

ВЗАЄМОДІЯ РОЗЧИНЕНОГО ВОДНЮ З ДИСЛОКАЦІЙНОЮ СТРУКТУРОЮ НИЗЬКОВУГЛЕЦЕВОГО НАПЛАВЛЕНОГО МЕТАЛУ

А.П. Пальцевич

ІЕЗ ім. Є. О. Патона НАН України. 03150, м. Київ, вул. Казимира Малевича, 11. E-mail: paltsevych@ukr.net

Наведено результати досліджень взаємодії $[H]_{\text{диф}}$ у низьковуглецевому металі, наплавленому покритими електродами, з дислокаційною структурою металу при пластичній деформації під час охолодження в інтервалі 370...20 °С. Вміст $[H]_{\text{дисл}}$ визначали термодесорбційним аналізом із хроматографічним закінченням. Виявлено утворення $[H]_{\text{дисл}}$ у процесі охолодження наплавленого металу при температурі деформування нижче 100 та до 20 °С. Спосіб охолодження зразків для визначення вмісту $[H]_{\text{диф}}$ відповідав стандарту ISO 3690 та забезпечував утворення $[H]_{\text{дисл}}$ у наплавленому металі. Легування металу нікелем, хромом та молібденом призводить до зростання вмісту $[H]_{\text{дисл}}$. Бібліогр. 21, табл. 7, рис. 1.

Ключові слова: дугове зварювання, α -Fe, дифузійний водень, дислокаційна структура, дислокаційний водень, холодна пластична деформація, швидке охолодження

Вступ. У сталях і зварних швах підвищеної міцності розчинений водень є однією з основних причин утворення флокенів і холодних тріщин [1–5]. У роботі [6] наведено огляд гіпотез утворення холодних тріщин, де поряд з воднем додатковими факторами є високий рівень напружень розтягу, що виникають в результаті термодіформаційного циклу зварювання, концентратори напружень, оптимальний діапазон температур, який близький до кімнатної температури $T_{\text{кімн}}$, швидкості деформації й можливості транспортування водню крайовими дислокаціями до місця утворення тріщини.

Згідно із сучасними уявленнями розчинений водень у кристалічних ґратах α -Fe є домішковим атомом проникнення, який займає октаедричні позиції ґрат так само, як атоми вуглецю й азоту. Щодо зарядового стану атома водню в залізі, дві основні гіпотези – аніонна та протонна (H^- і H^+) – все ще є предметом дискусій [7–10]. У роботі [11] методом мас-спектрометрії вторинних іонів при дослідженні зразків металу зварних швів, насичених воднем електролітичним способом, виявлено емісію вторинних іонів H^- , яка зменшувалася в міру десорбції дифузійного водню. На цій підставі зроблено висновок, що атоми водню, які дифундують з об'єму металу на його поверхню, перебувають у негативно зарядженому стані.

За даними роботи [8], теоретично розраховано значення енергії зв'язку атомів водню, вуглецю й азоту з крайовими дислокаціями, які перебувають в межах 40...100 кДж/моль (0,1...1,0 еВ). Енергія зв'язку атома водню становить 0,2...0,4 еВ [1, 5]. Енергії зв'язку атомів вуглецю й азоту близькі за значенням і знаходяться в межах 0,5...0,9 еВ [8].

У роботах [12, 13] описано моделі транспортування водню крайовою дислокацією й водневої крихкості металів з ОЦК ґратами з урахуванням ефекту водневої локалізації пластичності [14]. Зазначені моделі дозволяють прогнозувати кількість водню, що транспортується крайовими дислокаціями, залежно від температури випробувань, швидкості пластичної деформації та схильності металу до водневої крихкості.

Необхідною умовою взаємодії розчиненого водню з дислокаційною структурою заліза й сталей з утворенням атмосфер Коттрелла є наявність «свіжих» дислокацій, що утворюються в процесі холодної пластичної деформації або при загартуванні металу [1, 4]. Однак наведені в роботах [12, 13] моделі не враховують наявності вуглецю й азоту в металі зварних швів і термодіформаційного циклу зварювання. Разом з тим відома взаємодія вуглецю й азоту з крайовими дислокаціями з утворенням атмосфер Коттрелла та старіння сталі. Тому метою даної роботи є дослідження впливу температури деформування, умов охолодження наплавленого металу на утворення і вміст водню, пов'язаного з дислокаціями.

