученного при скорости нагрева $\beta = 6.66$ К/мин для образца железа, подвергнутого электрохимическому наводороживанию.

Используя выражение (1) и значения K_0 и Q из табл. 1 и 2, можно получить для пиков 1 и 2 при $\beta = 6.66$ К/мин и $T = 290$ К значения характеристических времен десорбции водорода, а именно: для железа для пика 1 – 9.50 ч, для пика 2 – 0.60 ч; для ПНП-стали для пика 1 – 0.95 ч, для пика 2 – 0.47 ч; для феррито-бейнитной стали для пика 1 – 0.79 ч, для пика 2 – 0.47 ч. Полученные значения характеристических времен десорбции водорода сопоставимы (в пределах одного порядка величины) со значениями характеристических времен десорбции водорода, которые можно получить из данных [43].

Оценка предэкспоненциального фактора коэффициента диффузии водорода для железа и сталей. Используя выражение (3) и значения K_0 из табл. 1 и 2 при $\beta = 6.66$ К/мин, а также отмеченные выше значения толщин образцов (L), можно получить следующие значения D_{0H} : для железа для пика 1 – 1.0×10^{-2} см²/с, для пика 2 – 9.4×10^{-3} см²/с; для ПНП-стали для пика 1 – 7.6 см²/с, для пика 2 – 1.2×10^{-4} см²/с; для феррито-бейнитной стали для пика 1 – 0.2 см²/с, для пика 2 – 6.7×10^{-6} см²/с. Имеются основания полагать, что полученные значения D_{0H} для пика 1 от ПНП-стали и ферритной фазы мартенситной стали существенно завы-

Таблица 1. Результаты обработки (в приближении процессов первого порядка [33–35]) термодесорбционных спектров водорода [43] для образцов ПНП-стали и железа, подвергнутых электрохимическому наводороживанию: β – скорость нагрева; γ – доля площади данного пика в площади спектра; C_H , (H/Fe) – средняя (по образцу) атомная доля водорода, отвечающая данному пику; погрешность в определении величин Q и K_0 может достигать ~15%)

Пик #	T_{\max} , К	β , К/мин	Q , кДж/моль	K_0 , с ⁻¹	$K(T_{\max}) \times 10^{-3}$, с ⁻¹	Q^* , кДж/моль	γ	$C_H \times 10^{-6}$ (H/Fe)
1	374		33.8	510	9.6	33.6	0.56	7.1
2	380	20	14.0	0.32	3.9	14.0	0.40	5.0
3	801		85.8	2100	5.3	85.5	0.04	0.57
1	364		35.6	950	7.2	35.6	0.53	7.0
2	359	13.3	11.3	0.1	2.3	11.2	0.43	5.7
3	813		94.7	4600	3.8	94.1	0.04	0.5
1	349		37.7	1800	4.1	37.5	0.35	5.3
2	344	6.66	9.4	0.029	1.1	9.5	0.60	9.0
3	794		95.3	3800	2.0	95.2	0.05	0.73
1	329		33.6	440	2.1	33.4	0.57	8.7
2	329	3.33	8.9	0.014	0.55	8.9	0.36	5.5
3	762		51.0	1.8	0.58	50.9	0.07	1.0
1 (Fe)	425	6.66	33.6	33	2.5	33.5	0.16	0.76
2 (Fe)	348		26.6	29	2.9	26.5	0.84	4.1

Таблица 2. Результаты обработки (в приближении процессов первого порядка [33–35]) термодесорбционных спектров водорода [43] для образцов феррито-бейнитной стали, подвергнутых электрохимическому наводороживанию

Пик #	T_{\max} , К	β , К/мин	Q , кДж/моль	K_0 , с ⁻¹	$K(T_{\max}) \times 10^{-3}$, с ⁻¹	Q^* , кДж/моль	γ	$C_H \times 10^{-5}$ (H/Fe)
1	374		32.6	330	9.3	32.6	0.56	1.2
2	394	20	14.9	0.36	3.8	14.9	0.44	0.91
1	367		36.1	980	7.1	36.2	0.57	1.2
2	377	13.3	12.2	0.11	2.3	12.2	0.43	0.95
1	344		37.5	2000	4.2	37.3	0.55	1.3
2	345	6.66	11.4	0.067	1.3	11.3	0.45	1.0
1	332		37.4	1700	2.1	37.4	0.53	1.4
2	332	3.33	9.6	0.019	0.55	9.6	0.38	1.0
3	708		36.3	0.23	0.48	36.2	0.09	0.25

шены; очевидно, здесь в качестве L следует использовать характерный размер соответствующей фазовой составляющей, а не толщину всего образца.

Обработка термодесорбционных спектров для ПНП-стали и железа

В работе [44] изучены с использованием метода ТДС и ряда других методов различные состояния водорода в образцах ПНП-стали, а также

железа (в качестве материала сравнения); и химический состав материалов. Толщина образцов ПНП-стали составляла 0.7 мм, а железа – 1.8 мм. Образцы подвергали холодной пластической деформации (одноосное растяжение, степень деформации $\epsilon = 0, 5, 10, 15\%$) и электролитическому наводороживанию.

