

УДК 620.193.55.001.5

<https://doi.org/10.34185/tpm.2.2022.05>

Карпов В. Ю., Носко О.А., Аюпова Т.А.

## Вплив Н-шарів на залізовуглецеві та корозійностійкі сталі та сплави

Karpov V., Nosko O., Ayupova T.

## H-Layers Influence on Iron-Carbon and Corrosion-Resistant Steels and Alloys

### Анотація

*Мета.* Розглядається взаємодія водненасичених шарів (Н-шарів) з різними марками залізовуглецевих та корозійностійких сталей та сплавів.

*Методика.* Виявлено помітний вплив Н-шарів як на мікроструктуру сталей, так і на їх властивості. Зразки сталей у вигляді пластин поміщалися в установку, де одночасно піддавалися термоциклюванню або у водні, або в аргоні. Далі проводили їхній металографічний аналіз.

*Результати.* Для чистого заліза відзначалося різке збільшення пластичності, більш ніж удвічі. Мікроструктура зразків після ТЦО в аргоні та водні змінилася дуже сильно. Бал зерна змінився з 9 до 1. Було визначено, що виділення водню при охолодженні відбувається при евтектоїдному перетворенні у звичайних вуглецевих сталях. Мікроскопічне вивчення структур сталей показало їхню різку зміну і найчастіше в гірший бік. Дослідження показали, що є можливість керувати процесом навуглецювання - зневуглецювання вуглецевих сталей, їх строчковістю після деформації прокатої сталі. Вивчення легованих сталей типу Х18Н9Т та 40Х13 дало розуміння зміни їх властивостей у процесі ТЦО у водні. Особливо цікавим є факт, що сталь Х18Н9Т практично не змінює своїх властивостей після ТЦО у водні в широкому інтервалі температур та тисків. Інша сталь 40Х13 дуже різко змінює свої механічні властивості – стає твердою та крихкою. При виготовленні виробів з цієї сталі неприпустима їх робота при температурі, що циклічно змінюється.

*Наукова новизна.* Основна наукова новизна полягає у детальному дослідженні структури та властивостей ряду сталей, які широко використовуються у промисловості.

*Практична значущість.* Отримані результати дозволяють зробити однозначний висновок, що термоциклювання залізовуглецевих та корозійностійких сталей дуже сильно змінює їх властивості. Це вимагає детального вивчення будь-якої сталі, яка має працювати в подібних умовах.

*Ключові слова:* водень, сталі, корозійностійкі сталі, термоциклювання, фізичні властивості металів.

### Abstract

*Purpose.* The interaction of hydrogen-saturated layers (H-layers) with various grades of iron-carbon and corrosion-resistant steels and alloys is investigated.

*Methodology.* A noticeable effect of H-layers on both the microstructure of steels and their properties has been revealed. Plate-formed steel samples were placed in plant where they were simultaneously processed by thermal cycling either in hydrogen or argon. Next, their metallographic analysis was carried out.

*Results.* For pure iron, the significant increase in plasticity by more than two times was noted. The microstructure of the samples after TCT in argon and hydrogen is changed very intensely. The grain score changed from 9 to 1. It was determined that the hydrogen release during cooling occurs at the eutectoid transformation in conventional carbon steels. Microscopic steel structures study showed their significant change and often for the worse. Experiments have shown the possibility of carburization - decarburization process control of carbon steels, and their banding after deformation of the rolled steel. The study of alloyed Cr18Ni9Ti and 40Cr13 types steels gave an understanding of the change in their properties during the TCT process in hydrogen. Of particular interest is that Cr18Ni9Ti steel practically does not change its properties after TCT in hydrogen in a wide range of temperatures and pressures. 40Cr13 steel is very intensively changes its mechanical properties - it becomes hard and brittle. In the manufacture of products from this steel, their exploitation at a cyclically changing temperature is unacceptable.

*Scientific novelty.* The main scientific novelty is in the detailed study of the structure and properties of a wide range of steels that are widely used in industry.