Устаткування й методики. Для визначення вмісту $[H]_{\text{диф}}$ використовували газоаналізатор ОБ-2456 з хроматографічним закінченням, розроблений в ІЕЗ ім. Є.О. Патона. Порівняльними вимірюваннями вмісту $[H]_{\text{диф}}$ ртутним методом згідно зі стандартом ISO 3690, а також хроматографічним методом отримано кореляцію цих методів [15]:

$$[H]_{\text{диф}}^{\text{ISO 3690}} = 1,02 \times [H]_{\text{диф}}^{\text{хромат}} - 0,27 \text{ мл/100 г.}$$

Для аналізу залишкового водню використовували газоаналізатор ОБ-2456, реконструйований

Таблиця 1. Хімічний склад металу, наплавленого дослідними електродами, мас. %

№ варіанта електрода	C	Si	Mn	S	P	Ni	Cr	Mo	V	Ti
1	0,07	0,36	0,65	0,010	0,012	–	–	–	–	0,013
2	0,04	0,24	0,64	0,011	0,007	2,15	–	–	–	0,01
3	0,042	0,25	0,72	0,010	0,01	2,74	–	0,23	–	0,01
4	0,043	0,22	0,65	0,011	0,005	2,30	0,87	0,51	–	0,010
5	0,07	0,32	0,72	0,011	0,026	–	–	–	0,23	0,012

Примітка. Вміст азоту в металі зварних швів, виконаних покритими електродами основного типу, становить 0,01...0,02 мас. % [11].

Таблиця 2. Механічні властивості металу швів (крім варіанта електрода № 5 з табл. 1)

№ варіанта електрода	Межа плинності σ_p , МПа	Межа міцності σ_b , МПа	Відносне видовження δ , %	Відносне звуження ψ , %
1	375...368	453...449	28,7 ... 29,0	67,9 ... 69,8
2	433...440	525...536	30,9...31,6	76,2 ... 77,8
3	526...528	595 ... 601	28,6...29,6	67,6 ... 72,5
4	775 ... 801	873...878	19,6 ... 22,4	62,3...63,5

для термодесорбційного аналізу (ТДА) з різними швидкостями нагрівання [16]. Мінімальне значення вимірюваної кількості водню становило 0,09 мм³.

Експериментальна частина. Для проведення експериментів підготовлено дослідні покриті електроди для ручного дугового зварювання діаметром 4 мм із покриттям основного типу, що забезпечують значення межі міцності наплавленого металу в інтервалі 450...880 МПа. Хімічний склад багат шарового наплавленого металу та його механічні властивості наведено в табл. 1 і 2.

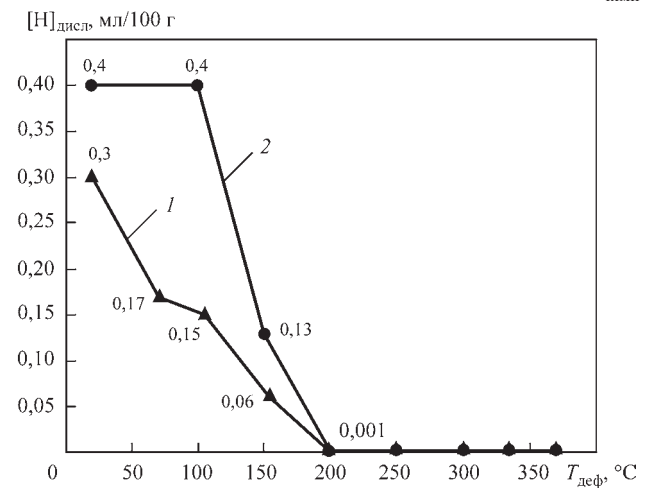
Для проведення експериментів використовували також електроди марки УОНИ-13/55. Механічні властивості металу шва, виконаного цими електродами, такі: $\sigma_T \sim 420$ МПа, $\sigma_b \sim 520$ МПа, $\delta \sim 20$ %.