В недеформированных ($\epsilon = 0$) образцах ПНП-стали преобладала ферритная составляющая (α) с размером зерен $l \approx 4$ мкм, наряду с областями бейнита, остаточного аустенита (процентное содер-

жание областей остаточного аустенита $C_{RA} \approx 9.6\%$ и небольшого количества мартенсита (процентное содержание областей мартенсита порядка $C_M \approx 2\%$); в образцах железа была только ферритная составляющая с размером зерен $l \approx 120$ мкм. Содержание углерода в остаточном аустените составляло $C_{C(RA)} \approx 1.22$ мас. % (5.7 ат. %). В деформированных ($\epsilon = 5, 10, 15\%$) образцах ПНП-стали имело место уменьшение содержания остаточного аустенита до $C_{RA} \approx 5.2, 3.7$ и 1.8% и увеличение содержания мартенсита до $C_M \approx 6.4, 7.9$ и 9.8% , соответственно.

В недеформированных и деформированных ($\epsilon = 0, 5, 10, 15\%$) наводороженных образцах ПНП-стали изучали [44] три термодесорбционных пика (1–3), аналогичных рассмотренным выше для ПНП-стали из работы [43].

Энергии активации для десорбционных процессов, отвечающих этим трем пикам 1–3 для недеформированных образцов ПНП-стали в работе [44] определяли при помощи метода Киссинджера. Следует отметить, что полученные в работе [44] значения энергий активации совпадают с таковыми, полученными в [43].

В работе [44] были также определены методом экстракции коэффициенты диффузии водорода D_H при 373, 423, 473 и 523 К в недеформированных ($\epsilon = 0\%$) и деформированных ($\epsilon = 15\%$) электролитически наводороженных образцах ПНП-стали. Полученным значениям коэффициентов диффузии для недеформированных и деформированных образцов отвечают одинаковые (в пределах погрешности) значения энергий активации ($Q_H \approx 10.5$ кДж/моль) и предэкспоненциальных факторов коэффициентов диффузии ($D_{0H} \approx 2.4 \times 10^{-5}$ см²/с), т.е. отсутствует деформационный эффект. Отсюда можно оценить коэффициент диффузии водорода в материале при 350 К как $D_H \approx 6.5 \times 10^{-7}$ см²/с.

Представляется целесообразным сопоставление с аналогичными характеристиками диффузии водорода в ферритной решетке с пренебрежимо малым содержанием водородных “ловушек”, полученным в работе [45]: $Q_H \approx 4.5$ кДж/моль, $D_{0H} \approx 5.8 \times 10^{-4}$ см²/с; $D_H \approx 1.2 \times 10^{-4}$ см²/с (при 350 К), что превышает на два порядка значение D_H (при 350 К) для деформированных ($\epsilon = 15\%$) образцов ПНП-стали из работы [44].

Этот эффект можно объяснить влиянием точечных водородных “ловушек” [47, 48]. В данном случае это могут быть растворенные в решетке атомы марганца, атомная доля которых может достигать значения $C_{Mn} \approx 1.6 \times 10^{-2}$ [44]. Эффективный коэффициент диффузии можно представить как [22]:

$$D_{\text{eff}} \approx D/\eta K_B, \quad (4)$$

$$D \approx D_{0H} \exp(-Q/RT), \quad (5)$$

$$D_{\text{eff}} \approx D_{0\text{eff}} \exp(-Q_{\text{eff}}/RT), \quad (6)$$

$$K_B \approx K_{0B} \exp(Q_B/RT), \quad (7)$$

$$Q_{\text{eff}} \approx (Q + Q_B), \quad (8)$$

где атомная доля водородных “ловушек” (η) близка к атомной доле марганца (C_{Mn}), предэкспоненциальный фактор коэффициента диффузии водорода (D_{0H}) близок к таковому для железа из работы [45], эффективный предэкспоненциальный фактор коэффициента диффузии водорода ($D_{0\text{eff}}$) близок к таковому для ПНП-стали из работы [44], энергия активации диффузии водорода (Q) близка к таковой для железа из работы [45], эффективная энергия активации диффузии водорода (Q_{eff}) близка к таковой для ПНП-стали из работы [44]. Отсюда получаем значение $K_{0B} \approx 1.5 \times 10^3$ с⁻¹, а также значение энергии связи атомов водорода с атомами марганца в материале ($Q_B \approx 6.0$ кДж/моль), сопоставимое (в пределах погрешности определения) с значением $Q_B \approx 8.7$ кДж/моль для ферритной фазы из обзора [46].

Отсутствие здесь деформационного эффекта может указывать на описанное в [22] определенное насыщение водородных “ловушек” дислокационного типа, очевидно, имеющее место в условиях применения метода экстракции в [44].

Результаты нашей обработки с помощью методики [33–35] ТДС-данных [44] для ПНП-стали и железа представлены на рис. 3–5, а также в табл. 3 и 4. Эти результаты близки к результатам обработки данных ТДС [43] для ПНП-стали и железа (табл. 1).