*Practical value.* The results obtained allow to draw a conclusion that the thermal cycling of iron-carbon and corrosion-resistant steels greatly changes their properties. This requires a detailed study of any steel which should work in such conditions.

*Key words:* hydrogen, steels, corrosion-resistant steels, thermal cycling, physical properties of metals.

### Вступ

Раніше в дослідженнях, коли визначалися умови виникнення Н-шарів у залізі, було зроблено висновок, що у Fe-C сплавах Н-шар не утворюється, якщо концентрація вуглецю є вищою за 0,2%. Цей висновок було зроблено на підставі відсутності видимої мимовільної деформації зразків Армко-заліза. Після ТЦО незначно змінювався зовнішній вигляд поверхні зразків сталей, але це пов'язували з процесом її зневуглецювання. Проте, детальне вивчення зразків показало, що існують помітні відмінності її мікроструктури від традиційної після від-

палу. Це є підставою для подальших досліджень щодо формування структури та комплексу властивостей залізо-вуглецевих сплавів під дією Н-шарів.

Аналіз літературних даних та постановка проблеми

Одним з перспективних методів впливу на властивості сталей та сплавів є термоциклічна обробка [1]. На відміну від інших видів обробки, фазові і структурні перетворення при ТЦО відбуваються багатократно при зміні температури нагріву-охолодження. Необхідність багатократного повторення обробки при заданих температурах, як пра-

Карпов В. Ю., Носко О.А., Аюпова Т.А. – Український державний університет науки і технологій

Karpov V. Yu., Nosko O. A., Ayupova T. A. - Ukrainian State University of Science and Technology



вило, має за мету накопичення змін в структурі металу, які корінним чином мають покращувати властивості та якість матеріалу, що неможливо досягти за умови проведення одноразової термічної обробки. Характер фазової взаємодії компонентів в системі багато в чому визначає ефективність впливу термоциклічної обробки на зміни структури та властивостей сплавів.

У випадку повної нерозчинності компонентів в твердому стані ТЦО не супроводжується зміною кількості фаз в системі, а структурні зміни в сплавах такої системи під дією термоциклювання можуть бути пов'язаними лише з наслідками мікропластичної деформації і наступної рекристалізації. Мікропластичні деформації викликають зміцнення металу, а рекристалізація підвищує його пластичність.

За умов розчинності компонентів один в одному характер процесів, що відбуваються під час ТЦО змінюється. З'являється можливість дифузійного ділення протяжних часток, а також їх сфероїдизація і коагуляція. При ТЦО сплавів, матриця яких зазнає фазових перетворень (сплави на основі заліза), виникають значні міжфазні напруження при повторних дифузійних перетвореннях, а також градієнти температур між окремими елементами матриці, що призводить до збільшення кількості центрів перетворення, і, як наслідок, до подрібнення зерна. ТЦО чинить суттєвий вплив на структурний стан карбідів: в результаті ТЦО безперервна сітка карбідів пластинчастої будови руйнується; утворюються ізольовані дисперсні карбіди круглої форми, що рівномірно розташовані по об'єму металу [1].

За останні десятиліття підвищився інтерес матеріалознавців до проблеми взаємодії водню з металами, оскільки вміст водню навіть у дуже малих кількостях викликає помітну зміну фізико-хімічних та механічних властивостей металів та сплавів [1, 2].

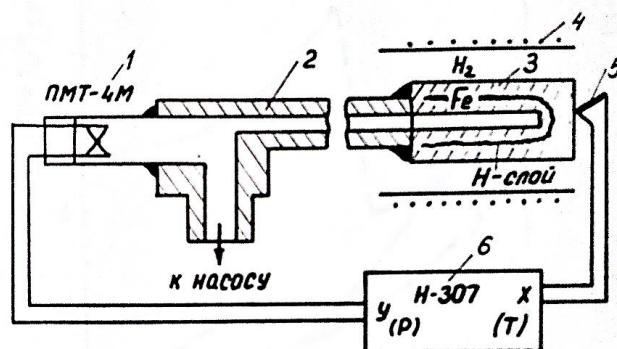
Виявлене явище виникнення водень насичених метастабільних рухомих зон (Н-шари) у поліморфних металах (Відкриття №313) дало стимул до досліджень взаємодії водню з різними металами при циклічній зміні температури металу поблизу критичних точок [3]. Водень насичені зони (Н-шари) є шарами металу на межі двох фаз при поліморфному перетворенні.

