

УДК: 539.389:539.67

DOI: 10.53403/9785951505378_2023_106

Механическая спектроскопия в изучении водородной деградации и начальных этапов разрушения

А. Н. Чуканов¹, А. А. Яковенко²

¹ Тульский государственный педагогический университет им. Л. Н. Толстого,
Тула, Россия

² ООО «МеталлургТуламаш», Тула, Россия

alexchukanov@yandex.ru

Представлен краткий обзор нового направления механической спектроскопии, связанного с использованием характеристик релаксационных эффектов внутреннего трения для наблюдения, количественного описания и прогнозирования деградационных процессов, подготавливающих переход металлических материалов в предельное состояние, а также деструктивных процессов зарождения и развития микротрещин в локальных зонах концентрации напряжений. Приведены примеры исследований деградационных и деструкционных процессов в изделиях из промышленных сталей.

Ключевые слова: механическая спектроскопия, концентрация напряжений, разрушение, стали.

Введение

Внешние деструкционные воздействия различной физической природы активно влияют на физико-механические свойства сталей и сплавов, изменяя их строение на суб- и микроуровнях.

Так, в процессе пластической деформации происходит постепенное накопление дефектов кристаллической структуры (вакансий, междоузельных атомов, дислокаций и дисклинаций, двойников, границ блоков и зерен и т. п.) и интенсификация их взаимодействия. Вследствие этого на определенной стадии деформации в материале зарождаются субмикротрещины, а затем микротрещины, которые, достигнув критического размера, приводят к необратимой повреждаемости материала. Процессы, приводящие к образованию и росту субмикро- и микротрещин, т. е. к локальному разрушению, получили в настоящее время общее наименование деструкционных процессов [1, 2]. На предшествующей стадии деформации (обратимая повреждаемость) они, в свою очередь, подготавливаются деградационными процессами, связанными с закономерными изменениями дефектной структуры на суб- и микромасштабных

уровнях. Характер и масштабы развития этих процессов определяются кинетикой накопления и особенностями взаимодействия дефектов кристаллического строения, формируемых в результате внешнего воздействия на материал.

Развитым теоретически и эффективным в экспериментальном плане методом исследования субструктурной деградации является механическая спектроскопия (МС), объединяющая методики измерения внутреннего трения (ВТ) и других характеристик несовершенной упругости. Механическая спектроскопия отличается высокой структурной чувствительностью и избирательностью к изменениям, происходящим на атомарном уровне [3–7].

Первые системные исследования взаимосвязи параметров внутреннего трения с разрушением материалов начали проводиться 1970–1980-е годы. Большую роль в этих исследованиях сыграла группа ученых, работавших в Тульском государственном университете на кафедре металловедения. Здесь же были разработаны и теоретические модели физических механизмов релаксационных процессов, получающих свое отражение в температурных спектрах внутреннего трения поврежденных материалов [8].

Целью данной работы является краткий обзор результатов применения метода МС для исследований процессов деградации и деструкции сталей в ходе воздействия полей различной физической природы, а также прогнозирования на этой основе перехода материала к стадии локального разрушения.

Методика проведения исследований

Всестороннее описание процессов, предшествующих разрушению материала, предполагает решение двух задач: создания методов, обеспечивающих возможность наблюдения, и получения количественных оценок характеристик и параметров процессов деградации и деструкции. Решение первой задачи, т. е. получения информации о процессах, ведущих к деградации свойств сталей и сплавов, с использованием метода МС основано на анализе температурных зависимостей внутреннего трения (ТЗВТ) и установлении активационных параметров и характеристик комплекса эффектов неупругости, отражающих уровень концентрации атомарного (водородный пик Каннели – Вердини) и молизованного водорода (водородный максимум Снука – Кестера), концентрацию примесей внедрения в феррите (максимум Снука), интенсивность дислокационно-примесного взаимодействия, блокировку дислокаций (максимум Снука – Ке – Кестера), а также фон внутреннего трения [4, 7]. Совместный анализ параметров перечисленных эффектов позволяет детально описать изменения субструктуры, приводящие материал в предельное состояние и к началу локального разрушения [9].