Для заліза й сталей щільність дислокацій перебуває в межах $10^8 \dots 10^{12}$ см⁻² залежно від термічної обробки і пластичної деформації [18]. Щільність дислокацій металу багат шарових швів, виконаних електродами марки УОНИ-13/55, яку визначали методом просвітчастої мікроскопії [19], становила $8 \cdot 10^{10}$ та $4,5 \cdot 10^{10}$ см⁻² для швидкості зварювання 19 і 5 м/год відповідно. Ці дані свідчать про те, що щільність дислокацій у металі зварних швів близька до такої у залізі й сталях.

Можливість утворення $[H]_{\text{дисл}}$ у наплавленому металі в процесі охолодження й пластичного деформування визначали в діапазоні температур 370...20 °С. Наплавлення на зразки зі сталі ВСтЗсп довжиною 100 мм і поперечним перерізом 10×15 мм із V-подібною канавкою виконували в лещатах з мідними водоохолоджувальними губками електродами УОНИ-13/55 і варіантом електрода № 4 з табл. 1. Зварювання виконували на постійному струмі 160...165 А оберненої полярності. Через 5 с після зварювання зразок виймали з охолоджувального пристрою і за допомогою термопари відслідковували поточну температуру зразка при охолодженні на повітрі. При досягненні заданої температури

зразок згинали в оправці, після чого охолоджували і витримували 5...6 діб при кімнатній температурі для видалення $[H]_{\text{диф}}$. Із деформованого наплавленого металу виготовляли зразки для ТДА та визначали вміст $[H]_{\text{дисл}}$ відповідно до роботи [16]. Результати дослідів наведено на рисунку.

Вплив умов охолодження й міцності наплавленого металу на утворення $[H]_{\text{дисл}}$ досліджували в одно- і тришаровому зразках наплавлених металів. У першій серії дослідів зразок одношарового наплавленого металу отримували відповідно до стандарту ISO 3690 наплавленням на заготовку зі сталі ВСтЗсп у лещатах з мідними водоохолоджувальними губками. Електроди (зазначені в табл. 1), а також марки УОНИ-13/55 піддавали термічній обробці при температурі 300 °С протягом 1 год. Вміст $[H]_{\text{диф н.м.}}$ становив 10...14 мл/100 г. Наплавлення зразків виконували при потійному струмі 160...165 А оберненої полярності, а одразу після гасіння дуги протягом 4 ± 1 с зразок наплавлення занурювали воду з льодом на 20 ± 2 с. Після його вилежування протягом 5...6 діб при $T_{\text{кімн}}$



Вплив температури деформування $T_{\text{деф}}$ на вміст $[H]_{\text{дисл}}$ у наплавленому металі: 1 – електроди марки УОНИ-13/55, межа міцності $\sigma_b = 520$ МПа, відносна деформація $\epsilon = 0,08$; 2 – варіант електрода № 4 з табл. 1, $\sigma_b = 870$ МПа, $\epsilon = 0,06$

Таблиця 3. Вміст $[H]_{\text{дисл}}$ в одношаровому наплавленому металі, мл/100 г

№ електрода/марка	$[H]_{\text{дисл}}$
1	0...0,07
2	0,04
3	0,15
4	0,18
УОНИ-13/55	0,16

виготовляли зразки для ТДА. Результати дослідів наведено в табл. 3.

В другій серії дослідів отримували зразки з тришаровим наплавленим металом на такому ж режимі наплавлення. Після кожного проходу зразок охолоджували відповідно до умов, наведених у табл. 4 (швидке – відповідно регламенту ISO 3690, повільне – після гасіння дуги через 2...5 с зразок виймали з лещат і охолоджували на повітрі при $T_{\text{кімн}}$ до температури нижче 100 °С, а потім у воді). Результати дослідів із визначенням вмісту $[H]_{\text{дисл}}$ наведено в табл. 4, вміст $[H]_{\text{диф}}$ – в табл. 5.