За рахунок відмінності в розчинності водню у фазах (для заліза це  $\alpha$ - та  $\gamma$ -фази), ця зона насичується воднем до дуже високих концентрацій (до 10 і більше ат.%). Внаслідок цього властивості металу в Н-шарі наближаються до властивостей в'язкої рідини, що призводить до його мимовільної деформації. Також було з'ясовано, що Н-шари активно взаємодіють із дефектами кристалічної структури металу. При їх русі по металу відбувається захоплення та перенесення дислокацій та вакансій. При цьому спостерігається збільшення дефектності металу в зоні розпаду Н-шару і вона зростає до утворення макропорожнин [4-7].

Виходячи з вищевказаного, доцільним є дослідження впливу Н-шарів на структуроутворення та формування комплексу механічних властивостей сталей – вуглецевих із різним вмістом вуглецю – та легованих корозійностійких, для аналізу і встановлення можливості їхньої експлуатації в умовах термоциклювання в атмосфері водню.

Мета і завдання досліджень

Метою наявного дослідження є встановлення закономірностей впливу термоциклювання в атмосфері водню та Н-шарів, що утворюються, на структуроутворення та формування комплексу механічних властивостей сплавів на основі заліза (Армко заліза, сталей різного складу, в тому числі й корозійностійких) для уточнення доцільності експлуатації різних залізобуглецевих сплавів в зазначених умовах та для розробки нових аспектів та рекомендацій щодо обробок сталей, зокрема протифлокентної та хіміко-термічної обробки при насиченні поверхні вуглецем.



1 – датчик тиску, 2 – трубопровід, 3 – зразок, 4 – піч, 5 – термопара, 6 – потенціометр  
Рисунок 1 – Схема комірочки для дифузійних досліджень при високих температурах

Матеріали та методи дослідження

Для більш глибокого вивчення змін у сталях після ТЦО у водні була виготовлена спеціальна комірочка у вигляді ампули, яка приєднувалася до дат-

чика тиску та вакуумного насосу (рис. 1). Вся конструкція є замкнутою комірочкою постійного об'єму. У комірці створювався вакуум близько 0,01 – 0,05 Па. Всі вимірювання проводилися при нагріванні

та охолодженні ампули із заданою швидкістю при необхідному тиску водню. На двох координатний потенціометр Н307 виводився запис зміни тиску та температура ампули. Попередньо робилося 3 – 4 цикли для стабілізації процесу. Вимірювання проводили за заданих параметрах процесу.

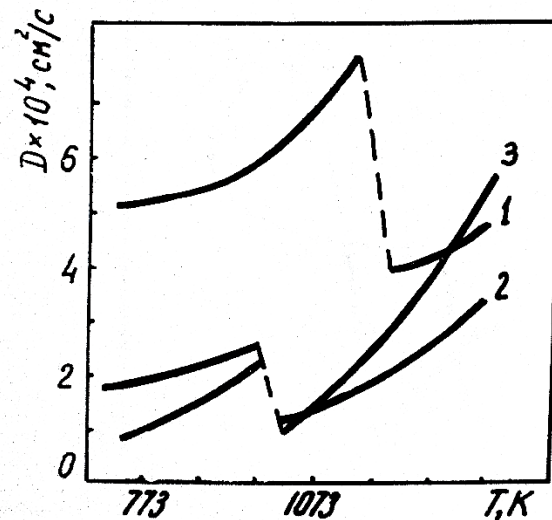
Порівняння запропонованого методу з літературними даними показали їхню хорошу збіжність, що свідчить про коректність методики.

Досліджувалися сплави з вмістом вуглецю 0,23% та 0,7% за методикою дифузійної проникно-

сті водню, яка зарекомендувала себе як одна з найбільш чутливих та що дає кількісні значення.