Показано (табл. 3), что площадь пика 1 (и отвечающая ей величина S_H) в деформированных ($\epsilon = 5, 10, 15\%$) образцах ПНП-стали возрастают примерно в 3, 7 и 12 раз соответственно, с увеличением степени деформации, а для пика 2 – примерно в 2, 4 и 5 раз соответственно. Содержание мартенситной фазы образцах ПНП-стали возрастает примерно в 3, 4 и 5 раз, соответственно, при деформации $\epsilon = 5, 10, 15\%$ что близко к ситуации для площади пика 2. Для образцов железа такой деформационный эффект не проявляется (табл. 4).

Имеются основания полагать, что десорбционный процесс, отвечающий пику 2 на термодесорбционных спектрах ПНП-стали [44], связан с мартенситной фазой, а десорбционный процесс, отвечающий пику 1 – с ферритной фазой.

Оценка энергии связи водорода с коттрелловскими “облаками” на дислокациях в мартенситной составляющей в ПНП-стали. Атомную долю углерода (усредненную по всему образцу), отвечающую коттрелловским наносегрегациям на дислокациях в мартенситной фазе в ПНП-стали [44], можно оценить при помощи выражения [17, 18, 22]:

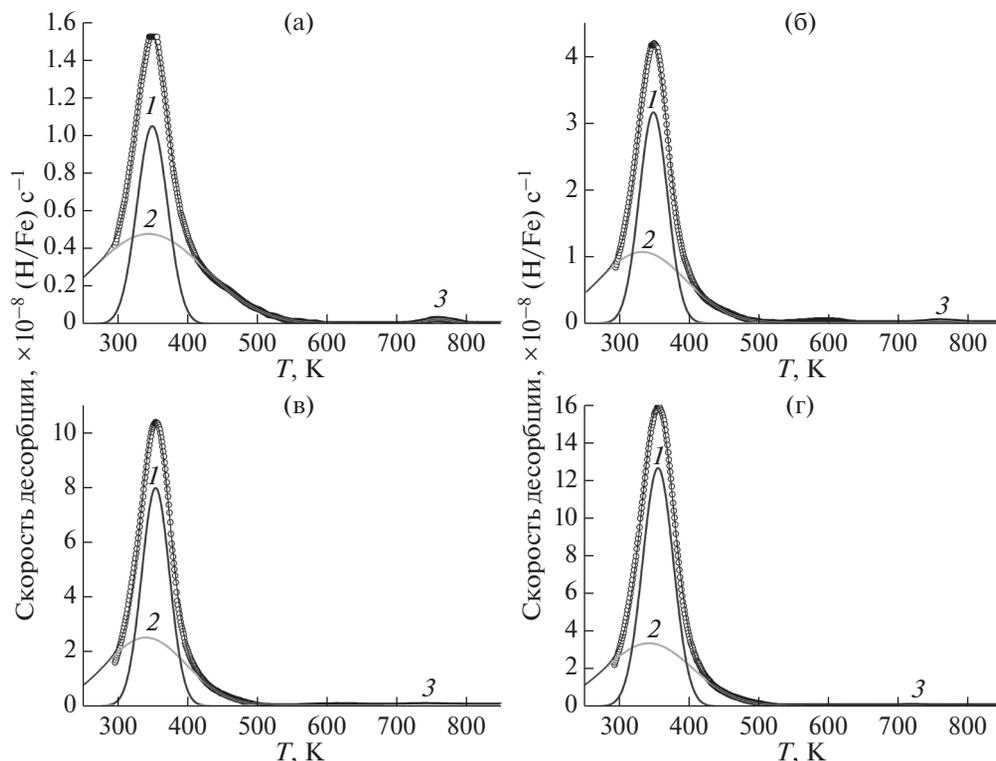


Рис. 3. Аппроксимация гауссианами (сплошные линии, 1–3) спектра термодесорбции водорода [44] (точки), полученного при скорости нагрева $\beta = 6.66$ К/мин для образцов ПНП-стали, подвергнутых электрохимическому наводороживанию после холодной пластической деформации растяжением, степень деформации $\epsilon = 0$ (а); 5 (б); 10 (в); 15% (г).