Теоретические исследования процесса перехода материала в предельное состояние и эволюции образующейся системы микронесплошностей на стадии деструкции были основаны на теории релаксационных процессов, получающих развитие в материале на этой стадии [10–12]. В основу теоретической модели были положены представления о том, что при приложении к материалу внешнего циклического напряжения, амплитуда которого соответствует ам-

плитудно-независимой области внутреннего трения, обратимое скольжение дислокаций становится возможным только в отдельных зонах концентрации внутренних напряжений, которые суммируются с внешними напряжениями и становятся способными вызвать сдвиг дислокаций и развитие различных дислокационных реакций. При температурах выше $0,1T_{пл}$ к числу основных дислокационных процессов в деформированных металлах будут относиться термофлуктуационное образование и взаимодействие дислокационных перегибов. В ОЦК кристаллической структуре эти процессы становятся более сложным в связи с возможностью формирования на дислокациях перегибов двух типов – с винтовой (s) и смешанной (e) компонентами.

Для случая, когда источником формирования локальных зон концентрации напряжений являются вершины микротрещин в ОЦК решетке, в работах [10–12] совместно с проф. Левиным Д. М. была разработана и апробирована на промышленных сплавах теоретическая модель процесса дислокационной релаксации, обусловленной движением дислокаций в локальных зонах концентрации напряжений; рассчитаны характеристики (время релаксации, энергия активации, температурный диапазон его развития при различных частотах нагружения и др.) ожидаемого релаксационного эффекта, который был назван авторами *деструкционным максимумом* внутреннего трения.

Модель прогнозирует появление на ТЗВТ двух релаксационных пиков, что соответствует участию в процессе дислокационных перегибов s - и e -типов. Поскольку микротрещины являются специфическими дефектами, образование которых обусловлено деструкционными процессами, изучение деструкционного максимума становится инструментом для установления закономерностей перехода материала в предельное состояние на базе ВТ.

Следует отметить, что аналогичный представленному в работе [10] подход к использованию подвижности дислокаций как инструмента для исследования неоднородного состояния матрицы может быть использован, например, при экспериментальном исследовании методом МС статистических характеристик случайных полей внутренних напряжений. Для описания случайных полей внутренних напряжений разработаны многочисленные теоретические модели, например, Засимчук Е. Э., Струниным Б. М. и др., однако экспериментальные исследования статистических свойств случайных полей внутренних напряжений методом ВТ до настоящего времени не проводились.

Результаты исследований и их обсуждение

Предложенная модель релаксационного эффекта внутреннего трения в материалах, находящихся в предельном состоянии предразрушения, была всесторонне проверена на различных железоуглеродистых сплавах и сталях, в которых локальные зоны концентрации напряжений формировали пластической деформацией растяжением или обжатием, насыщением водородом (наводороживанием) или совместно пластической деформацией и наводороживанием [9–14]. Типичным примером являются температурные зависимости

внутреннего трения стали марки 20 после увеличения степени предварительной деформации растяжением более чем на 6 %. В области температур 364–368 К (91–95 °С) на ТЗВТ формируется комплексный максимум внутреннего трения, представленный на рис. 1 [10, 11].

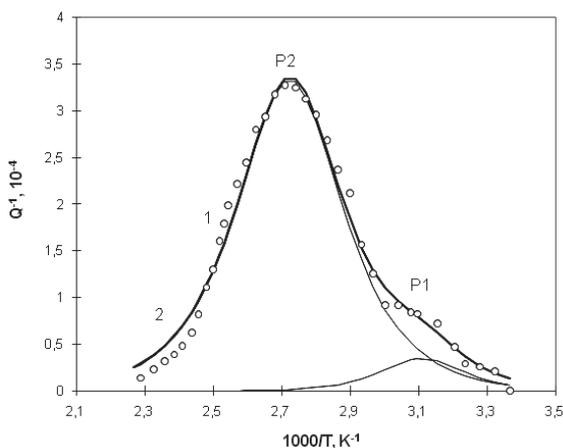


Рис. 1. ТЗВТ стали 20 после деформации $\epsilon = 7\%$:
1 – экспериментальные точки, 2 – теоретическая кривая