Результати дослідження та їх обговорення

Раніше проведені дослідження імпульсного виділення водню зі сталями показали хибність цих висновків [6]. Для залізовуглецевих сплавів також характерне утворення Н-шарів (рис. 2, 3) [7-8]. При цьому коефіцієнт дифузії зазнає помітного стрибка у момент  $\gamma - \alpha$  перетворення як у залізі, так і в сталях [9] (рис. 2).



1 – чисте залізо, 2 – сталь (0,23% C), 3 – сталь (0,7 % C)

Рисунок 2 - Залежність коефіцієнта дифузії водню у залізі та його сплавах від температури

Навіть при мінімальних параметрах умов обробки в ампулі спостерігали помітне підвищення тиску водню на 25 - 40% вище, ніж при звичайній стаціонарній температурі, вище і нижче точки поліморфізму. Зі збільшенням швидкості охолодження цей ефект посилюється і сягає величини 90 – 130% при дуже великій інертності датчика тиску – лампи ПМТ-4М, яка встигає зафіксувати істинний підйом тиску (рис.3).

Цікавим є характер зміни механічних властивостей зразків чистого заліза після ТЦО у водні (табл. 1). Видно, що пластичність заліза збільшилася майже вдвічі. Їхні механічні властивості практично вирівнялися по відношенню до зразків циклованих в аргоні, але їх мікроструктури відрізнялися разуче - бал зерна становив 1 і 9 відповідно. Ця інформація підтверджує припущення, що Н-шар очищає метал від дефектів, що покращує його деформованість.

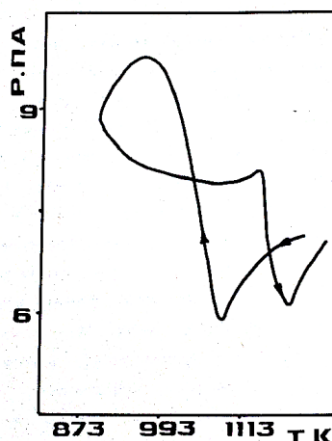


Рисунок 3 - Зміна тиску водню в ампулі з чистого заліза поблизу температури поліморфного перетворення в залізі

Таблиця 1 – Механічні властивості заліза після ТЦО

№	Матеріал	$\sigma_{0,2}$ , МПа	$\sigma_B$ , МПа	$\delta_5$ , %	$\psi$ , %	Примітка
1	Чисте залізо	310	410	11,5	18,0	Вихідний зразок
2	Чисте залізо	250	353	36,0	37,0	Після 10 ц.
3	Чисте залізо	216	340	35,3	35,0	Після 50 ц.
4	Чисте залізо	206	340	39,7	37,3	Після 100 ц.
5	Чисте залізо	160	320	46,4	45,3	Після 100 ц. в аргоні
6	Чисте залізо	200	320	33,0	29,0	Ізотермічний відпал
7	Чисте залізо	146	306	44,4	42,0	Дегазований зразок після 100 ц у водні

При подальшому вивченні Н-шару мікроструктурними дослідженнями було піддано зразки всіх випробуваних матеріалів. Щоб з'ясувати характер зміни мікроструктури у чистого Армко-заліза, низьковуглецевої, доевтектоїдної та заевтектоїдної сталей були проведені експерименти, в яких усі п'ять зразків термоциклювалися одночасно та за одних умов. Як і зазвичай змінювався тиск водню, швидкості нагріву та охолодження, інтервал температур циклування, число циклів.

Були проведені тонші дослідження залізовуглецевих сплавів із вмістом вуглецю понад 0,2%. Утворення Н-шарів чітко фіксується при евтектоїдному перетворенні. У двофазній ділянці А + Ф вуглецевих сплавів Н-шар не утворюється, він виникає при евтектоїдному перетворенні (рис.4).