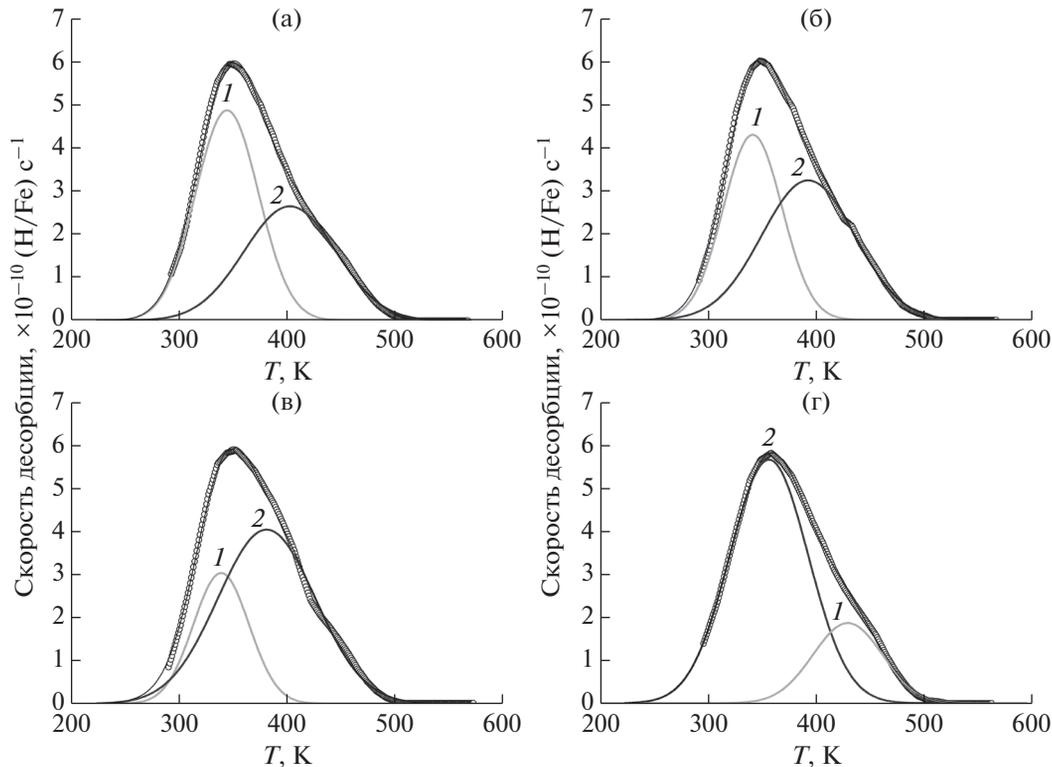


Рис. 4. Аппроксимация гауссианами (сплошные линии, 1–2) спектра термодесорбции водорода [44] (точки), полученного при скорости нагрева $\beta = 6.66$ К/мин для образцов железа, подвергнутых электрохимическому наводороживанию после холодной пластической деформации растяжением, степень деформации $\epsilon = 0$ (а); 5 (б); 10 (в); 15% (г).

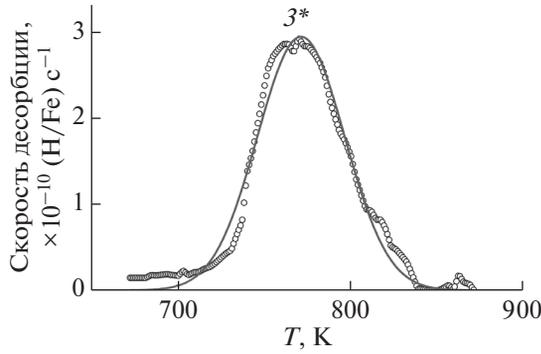


Рис. 5. Аппроксимация гауссианом (сплошная линия, 1) спектра термодесорбции водорода [44] (точки), полученного при скорости нагрева $\beta = 6.66$ К/мин для недеформированного образца ПНП-стали, не подвергнутого электрохимическому наводороживанию (в табл. 3 отмечен *).

$$C_{C(\text{disl})} \approx \rho_M C_M n_C b^2 \times 10^{-2}, \quad (9)$$

где ρ_M – плотность дислокаций в мартенситной фазе, b – значение минимального вектора Бюргера для материала.

Полагая $\rho_M \approx 4 \times 10^{10} \text{ см}^{-2}$, $C_M \approx 6.4\%$ (9.8% при деформации 15%), $b = 2.5 \times 10^{-8} \text{ см}$ и $n_C \approx 20$ (как показано выше), получаем значения $C_{C(\text{disl})} \approx 3.2 \times 10^{-5}$ (4.8×10^{-5} при деформации 15%), близкие к значениям атомной доли водорода (C_H) в деформированных ($\epsilon = 5$ и 15%) ПНП-образцах для пика 2 (табл. 3).

Этот результат, а также отмеченные выше результаты из [15, 17, 18, 23–25], дают основание полагать, что в деформированной наводороженной ПНП-стали [44] могут иметь место карбогидридоподобные коттрелловские косегрегации углерода и водорода на дислокациях в мартенситной фазе.

Отсюда, в частности, следует, что процесс термодесорбции водорода из деформированных образцов ПНП-стали, отвечающий пику 2, может лимитироваться диффузией водорода в мартенситной фазе. Эффективный коэффициент диффузии можно оценить как $D_{\text{eff}} \approx (K_2 L_M^2)$, где K_2 – константа скорости процесса (табл. 3), а L_M – характерный размер мартенситной фазы [44]. Более детально D_{eff} можно описать при помощи выражений (4)–(8), где коэффициент диффузии водорода (D) близок к таковому для железа из работы [45], предэкспоненциальный фактор (D_0) близок к таковому для железа из работы [45], энергия активации (Q) близка к таковой для железа из работы [45], эффективная энергия активации (Q_{eff}) близка к таковой для термодесорбционного пика 2 (табл. 3). Величина η здесь характеризует атомную или объемную долю областей коттрелловских наносегрегаций углерода на дислокациях в мартенситной составляющей и описывается выражением [22]:

$$\eta \approx d_{CS}^2 \rho_M, \quad (10)$$

где $d_{CS} \approx 10 \text{ нм}$ – диаметр коттрелловских сегрегаций на дислокациях [17, 18, 22].