Максимум асимметричный и уширенный ($\beta \approx 0,4-0,5$). Температурное положение максимума испытывает частотный сдвиг, что свидетельствует о его релаксационной природе. Компьютерный анализ максимума позволил установить, что он состоит из двух релаксационных пиков P1 и P2, расположенных при температурах $T_{mP1} = 321-326$ К (48–53 °С) и $T_{mP2} = 364-368$ К (91–95 °С). Рассчитанные по частотному сдвигу энергии активации релаксационных процессов, ответственных за формирования пиков P1 и P2, составили $W_{P1} = 58,8 \pm 5$ кДж/моль (0,61 эВ) и $W_{P2} = 71,3 \pm 5$ кДж/моль (0,74 эВ), $\tau_0 = (1-5)10^{-12}$ с. По мере повышения степени деформации высота максимумов P1 и P2 возрастает. Как показал проведенный анализ, активационные параметры представленных на рис. 1 релаксационных эффектов хорошо согласуются с характеристиками термически активируемых процессов образования *s*- и *e*-перегибов в устьях микротрещин, рассчитанными в соответствии с теоретической моделью [10]. Кроме того, изменение его параметров от степени деформации однозначно связано с развитием поврежденности, что было подкреплено дополнительными исследованиями микроструктуры стали и параллельными измерениями зависимостей модуля упругости от температуры. На основе всего комплекса проведенных исследований было установлено, что представленный на рис. 1 сложный максимум ВТ является деструкционным, а составляющие его пики P1 и P2 обусловлены *s*- и *e*-механизмами релаксации.

Теоретическая модель релаксационного внутреннего трения, обуславливающая формирование деструкционного максимума, должна работать в любых ОЦК материалах, в структуре которых есть области концентрации внутренних напряжений, и в частности в среде с распределенными локальными

зонами концентрации напряжений у структурных элементов заданной геометрии, имитирующих трещины. В качестве такой среды использовали серые чугуны с различной формой графитных включений. Анализ ТЗВТ чугунов полностью подтвердил работоспособность теоретической модели, включая связь параметров деструкционного эффекта с уровнем микронапряжений, интенсивностью внешнего воздействия, уровнем концентрации напряжений, определяемого формой графитных включений [15].

Предложенный механизм формирования деструкционного максимума внутреннего трения в ОЦК металлах должен быть универсальным и, следовательно, способным отображать развитие как деформационной, так и коррозионной поврежденности [16]. Анализ ТЗВТ наводороженных (после имитационного и эксплуатационного коррозионного воздействия) опытных сплавов и промышленных сталей подтвердил модельные представления. Так, на рис. 2 представлена температурная зависимость внутреннего трения стали Ст3 после предварительного комплексного коррозионно-силового воздействия, включающего пластическую деформацию растяжением (7 %) и электролитическое наводороживание в течение 10 ч в среде 0,1 нормального раствора серной кислоты с роданистым аммонием при плотности тока 150 А/м^2 .

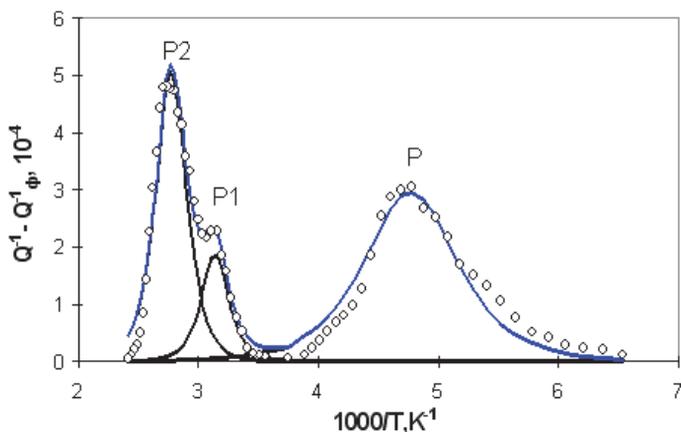


Рис. 2. ТЗВТ стали марки Ст3 в исходном состоянии (1) и после насыщения водородом в течение 10 ч (2 – $f = 925 \text{ Гц}$; 3 – $f = 2530 \text{ Гц}$)

Наблюдаемый на ТЗВТ максимум является сложным и включает три парциальных пика P1, P2 и P. Все пики внутреннего трения являются релаксационными и характеризуются следующими параметрами, определенными по частотному сдвигу: $T_{mP} = 215\text{--}210 \text{ К}$ ($-58\text{...}-63 \text{ }^\circ\text{C}$), $T_{mP1} = 323\text{--}328 \text{ К}$ ($50\text{--}55 \text{ }^\circ\text{C}$), $T_{mP2} = 361\text{--}366 \text{ К}$ ($88\text{--}93 \text{ }^\circ\text{C}$), $W_P = 48,2 \pm 5 \text{ кДж/моль}$, $W_{P1} = 59,7 \pm 5 \text{ кДж/моль}$, $W_{P2} = 68,5 \pm 5 \text{ кДж/моль}$. Низкотемпературный максимум P по его параметрам и особенностям развития определен в работе [16] как водородный максимум Снука – Ке – Кестера, а P1 и P2 являются *s*- и *e*-составляющими деструкционного максимума. Параметры составляющих деструкционного максимума P1 и P2 были связаны с длительностью воздействия, количеством и геометрией коррозионных трещин, возникающих при деформировании и наводороживании [16]. Это позволило оценить индивидуальные вклады разных деструктив-