Об'єм аустеніту, який бере участь у евтектоїдній реакції, залежить від концентрації вуглецю і це відбивається на величині імпульсу збільшення ти-

ску. При малих швидкостях нагріву та охолодження зразків (порядку 0,1 К/с) криві зміни тиску для низьковуглецевих сплавів однакові. Це говорить про відсутність Н-шару в цих умовах. Збільшення швидкості охолодження до 2-3 К/с призводить до різкого зростання амплітуди імпульсу тиску (на 200-300%).

Це, ймовірно, викликане тим, що при великих швидкостях охолодження градієнт температури перерізу зразка збільшується і викликає "стиснення", зближення фронтів як поліморфного, так і евтектоїдного перетворення, скорочуючи час для дифузійного відтоку водню через двофазну область. Порівнюючи величини імпульсу тиску для сталей із вмістом вуглецю 0,23% і 0,7%, можна побачити, що для сталі зі складом близьким до евтектоїдного, який практично не має двофазної області, реалізуються умови, близькі до умов поліморфного перетворення в чистому залізі (рис.5).

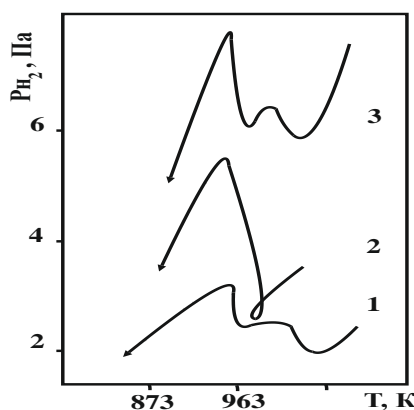


Рисунок 4 - Імпульсна зміна тиску в ампулі зі сталі з 0,23% С при поліморфному  $\gamma - \alpha$  перетворенні: 1 -  $P_H=0,1$  МПа,  $V_{ox}=0,1$  К/с; 2 -  $P_H = 0,1$  МПа,  $V_{ox} = 3$  К/с; 3 -  $P_H = 1$  МПа,  $V_{ox} = 0,1$  К/с

Це створює можливість утворення Н-шарів у евтектоїдній та квазіевтектоїдній сталях. Проте, сталі мають істотну відмінність від чистого заліза - наявність вуглецю, здатного взаємодіяти з воднем. Ймовірно, що ця реакція "гасить, послаблює" Н-шар, що не дає йому набрати високу концентрацію водню. Концентрація водню, що набирається, є багато нижчою тієї, що необхідна для зміни фізико-механічних властивостей металу і прояви ефекту мимовільної деформації. На це опосеред-

ковано вказує амплітуда імпульсу тиску водню в ампулі. Для чистого заліза  $\Delta P_H=10$  Па, для сталі Ст 20  $\Delta P_H=3$  Па, для сталі з 0,7% С  $\Delta P_H=1,5$  Па. Добре видно, що концентрація водню в Н-шарі помітно знижується зі зростанням концентрації вуглецю в сталі, що вказує на взаємодію водню Н-шару з феритом перліту.

Ефект імпульсного виділення водню в сталях, близьких до евтектоїдних, пояснює причину флокеночутливості цих сталей і показує нові шляхи

боротьби з ними з використанням традиційних рішень та методів.

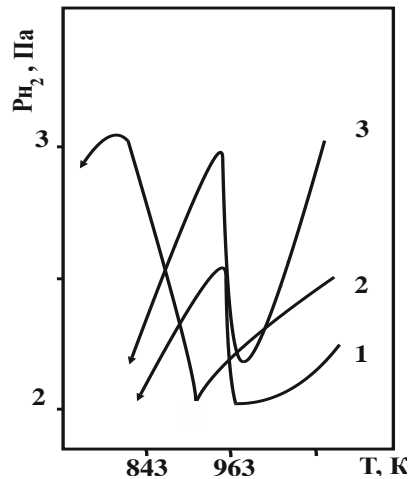


Рисунок 5 - Імпульсна зміна тиску в ампулі зі сталі з 0,7%С при поліморфному  $\gamma - \alpha$  перетворенні: 1 –  $P_H=0,1$  МПа,  $V_{ox}=0,1$  К/с; 2 -  $P_H = 0,1$  МПа,  $V_{ox} = 3$  К/с; 3 -  $P_H = 1$  МПа,  $V_{ox} = 0,1$  К/с