Таблица 3. Результаты обработки (в приближении процессов первого порядка [33–35]) термодесорбционных спектров водорода [44] при $\beta = 6.66$ К/мин для образцов ПНП-стали, подвергнутых холодной пластической деформации (одноосное растяжение, степень деформации ϵ) и электролитическому наводороживанию, а также для недеформированного и не подвергнутого наводороживанию образца (отмечен *)

Пик	$\epsilon, \%$	$T_{\text{max}}, \text{ К}$	$Q, \text{ кДж/моль}$	$K_0, \text{ с}^{-1}$	$K(T_{\text{max}}) \times 10^{-3}, \text{ с}^{-1}$	$Q^*, \text{ кДж/моль}$	γ	$C_H \times 10^{-6} \text{ (H/Fe)}$
1		349	37.1	1.4×10^3	4.0	36.9	0.37	5.2
2	0	344	9.6	3.1×10^{-2}	1.1	9.6	0.62	8.7
3		760	192	7×10^{10}	4.4	191	0.01	0.12
1		348	39.6	3.8×10^3	4.3	39.4	0.49	14.5
2	5	332	11.6	9.6×10^{-2}	1.4	11.6	0.51	15.0
3		761	192	7×10^{10}	4.4	191	0.004	0.12
1		354	41.7	6.4×10^3	4.4	41.6	0.52	36
2	10	339	13.2	1.6×10^{-1}	1.5	13.2	0.48	33
3		742	151	1.6×10^8	2.0	150	0.002	0.12
1		355	38.1	1.6×10^3	4.0	37.8	0.57	63
2	15	342	12.4	1.1×10^{-1}	1.4	12.4	0.43	47
3		718	260	6×10^{16}	6.7	260	0.0005	0.06
3*	0	772	157	1.4×10^8	3.5	156	0.95	0.17

Таблица 4. Результаты обработки (в приближении процессов первого порядка [33–35]) термодесорбционных спектров водорода [44] при $\beta = 6.66$ К/мин для образцов железа, подвергнутых холодной пластической деформации (одноосное растяжение, степень деформации ε) и электролитическому наводороживанию

Пик #	ε , %	T_{\max} , К	Q , кДж/моль	K_0 , с ⁻¹	$K(T_{\max}) \times 10^{-3}$, с ⁻¹	Q^* , кДж/моль	γ	$C_H \times 10^{-7}$ (H/Fe)
1	0	344	26.9	37	3.0	26.8	0.56	3.2
2		402	25.3	4.0	2.1	25.2	0.44	2.6
1	5	341	28.5	76	3.2	28.2	0.46	2.7
2		392	23.7	3.0	2.1	23.6	0.54	3.2
1	10	339	29.6	130	3.4	29.5	0.30	1.8
2		381	21.4	1.7	2.0	21.3	0.70	4.1
1	15	430	38.0	110	2.8	38.0	0.23	1.4
2		357	23.2	6.1	2.4	23.1	0.77	4.7

Используя выражение типа (8), можно получить величину энергии связи водорода с коттрелловскими наносегрегациями на дислокациях в мартенситной фазе в ПНП-стали ($Q_B \approx 9$ кДж/моль).

О возможности аномально быстрого массопереноса углерода из решетки материала к дислокациям при мартенситном превращении остаточного аустенита при холодной деформации ПНП-стали. Анализ [17, 18] результатов [15] показал, что при мартенситном превращении может иметь место аномально быстрый массоперенос углерода из решетки материала к дислокациям (из-за высокоскоростного импульсного деформирования материала). Значение эффективного коэффициента массопереноса углерода в материале при мартенситном превращении может на 12–13 порядков превышать значение “нормального” коэффициента диффузии углерода в мартенсите (или феррите) при комнатной температуре [17].

Именно такая ситуация имеет место при мартенситном превращении остаточного аустенита при холодной деформации ПНП-стали [44].

Поэтому имеются основания (оценки даны в [17, 18]) полагать, что в мартенситной и ферритной фазах в деформированной ПНП-стали [44], в отличие от ферритной фазы в деформированном железе [44], в полной мере успевает пройти процесс “декорирования” дислокаций коттрелловскими карбидоподобными “облаками”.

Оценка энергии связи водорода с коттрелловскими наносегрегациями в ферритной составляющей в ПНП-стали. Имеются основания полагать, что деформационный эффект для пика 1 в ПНП-стали (табл. 3) может быть связан с коттрелловскими “облаками” на дислокациях, образующихся в ферритной составляющей при холодном деформировании.

Полагаем, что атомная доля углерода (усредненная по всему образцу), отвечающая коттрел-

ловским наносегрегациям на дислокациях в ферритной фазе (α) в деформированных ($\varepsilon = 15\%$) образцах ПНП-стали [44] близка к атомной доле водорода ($C_H \approx 6 \times 10^{-5}$), отвечающей пику 1 (табл. 3), и что плотность дислокаций в деформированном феррите $\rho_\alpha \approx 2 \times 10^9$ см⁻². В таком случае можно получить при помощи выражения типа (9) значение $n_{C\alpha} \approx 50$, находящееся в удовлетворительном соответствии с результатами [17, 18, 23, 25]).