ных процессов в общее рассеяние. Полученные данные также свидетельствуют о том, что дефекты поврежденности различной природы, являясь результатом локализации и последующей релаксации внутренних напряжений, сохраняют между собой некоторую общность как элементы общей диссипативной системы. Это может стать фундаментом для разработки моделей формирования локальных зон концентрации напряжений, созданных сложными внешними воздействиями.

На основе полученных результатов исследования деструкционного максимума внутреннего трения в материалах, содержащих локальные зоны концентрации напряжений, были разработаны релаксационные критерии локального предельного состояния. В их качестве использовали характеристики и активационные параметры составляющих деструкционного максимума: температурное положение, высоту и энергию активации релаксационного процесса.

Апробация предложенных релаксационных критериев была проведена на промышленных сталях, подвергнутых силовому, коррозионному и комплексному воздействиям [14–17]. Их использовали для изучения эксплуатационной поврежденности промышленных объектов. В частности, это были образцы труб продуктопроводов, тяжело нагруженных деталей кранового оборудования и др.

На рис. 3 представлен участок температурной зависимости внутреннего трения в диапазоне температур проявления деструкционного максимума внутреннего трения для образца трубной стали марки 17ГС, бывшей в эксплуатации [10, 17].

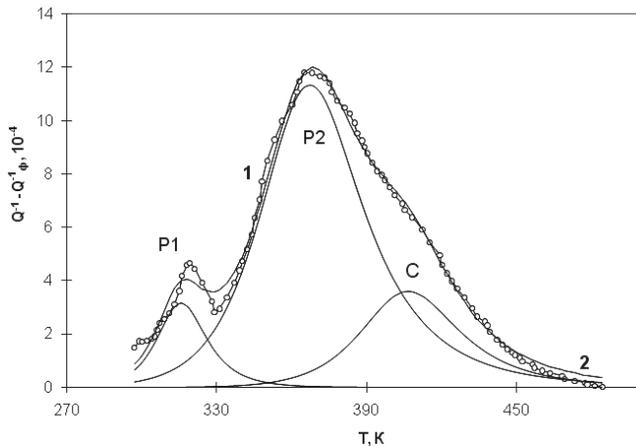


Рис. 3. Компьютерный анализ ТЗВТ стали марки 17ГС после 6 лет эксплуатации продуктопровода: 1 – эксперимент; 2 – теоретическая кривая пиков P1, P2 и P3

На ТЗВТ выявили пики P1 ($T_{mP1} = 318\text{--}323\text{ К}$ ($45\text{--}50\text{ °C}$), $W_{P1} = 59,7 \pm 5\text{ кДж/моль}$) и P2 ($T_{mP2} = 363\text{--}368\text{ К}$ ($90\text{--}95\text{ °C}$), $W_{P2} = 68,4 \pm 5\text{ кДж/моль}$), а также пик Снука ($T_{mC} = 396\text{--}401\text{ К}$ ($123\text{--}128\text{ °C}$), $W_{PC} = 79 \pm 5\text{ кДж/моль}$). Установлено, что пики P1 и P2, наблюдаемые на ТЗВТ трубных сталей, являются компонентами деструкционного максимума внутреннего трения.

Повышение количества дефектов строения (плотности дислокаций) и последующее образование микронесплошностей (рис. 4) связано с интенсивностью силового, коррозионного или комплексного воздействия в течение срока службы объекта и изменением уровня микронапряжений в его объеме (например, в стенке трубы продуктопровода).



Рис. 4. Трещины в стенке трубы (сталь 17Г1С после эксплуатации 6 лет)

Для оценки уровня микронапряжений был проведен рентгеноструктурный анализ образцов труб [17]. Кроме того, оценили связь характеристик релаксационного эффекта со временем эксплуатации и изменением прочности и пластичности трубной стали 17ГС после различных сроков эксплуатации. Результаты исследований представлены в таблице.