Використовуючи отримані дані про характер і властивості Н-шару, в рамках раніше проведених досліджень щодо визначення природи утворення флокенів та боротьби з ними, можна запропонувати прості, але дієві рекомендації щодо зниження чутливості сталей до флокенів. А саме:

- використовувати спрямовану кристалізацію при охолодженні зливків;
- реалізовувати ізотермічну витримку або уповільнене охолодження злитків і великогабаритних заготовок, виробів в області температур поліморфного та евтектоїдного перетворень;
- охолоджувати зливки та масивні заготовки таким чином, щоб охолодження йшло не з поверхні,

всередину металу, а вздовж осі від одного кінця до іншого.

Для низьковуглецевих сталей (вуглецю 0,23%) при термоциклюванні при низьких тисках водню (0,05-0,2 МПа) та невеликій кількості циклів (10-30) в інтервалі температур 1000-1200К характерне утворення дрібнодисперсної структури (рис.6). Збільшення числа циклів до 100 і більше веде до укрупнення зерна. Це найімовірніше пов'язане з процесом зневуглецювання матриці, збільшенням об'ємної частки фериту, який утворює велике зерно. При більш високих тисках водню (2 МПа і вище) та незалежно від кількості термоциклів розмір зерна збільшується і стає практично однаковим (рис.7).

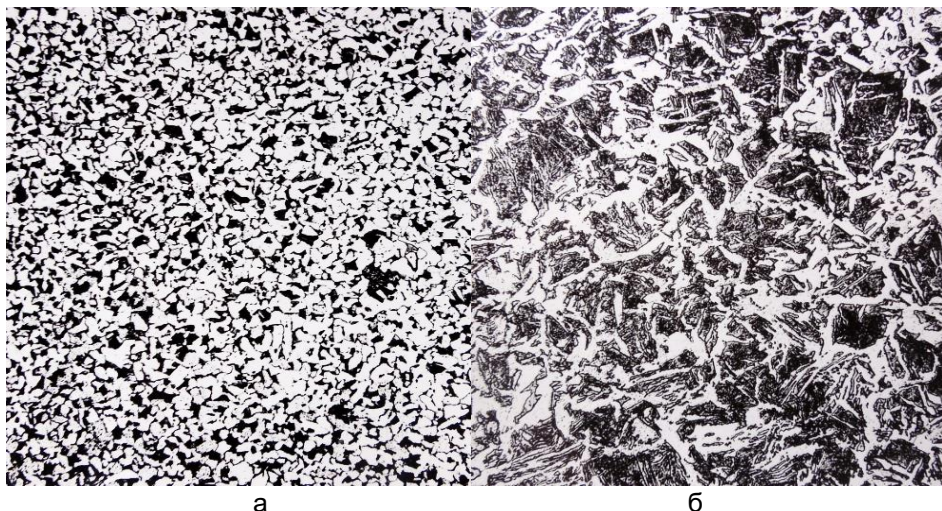


Рисунок 6 - Мікроструктура сталі (0,23% С) після ТЦО у водні при  $P = 0,1$  МПа, а - 10 циклів, б - 100 циклів,  $\times 100$

В процесі термоциклювання строчковість прокатаних зразків, отримана в результаті попередньої холодної деформації, після 50 циклів (в інтер-

валі температур 1150 - 1300К) зникає, утворюється рівномірна рівноосна мікроструктура (рис. 8).

При термоциклюванні в інтервалі 1000 - 1200К та ж строчковість сталі зберігається навіть після

100 і більше циклів. Цікаво, що перлітні зерна є дрібнішими, ніж феритні. Це також підтверджує, що при русі Н-шару по феритному зерну в ньому

знижується кількість зародків нової фази, а перліт залишається з дефектами, оскільки практично не взаємодіє з Н-шаром.