Отсюда следует, что процесс термодесорбции водорода из деформированных образцов ПНП-стали, отвечающий пику 1, может лимитироваться диффузией водорода в ферритной фазе к поверхности образцов. Эффективный коэффициент диффузии можно оценить как $D_{\text{eff}} \approx (K_1 L^2)$, где K_1 – константа скорости процесса (табл. 3), а L – толщина образцов. Более детально D_{eff} можно описать при помощи выражений типа (4)–(10). Здесь коэффициент диффузии водорода (D) близок к таковому для железа из работы [45], предэкспоненциальный фактор (D_0) близок к таковому для железа из работы [45], энергия активации (Q) близка к таковой для железа из работы [45], эффективная энергия активации (Q_{eff}) близка к таковой для термодесорбционного пика 1 (табл. 3).

Используя выражение типа (8), можно получить величину энергии связи водорода с коттрелловскими наносегрегациями на дислокациях в ферритной фазе (α) в ПНП-стали ($Q \approx 33.6$ кДж/моль).

Более высокие значения $Q_{B\alpha}$ (как и $n_{C\alpha}$) для ферритной фазы по сравнению с мартенситом могут быть связаны с преобладанием в ней краевых (а не винтовых, как это имеет место в мартенсите [15]) дислокаций.

О возможной интерпретации пиков 1 и 2, отвечающих деформированному железу.

Имеются основания [18] предполагать, что при интерпретации рассмотренных выше термодесорбционных данных [44, 45] для железа следует рассматривать не только дислокации, но и, в первую очередь, наносегрегации и комплексы атомов углерода, а также дефекты в областях нормальной решетки между дислокациями.