Изменение параметров тонкой структуры и механических свойств трубной стали 17ГС в процессе эксплуатации

Срок службы, лет	σ_b , МПа	σ_{02} , МПа	δ_5 , %	ψ , %	$Q_m^{-1}(P1)$, 10^{-4}	ρ , m^{-2}	σ_i , МПа
0	602	432	30	64	–	$1,2 \cdot 10^8$	7,4
4	609	440	26	64	1,7	$2,1 \cdot 10^{10}$	101,7
26	566	440	22	50	3,5	$1,4 \cdot 10^{10}$	98,6
30	512	398	23	51	4,9	$2,1 \cdot 10^{10}$	101,7

С увеличением срока службы (особенно в начальный период эксплуатации) в материале повышается уровень внутренних напряжений (σ_i), увеличивается плотность дислокаций (ρ), т. е. повышается степень дефектности материала, что обусловлено наводороживанием, происходящим в процессе деформации. Об этом же свидетельствуют и изменения предела прочности σ_b , относительного удлинения δ_5 и сужения ψ .

Как показали проведенные исследования, ведущим процессом в создании дефектов поврежденности продуктопроводов является деформация от силового действия на стенки трубы движущихся масс нефтепродуктов. Дополнительный вклад в деструкцию вносит коррозионное растрескивание при экс-

плуатационном наводороживании. С использованием множественного регрессионного анализа соотношение между характеристиками механических свойств и высоты максимума P1 от срока эксплуатации были разработаны вероятностные модели, учитывающие изменение релаксационных критериев, характеристик механических свойств трубных сталей от длительности их эксплуатации. Установив связь между параметрами эффектов и изменяющимися в результате эксплуатации механическими свойствами, можно прогнозировать оценку масштабов накопления дефектов повреждаемости на основе анализа степени развития релаксационных эффектов.

Заключение

Представленные в данном кратком обзоре результаты показывают, что параметры деструкционного эффекта внутреннего трения могут быть использованы для изучения кинетики и масштабов развития процессов деструкции и локального разрушения ОЦК материалов при различных видах внешнего воздействия. Предложенный метод использован авторами для экспертизы состояния материала [18], разработки критериев эквивалентной поврежденности при ускоренных испытаниях водородной стресс-коррозии [19–21] и оценки развития пористости и структурной неоднородности в изделиях аддитивных технологий (SLM-технология), а также для описания механизма специфических явлений, сопровождающих процесс деформирования (волновая пластическая деформация [22, 23]).

На основе описанной методологии в настоящее время активно проводятся исследования в следующих направлениях [18]: 1) определение стадийности деградации и деструкции; 2) детализация механизмов воздействий различной природы в их развитии (уточнение роли углерода и водорода в деградации); 3) развитие методов, использующих комплексный анализ параметров внутреннего трения, упругости и акустической эмиссии как функций отклика на формирование в сплавах различного производства (слиткового и аддитивного) несплошностей различной морфологии и неоднородности (анизотропии) [19–26].

Благодарность

Представленные в данной статье исследования выполнены на средства грантов администрации Тульской области 2022 г. «Исследование механизма волнового характера деформации и его связи с ортотропией физико-механических свойств изделий селективного лазерного сплавления» (договор ДС/126) и «Исследование влияния ориентации изделий при послойном лазерном синтезе на анизотропию их физико-механических свойств» (договор ДС/136).