Обговорення отриманих результатів. Діапазон температури 370...20 °С знаходиться нижче температури рекристалізації сталей і заліза. У діапазоні температур 370...150 °С набуває розвитку інтенсивне штучне старіння сталей, викликане формуванням атмосфер Коттрелла атомами азоту й вуглецю на утворених «свіжих» дислокаціях у процесі пластичної деформації (табл. 6). При температурі вище 150 °С атоми водню не втримуються утвореними дислокаціями. Для металу, наплавленого електродами марки УОНИ-13/55, початок осадження водню починається при температурі нижче 150 °С і досягає найбільшого значення в проведених дослідах при деформації при температурі від 100 до 20 °С. За даними роботи [12] час утворення «водневої атмосфери» становить частки секунди.

Таблиця 4. Вміст $[H]_{\text{дисл}}$ в тришаровому наплавленому металі, мл/100 г

Охолодження наплавленого зразка	№ варіанта електрода з табл. 1				Термічна обробка електродів
	1	2	3	4	
Швидке	0,02	0,07	0,2	0,16	300 °С, 1 год
Повільне	0,01	0	0	0	
Швидке	0	0,05	0,16	0,17	400 °С, 1 год
Повільне	0	0	0	0	

Таблиця 5. Вміст $[H]_{\text{диф}}$ в тришаровому наплавленому металі, мл/100 г

Охолодження зразка	Варіант електрода № 1		Варіант електрода № 4	
	Термічна обробка електродів	$[H]_{\text{диф}}$	Термічна обробка електродів	$[H]_{\text{диф}}$
Швидке	300 °С, 1 год	5,7	300 °С, 1 год	6,5
	400 °С, 1 год	3,5	400 °С, 1 год	3,3
Повільне	300 °С, 1 год	2,6	300 °С, 1 год	2,9
	400 °С, 1 год	2,1	400 °С, 1 год	2,7

Таблиця 6. Коефіцієнти дифузії D_H, D_C, D_N в α -Fe, cm^2/s [10, 20]

$T, \text{ }^\circ\text{C}$	D_H	D_C	D_N
20	$1,2 \cdot 10^{-5}$	$2,9 \cdot 10^{-17}$	$8,8 \cdot 10^{-17}$
100	$3,6 \cdot 10^{-5}$	$1,3 \cdot 10^{-11}$	$3,1 \cdot 10^{-13}$
300	$1,0 \cdot 10^{-4}$	$4,3 \cdot 10^{-10}$	$5,3 \cdot 10^{-10}$
600	$2,2 \cdot 10^{-4}$	$1,9 \cdot 10^{-7}$	$1,5 \cdot 10^{-7}$
900	$3,3 \cdot 10^{-4}$	$3,6 \cdot 10^{-6}$	$2,3 \cdot 10^{-6}$

Через низькі значення коефіцієнтів дифузії D_C і D_N при температурах нижче 100 °С (табл. 6) атоми вуглецю й азоту не можуть переходити з пересиченого розчину й осаджуватися на дислокаціях за невеликий проміжок часу.

Для легованого металу (варіант електрода № 4 з табл. 1) температура початку осадження водню є дещо вищою, а вміст $[H]_{\text{дисл}}$ більшим при меншій відносній деформації, що можна пояснити взаємодією азоту й легуючих елементів нікелю, хрому і молібдену в залізі з ОЦК ґратами [8].

Згідно з даними табл. 4 і 5 очевидно, що за умов проведених дослідів швидке охолодження наплавленого металу дозволяє зберегти атоми вуглецю й азоту в пересиченому розчині та внаслідок низьких значень D_C і D_N при $T_{\text{кімн}}$ дозволяє одержати «свіжі» дислокації. Як і при холодній пластичній деформації, за наявності розчиненого водню на дислокаціях утворюються атмосфери Коттрелла.

Відомо, що для попередження деформаційного старіння низьковуглецевої сталі вживають заходи щодо зниження вмісту азоту або зв'язують азот у важкорозчинні сполуки, які не спроможні переміщуватися в ґратах α -Fe. За даними роботи [21] ефективними добавками до складу холоднокатаної сталі є алюміній і ванадій.