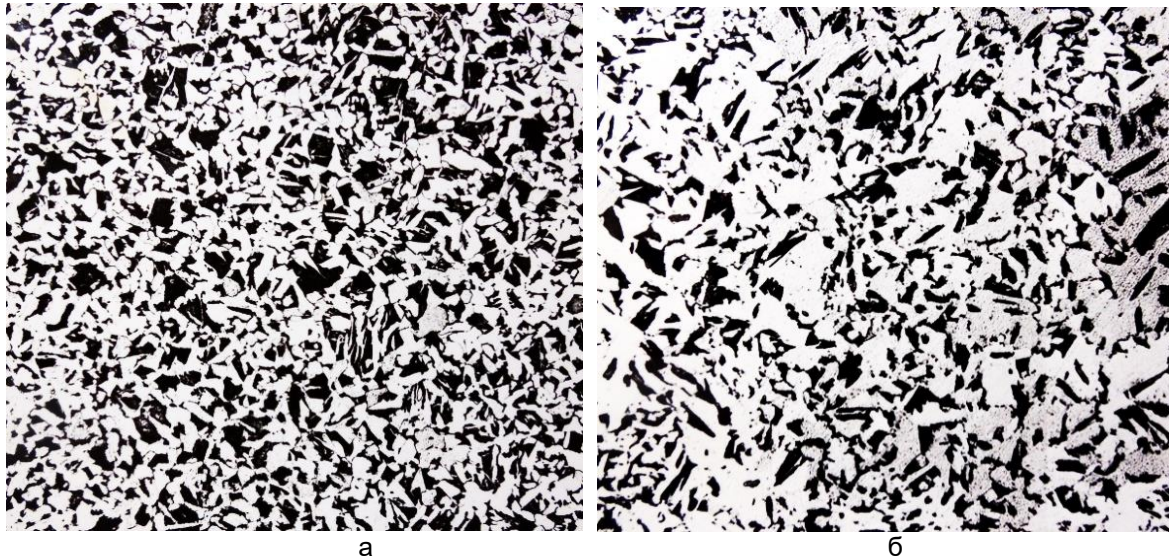


Рисунок 7 - Мікроструктура сталі (0,23% С) після ТЦО у водні при  $P = 4,0$  МПа,  $\times 100$ : а - 10 циклів, б - 100 циклів

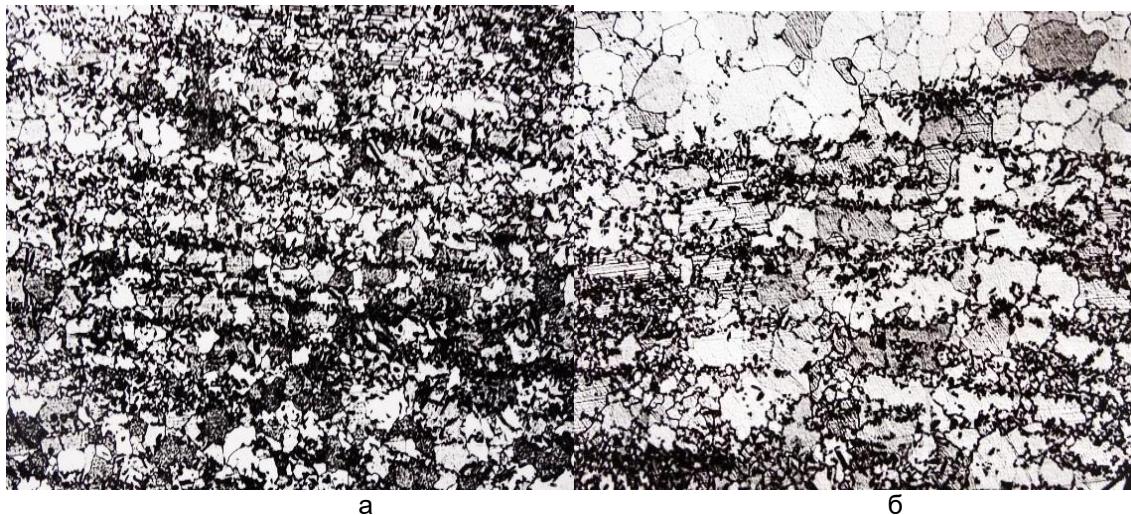


Рисунок 8 - Вплив ТЦО у водні на вихідну строчковість сталі (0,23%С),  $\times 100$ : а – 5 циклів, б – 10 циклів

Зниження швидкостей нагріву та охолодження до  $0,5\text{K/s}$  і нижче сприяє інтенсифікації процесу знеуглецювання (рис.9) і, як наслідок, збільшення розміру зерна.