Список литературы

1. Куманин В. И., Соколова М. Л., Лунева С. В. Развитие повреждаемости в металлических материалах // *МиТОМ*. 1995. № 4. С. 2–6.
2. Одесский П. Д. О деградации свойств сталей для металлических конструкций // *Заводская лаборатория. Диагностика материалов*. 2003. Т. 69, № 10. С. 41–49.
3. Криштал М. А., Головин С. А. Внутреннее трение и структура металлов. – М.: *Металлургия*, 1976. С. 376.
4. Метод внутреннего трения в металловедческих исследованиях: справ. изд. / Под ред. М. С. Блантера, Ю. В. Пигузова. – М.: *Металлургия*, 1991. С. 248.
5. Новик А., Берри Б. Релаксационные явления в кристаллах. – М.: *Атомиздат*, 1975. С. 472.
6. Блантер М. С., Головин И. С., Головин С. А. и др. Механическая спектроскопия металлических материалов. – М: *МИА*, 1994. С. 256.
7. Cantelli R. The roots and the future of mechanical spectroscopy // *Materials Sci. and Engin. A*. 2006. Vol. 442, N 1–2. P. 5–20.
8. Головин С. А., Агеев В. С., Сергеев Н. Н., Левин Д. М. Изучение подвижности микротрещин в конструкционной стали при длительных испытаниях в водородсодержащих средах // *ФХММ*. 1975. Т. 11, № 6. С. 24–27.
9. Чуканов А. Н. Физико-механические закономерности формирования предельного состояния и развития локального разрушения в металлических материалах: дисс. ... д-ра техн. наук. – Тула: *ТулГУ*, 2001. С. 387.
10. Левин Д. М., Чуканов А. Н. Неупругие эффекты как инструмент изучения зарождения и развития дефектов поврежденности в металлах // *Изв. ТулГУ. Сер. Физика*. 2003. Вып. 3. С. 18–50.
11. Чуканов А. Н., Левин Д. М., Муравлева Л. В. Внутреннее трение как мера локальной поврежденности металлических материалов // *Изв. РАН. Сер. физическая*. 2000. Т. 64, № 9. С. 1714–1717.
12. Левин Д. М., Чуканов А. Н. Релаксационные процессы в ОЦК железе, обусловленные образованием термических перегибов в вершине трещины // *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2000. Т. 2, № 3. С. 233–236.
13. Левин Д. М., Чуканов А. Н., Беляев В. В. Дислокационная релаксация, индуцированная локальными напряжениями структурных дефектов // *Деформация и разрушение материалов*. 2005. № 2. С. 40–44.
14. Левин Д. М., Чуканов А. Н. Влияние локализованных напряжений, создаваемых структурными дефектами, на динамику дислокационных скоплений // *Изв. РАН. Сер. физическая*. 2005. Т. 69, № 8. С. 1201–1205.
15. Левин Д. М., Чуканов А. Н., Муравлева Л. В. Спектр внутреннего трения чугунов // *Изв. ТулГУ. Сер. Физика*. 1998. Вып. 1. С. 72–75.
16. Левин Д. М., Чуканов А. Н., Муравлева Л. В. Исследования неупругих свойств материалов, содержащих дефекты водородной повреждаемости // *Изв. ТулГУ. Сер. Материаловедение*. 2000. Вып. 1. С. 48–51.

17. Левин Д. М., Чуканов А. Н., Муравлева Л. В., Беляев В. В. Релаксационные критерии в прогнозировании остаточного ресурса промышленных объектов // Вестник Тамбовского гос. ун-та. Сер. Естественные и техн. науки. 2003. Т. 8. Вып. 4. С. 634–637.

18. Чуканов А. Н., Левин Д. М., Яковенко А. А. Использование и перспективы метода внутреннего трения в оценке деградации и деструкции железоуглеродистых сплавов // Изв. РАН. Сер. Физическая. 2011. Т. 75, № 10. С. 1423–1427.

19. Чуканов А. Н., Терешин В. А., Цой Е. В. Математическое моделирование напряженно-деформированного состояния в металлических средах на основе концепции силовых линий // Чебышевский сборник. 2020. Т. 21. Вып. 4(76). С. 376–389.

20. Чуканов А. Н., Яковенко А. А., Цой Е. В., Терешин В. А., Моденов М. Ю. Изучение водородного воздействия в совместном анализе акустической эмиссии и механической спектроскопии // Сб. материалов Всеросс. конф. с международ. участием «Актуальные проблемы метода акустической эмиссии» (АПМАЭ-2021). – С.-Пб.: Свен, 2021. С. 113–114, 144.

21. Чуканов А. Н., Терешин В. А., Цой Е. В. Математическое моделирование полей напряжений у стресс-коррозионных дефектов // Современные материалы, техника и технологии. 2021. № 6(39). С. 65–70.

22. Чуканов А. Н., Яковенко А. А., Цой Е. В. Возможности механической спектроскопии в оценке состояния предразрушения материала // Современные материалы, техника и технологии. 2022. № 5(44). С. 34–41.

23. Чуканов А. Н., Терешин В. А., Цой Е. В., Матвеева А. В. Структура волнового спектра пластической деформации изделий SLM-технологии // Сб. трудов XVII Международ. науч.-практич. конф. «Современные инструментальные системы, информационные технологии и инновации». – Курск: ЮЗГУ, 2022. С. 369–372, 386.