Легування металу швів ванадієм для наших досліджень обрано у зв'язку з його меншою розкислюючою здатністю порівняно з алюмінієм. Як базовий використали склад покриття електрода варіанта № 1, до якого додатково ввели порошок ферованадію (варіант електрода № 5 з табл. 1). Результати впливу легування металу шва ванадієм на вміст $[H]_{\text{дисл}}$ наведено в табл. 7.

Порівняння вмісту $[H]_{\text{дисл}}$ у тришаровому наплавленому металі (табл. 4, 7), виконаному при зварюванні варіантами електродів № 1 і 5 з табл. 1, демонструє істотний вплив ванадію на збільшення вмісту $[H]_{\text{дисл}}$ за умов швидкого охолодження наплавленого металу. Повільне охолодження у всіх випадках легування не допускає утворення $[H]_{\text{дисл}}$, що видно з даних, наведених у цих таблицях.

Таблиця 7. Вплив ванадію в тришаровому наплавленому металі на вміст $[H]_{\text{дисл}}$, мл/100 г

Охолодження зразка	Термічна обробка електродів	$[H]_{\text{дисл}}$
Швидке	300 °С, 1 год	0,16
		0
Повільне	400 °С, 1 год	0,05
		0

Висновки

1. При дуговому зварюванні покритими електродами утворення $[H]_{\text{дисл}}$ у низьковуглецевому наплавленому металі відбувається при низькотемпературній ($T < 150 \dots 120 \text{ }^\circ\text{C}$) пластичній деформації або швидкому охолодженні наплавленого металу (умови зварювання зразків для визначення вмісту $[H]_{\text{диф}}$ згідно зі стандартом ISO 3690). Зазначені умови деформації й охолодження, а також низькі значення D_C і D_N забезпечують одержання «свіжих» дислокацій, на яких утворюються атмосфери Коттрелла.

2. При підвищенні температури пластичної деформації або низькій швидкості охолодження розчинені атоми вуглецю й азоту завдяки більшій енергії зв'язку з дислокаційною структурою осаджуються на дислокаціях і запобігають утворенню $[H]_{\text{дисл}}$.

3. Введення легуючих елементів нікелю, хрому і молібдену в наплавлений метал призводить до збільшення утворення $[H]_{\text{дисл}}$.

4. Введення ванадію, що утворює стійкі сполуки з атомами вуглецю й азоту, сприяє утворенню $[H]_{\text{дисл}}$.