О “металлургическом” водороде в ПНП-стали. Имеются основания полагать, что пик Z^* на рис. 5 (табл. 3) связан с так называемым “металлургическим” водородом в ПНП-стали.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Посредством углубленной обработки и анализа наиболее представительных термодесорбционных спектров водорода для ряда сталей и железа, с использованием методов термодинамического анализа, новой методологии определения термодинамических характеристик и природы “ловушек” водорода из термодесорбционных данных, а также сопоставления с данными атомно-зондовой томографии и соответствующими теоретическими данными проведено изучение фазоподобных “атмосфер” Коттрелла на дислокациях в высокопрочной аустенитной ПНП-стали (в связи с актуальными проблемами старения, водородного охрупчивания и деградации ряда сталей при эксплуатации). Показана возможность образования коттрелловских карбогидридоподобных косегрегаций углерода и водорода на дислокациях в мартенситной и ферритной фазах в ПНП-стали. Впервые определены энергии связи водорода с карбогидридоподобными косегрегациями углерода и водорода на дислокациях в мартенситной и ферритной фазах в ПНП-стали.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Marquis E.A., Hyde J.M.* // Mater. Sci. Eng. R.: Rep. 2010. V. 69. Iss. 4–5. P. 37.
<https://www.doi.org/10.1016/j.mser.2010.05.001>
2. *Pareige P., Cadel E., Sauvage X., Deconihout B., Blavette D., Mangelinck D.* // Intern. J. Nanotechnology. 2008. V. 5. № 6–8. P. 592.
<https://www.doi.org/10.1504/IJNT.2008.018684>
3. *Blavette D., Duguay S.* // Eur. Phys. J. Appl. Phys. 2014. V. 68. P. 10101.
<https://www.doi.org/10.1051/epjap/2014140060>
4. *Herbig M., Choi P., Raabe D.* // Ultramicroscopy. 2015. V. 153. P. 32.
<https://www.doi.org/10.1016/j.ultramic.2015.02.003>
5. *Blavette D., Cadel E., Fraczkiwicz A., Menand A.* // Science. 1999. V. 286. № 5448. P. 2317.
<https://www.doi.org/10.1126/science.286.5448.2317>
6. *Cadel E., Lemarchand D., Gay A.-S., Fraczkiwicz A., Blavette D.* // Scripta Materialia. 1999. V. 41. № 4. P. 421.
[https://www.doi.org/10.1016/S1359-6462\(99\)00106-2](https://www.doi.org/10.1016/S1359-6462(99)00106-2)
7. *Calonne O., Fraczkiwicz A., Louchet F.* // Scripta Materialia. 2000. V. 43. № 1. P. 69.
[https://www.doi.org/10.1016/S1359-6462\(00\)00367-5](https://www.doi.org/10.1016/S1359-6462(00)00367-5)
8. *Cadel E., Launois S., Fraczkiwicz A., Blavette D.* // Phil. Mag. Letters. 2000. V. 80. № 11. P. 725.
<https://www.doi.org/10.1080/09500830050192945>
9. *Blavette D., Fraczkiwicz A., Cadel E.* // J. Phys. IV France. 2000. V. 10. № PR6. P. 111.
<https://www.doi.org/10.1051/jp4:2000619>
10. *Cadel E., Fraczkiwicz A., Blavette D.* // Mater. Sci. Engineering A. 2001. V. 309–310. P. 32.
[https://www.doi.org/10.1016/S0921-5093\(00\)01688-9](https://www.doi.org/10.1016/S0921-5093(00)01688-9)
11. *Cottrell A.H., Bilby B.A.* // Proc. Phys. Soc. Section A. 1949. V. 62. № 308. P. 49.
12. *Cottrell A.H.* Dislocations and Plastic Flow in Crystals. Oxford: Clarendon, 1953. 134 p.
13. *Хирт Дж., Лоте И.* Теория дислокаций. М.: Атомиздат, 1972. 600 с.
14. *Nechaev Yu.S., Öchsner A.* // DDF. 2019. V. 391. P. 246.
<https://www.doi.org/10.4028/www.scientific.net/DDF.391.246>
15. *Wilde J., Cerezo A., Smith G.D.W.* // Scripta Materialia. 2000. V. 43. № 1. P. 39.
[https://www.doi.org/10.1016/S1359-6462\(00\)00361-4](https://www.doi.org/10.1016/S1359-6462(00)00361-4)
16. *Kahn R.W.* The Coming of Materials Science. Pergamon Materials Series: Cambridge Univ. Press, 2001. 571 с.
17. *Нечаев Ю.С.* // УФН. 2011. Т. 181. № 5. С. 483.
<https://www.doi.org/10.3367/UFNr.0181.201105b.0483>
18. *Нечаев Ю.С.* // УФН. 2008. Т. 178. № 7. С. 709.
<https://www.doi.org/10.3367/UFNr.0178.200807b.0709>
19. *Нечаев Ю.С.* // Материаловедение. 2009. № 3. С. 50.
20. *Чувильдеев В.Н.* // Материаловедение. 2009. № 4. С. 60.
21. *Нечаев Ю.С.* // Материаловедение. 2009. № 6. С. 55.
22. *Нечаев Ю.С.* // Успехи физических наук. 2001. Т. 171. № 11. С. 1251.
<https://www.doi.org/10.3367/UFNr.0171.200111e.1251>
23. *Nechaev Yu.S., Filippov G.A.* // DDF. 2001. V. 194–199. P. 1099.
<https://www.doi.org/10.4028/www.scientific.net/DDF.194-199.1099>
24. *Nechaev Yu.S.* // Solid State Phenomena. 2008. V. 138. P. 91.
<https://www.doi.org/10.4028/www.scientific.net/SSP.138.91>
25. *Nechaev Yu.S., Burzhanov A.A., Filippov G.A.* // Adv. in Mater. Sci. 2007. V. 7. № 1. P. 166.
26. *Nechaev Yu.S., Iourtchenko D.V., Hirschberg J.G., Veziroglu T.N.* // Int. J. Hydrogen Energy. 2004. V. 29. № 13. P. 1421.
<https://www.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2004.01.011>
27. *Nechaev Yu.S.* // DDF. 2018. V. 385. P. 120.
<https://www.doi.org/10.4028/www.scientific.net/DDF.385.120>
28. *Свелин Р.А.* Термодинамика твердого состояния. М.: Металлургия, 1968. 316 с.
29. *Kirchheim R.* // Progress in Mater. Sci. 1988. V. 32. № 4. P. 261.
[https://www.doi.org/10.1016/0079-6425\(88\)90010-2](https://www.doi.org/10.1016/0079-6425(88)90010-2)
30. *Kirchheim R.* // Acta Metall. 1981. V. 29. № 5. P. 835.
[https://www.doi.org/10.1016/0001-6160\(81\)90126-7](https://www.doi.org/10.1016/0001-6160(81)90126-7)
31. *Oriani R.* // Acta Mater. 1970. V. 18. № 1. P. 147.
[https://www.doi.org/10.1016/0001-6160\(70\)90078-7](https://www.doi.org/10.1016/0001-6160(70)90078-7)
32. *Нечаев Ю.С., Родионова И.Г., Удод К.А., Немтинов А.А., Митрофанов А.В.* // Проблемы черной металлургии и материаловедения. 2013. № 4. С. 5.
33. *Nechaev Yu.S., Alexandrova N.M., Cheretaeva A.O., Kuznetsov V.L., Öchsner A., Kostikova E.K., Zaika Yu.V.* //