Список літератури/References

- Moroz, L.S., Chechulin, B.B. (1967) *Hydrogen brittleness of metals*. Moscow, Metallurgiya [in Russian].
- Musiyachenko, V.F. (1983) *Weldability and welding technology of high-strength steels*. Kyiv, Naukova Dumka [in Russian].
- Makarov, V.L. (1981) *Cold cracks in welding of alloyed steels*. Moscow, Mashinostroenie [in Russian].
- Cotterill, P. (1963) Hydrogen brittleness of metals. *Uspekhi Fiziki Metallov*, **9** [in Russian].
- Kolachev, B.A. (1985) *Hydrogen brittleness of metals*. Moscow, Metallurgiya [in Russian].
- Pokhodnya, I.K., Shvachko, V.I. (1997) Physical nature of hydrogen induced cracks in welded joints of structural steels. *Avtomatich. Svarka*, **5**, 3–12 [in Russian].
- Grigorovich, V.K. (1970) *Electron construction and thermodynamics of iron alloys*. Moscow, Nauka [in Russian].
- Fast, J.D. (1971) *Interaction of Metals and Gases: Kinetics and Mechanisms*. Phillips Technical Library, Macmillan Press Ltd.
- Beloglazov, S.M. (1975) *Hydrogenation of steel in electrochemical processes*. Leningrad, Izd-vo LU [in Russian].
- Geld, P.V., Ryabov, R.A. (1972) *Hydrogen in metals and alloys*. Moscow, Metallurgiya [in Russian].
- Pokhodnya, I.K., Shvachko, V.I., Upry, V.N. et al. (1989) Effect of hydrogen on brittleness of structural steels and welded joints. *Avtomatich. Svarka*, **5**, 1–4 [in Russian].
- Ignatenko, A.V. (2007) Mathematical model of transportation of hydrogen by edge dislocation. *The Paton Welding J.*, **9**, 23–27.
- Ignatenko, A.V., Pokhodnya, I.K., Paltsevich, A.P., Sinyuk, V.S. (2012) Dislocation model of hydrogen-enhanced localizing of plasticity in metals with bcc lattice. *Ibid*, **3**, 15–19.
- Birnbaum, H.K., Sofronis, P. (1994) Hydrogen-enhanced localized plasticity – a mechanism for hydrogen-related fracture. *Mater. Sci. and Engin.*, **176**, Issues 1–2, 191–202.
- Pokhodnya, I.K., Yavdoshchin, I.P., Paltsevich, A.P. et al. (2004) *Metallurgy of arc welding. Interaction of gases with metals*. Kyiv, Naukova Dumka [in Russian].
- Paltsevich, A.P., Sinyuk, V.S., Ignatenko, A.V. (2014) Interaction of hydrogen with deformed metal. *The Paton Welding J.*, **6–7**, 31–34.
- Pokhodnya, I.K. (1972) *Gases in welds*. Moscow, Mashinostroenie [in Russian].
- Gulyaev, A.P. (1986) *Metals science*. 6th Ed. Moscow, Metallurgiya [in Russian].
- Pokhodnya, I.K., Paltsevich, A.P., Taraborkin, L.A., Markashova, L.I. (1983) Method and results of investigations of hydrogen diffusion in welds. *In: Abstr. of Papers of 3rd All-Union Seminar on Hydrogen in Metals (Ukraine, Donetsk, 13–15 September 1983)* [in Russian].
- (1974) *Concise reference book of physicochemical values*. Ed. by K.P. Mishchenko, A.A. Ravdel. 7th Ed. Leningrad, Khimiya [in Russian].
- Litvinenko, D.A. (1968) *Cold-rolled nonaging steel*. Moscow, Metallurgiya [in Russian].

INTERACTION OF DISSOLVED OXYGEN WITH THE DISLOCATION STRUCTURE OF LOW-CARBON DEPOSITED METAL

A.P. Paltsevych

E.O. Paton Electric Welding Institute of the NAS of Ukraine. 11 Kazymyr Malevych Str., 03150, Kyiv, Ukraine.

E-mail: office@paton.kiev.ua

The paper gives the results of studying $[H]_{\text{диф}}$ interaction in low-carbon metal, deposited by coated electrodes, with the dislocation structure of metal at plastic deformation during cooling in the range from 370 to 20 °C. $[H]_{\text{диф}}$ content was determined by thermodesorption analysis with chromatographic termination. $[H]_{\text{дисл}}$ formation was found during deposited metal cooling at deformation temperature below 100 and up to 20 °C. Sample cooling method to determine $[H]_{\text{диф}}$ content corresponded to ISO 3690 standard, and ensured $[H]_{\text{дисл}}$ formation in the deposited metal. Metal alloying by nickel, chromium, and molybdenum leads to increase of $[H]_{\text{дисл}}$ content. 21 Ref., 7 Tabl., 1 Fig.

Keywords: arc welding, α -Fe, diffusion hydrogen, dislocation structure, dislocation hydrogen, cold plastic deformation, rapid cooling

Надійшла до редакції 05.02.2022

НОВА КНИГА



Борис Євгенович Патон. Спогади. Київ: «Горобець», 2022. – 236 с., іл. ISBN 978-966-2377-69-9

Книга присвячена видатному ученому ХХ-ХХІ століття – академіку Борису Євгеновичу Патону. Життя цього геніального ученого і чудової, непересічної людини вмістило великі наукові відкриття в галузі матеріалознавства, металургії, зварювання та споріднених технологій, їх блискучу реалізацію в інтересах економіки і оборони країни, новаторські звершення в галузі організації науки і освіти.

Основу книги складають рукописи академіка Б.Є. Патона: записки, листи, матеріали до книг про видатних учених – його колег і друзів. Другий розділ книги містить спогади співробітників Інституту електрозварювання, які мали велику честь працювати разом з цією видатною Людиною.

Книгу можна замовити в редакції журналу.