- Int. J. Hydrogen Energy. 2020. V. 45. № 46. P. 25030. <https://www.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.06.242>
34. Nechaev Yu.S., Alexandrova N.M., Shurygina N.A., Cheretaeva A.O., Denisov E.A., Kostikova E.K. // Bull. RAS: Physics. 2021. V. 85. № 7. P. 701. <https://www.doi.org/10.3103/S1062873821070169>
35. Zaika Yu.V., Kostikova E.K., Nechaev Yu.S. // Techn. Phys. 2021. V. 91. P. 210. <https://www.doi.org/10.1134/S1063784221020250>
36. Depover T., Verbeken K. // Int. J. Hydrogen Energy. 2018. V. 43. P. 3050. <https://www.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.12.109>
37. Lee J., Lee T., Kwon Y.J., Mun D.J., Yoo J.Y., Lee C.S. // Corros. Rev. 2015. V. 33. P. 433. <https://www.doi.org/10.1515/corrrev-2015-0052>
38. Depover T., Monbaliu O., Wallaert E., Verbeken K. // Int. J. Hydrogen Energy. 2015. V. 40. P. 16977. <https://www.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2015.06.157>
39. Kissinger H. // Anal. Chem. 1957. V. 29. № 11. P. 1702. <https://www.doi.org/10.1021/ac60131a045>
40. Legrand E., Oudriss A., Savall C., Bouhattate J., Feaugas X. // Int. J. Hydrogen Energy. 2015. V. 40. № 6. P. 2871. <https://www.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2014.12.069>
41. Drexler A., Vandewalle L., Depover T., Verbeken K., Domitner J. // Int. J. Hydrogen Energy. 2021. V. 46. P. 39590. <https://www.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.09.171>
42. Kirchheim R. // Metall. Mater. Trans. A Phys. Metall. Mater. Sci. 2016. V. 47. P. 672. <https://www.doi.org/10.1007/s11661-015-3236-2>
43. Escobar D.P., Verbeken K., Duprez L., Verhaege M. // Mater. Science and Engineering: A. 2012. V. 551. P. 50. <https://www.doi.org/10.1016/j.msea.2012.04.078>
44. Escobar D.P., Depover T., Duprez L., Verbeken K., Verhaege M. // Acta Mater. 2012. V. 60. P. 2593. <https://www.doi.org/10.1016/j.actamat.2012.01.026>
45. Hagi H. // Mater. Trans. JIM. 1994. V. 35. № 2. P. 112. <https://www.doi.org/10.2320/matertrans1989.35.112>
46. Kedzierzawski P., Oriani R.A., Hirth J.P., Smialowski M. // Acta Metallurgica et Materialia. 1985. V. 39. P. 271.
47. Кулабухова Н.А. Исследование процессов абсорбции и диффузии водорода в ГЦК металлах методом молекулярной динамики: Дисс. ... канд. ф.-м.н.: 01.04.07. Барнаул: Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова, 2014. 129 с.
48. Ганеев А.В. Особенности формирования сегрегаций и карбидов на границах зерен в ультрамелкозернистых углеродистых сталях, полученных интенсивной пластической деформацией кручением: Дисс. ... канд. ф.-м.н.: 01.04.07. Уфа: ФГБОУ ВО "Уфимский государственный авиационный технический университет", 2019. 140 с.
49. Мишетьян А.Р. Особенности механизмов разрушения и деформационного старения в зависимости от структурного состояния низколегированных трубных сталей: Дисс. ... канд. т.н.: 2.6.1. Москва: ФГУП ЦНИИЧермет им. И.П. Бардина, 2021. 145 с.

On the Characteristics and Role of Cottrell Co-Segregations of Carbon and Hydrogen in Strain Aging and Embrittlement of a Number of Steels

Yu. S. Nechaev^{1, *}, E. A. Denisov², N. A. Shurygina¹, A. O. Cheretaeva³, N. S. Morozov¹, V. P. Filippova¹, N. M. Alexandrova¹

¹Scientific Center of metals science and physics, I.P. Bardin Central Research Institute for Ferrous Metallurgy, Moscow, 105005 Russia

²Physics Department, St. Petersburg State University, St. Petersburg, 199034 Russia

³Institute of Progressive Technologies, Togliatti State University, Togliatti, 445020 Russia

*e-mail: yuri1939@inbox.ru

The work is devoted to the study of the characteristics of Cottrell's phase-like "atmospheres" (carbonyde-like cosegregations of carbon and hydrogen) on dislocations in the martensitic and ferritic components in high-strength austenitic steel with transformation-induced plasticity due to the problems of aging, hydrogen embrittlement and degradation of a number of steels during operation. Particular attention is paid to in-depth processing (new technique) and analysis of the thermal desorption spectra of hydrogen for a number of steels and iron (as a reference material). The methods of thermodynamic analysis, the methodology for determining the thermodynamic characteristics (hydrogen concentrations, activation energies and rate constants of desorption processes) and the nature of "hydrogen traps" by analyzing the most representative thermal desorption data, comparing with the corresponding data obtained by three-dimensional atomic probe tomography, and also comparisons with the corresponding theoretical data. The conducted studies have shown the possibility of the formation of Cottrell carbonyde-like cosegregations of carbon and hydrogen on dislocations in martensitic and ferritic phases in high-strength austenitic steel with high plasticity induced by transformation, in particular, they made it possible for the first time to determine the binding energies of hydrogen with carbonyde-like cosegregations of carbon and hydrogen on dislocations in martensitic and ferritic phases.

Keywords: austenitic steel with transformation-induced ductility, martensitic and ferritic components, thermal desorption spectra of hydrogen, atomic probe tomography, carbonyde-like Cottrell's "atmospheres" on dislocations, strain aging, hydrogen embrittlement of steels.