Для доєвтектоїдної сталі (0,43%С) інтервал температур циклування на бал зерна впливає не

суттєво. Так при інтервалі циклування  $1000\text{-}1200\text{K}$  розмір зерна відповідає 8 балу, а при інтервалі температур  $1150\text{-}1300\text{K}$  розмір зерна відповідає 9 балу. Інтервал циклування помітно впливає на морфологію перліту.

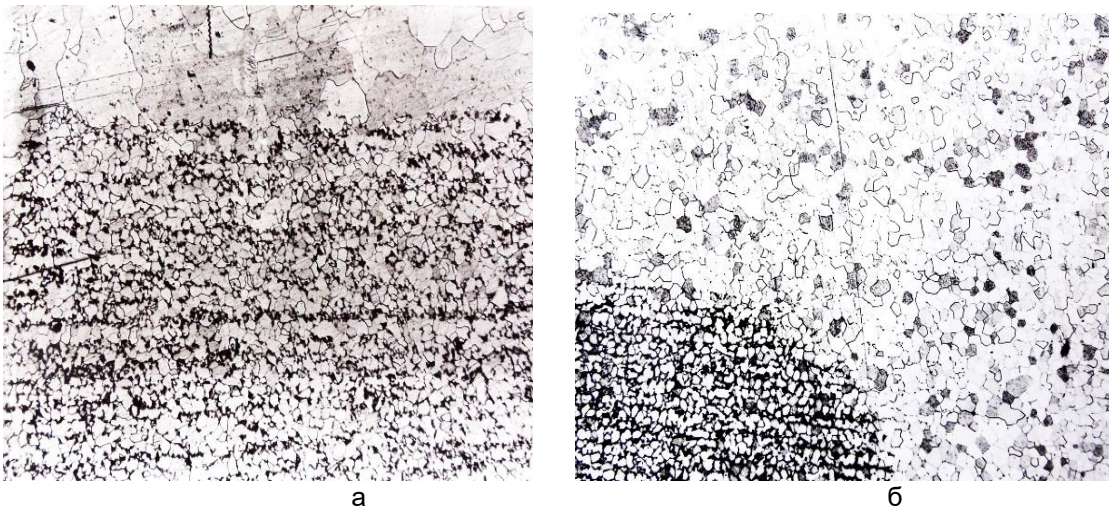


Рисунок 9 - Вплив параметрів ТЦО на процес знеуглецювання сталі (0,23% С), х100: а - Рн = 0,1 МПа, Vн/ох = 1,5К/с, б - Рн = 0,1 МПа, Vн/ох = 0,1К/с

Після ТЦО у водні та інтервалі температур 1000-1200К мікроструктура зразка складалася із зерен фериту та сфероїдизованого перліту. Після невеликої кількості термоциклів (10 - 20) сфероїдизований перліт став розташовуватися групами. При збільшенні числа циклів до 100 і більше відбувається рівномірний розподіл перліту по всьому об'єму зразка (рис.10). При термоцикуванні в інтервалі температур 1150-1300К незалежно від тиску та кількості циклів мікроструктура зразка скла-

дається з зерен фериту та пластинчастого перліту (рис.11).

Мікроструктура заевтектоїдної сталі (1,3%С) незалежно від параметрів термоцикування прагне до утворення сфероїдизованого зерна перліту різної дисперсності в міру збільшення числа термоциклів (рис. 12). У цілому зміни мікроструктури залізуглецевих сплавів при ТЦ у водні близькі по трансформації структури до традиційної термоциклічної обробки сплавів.

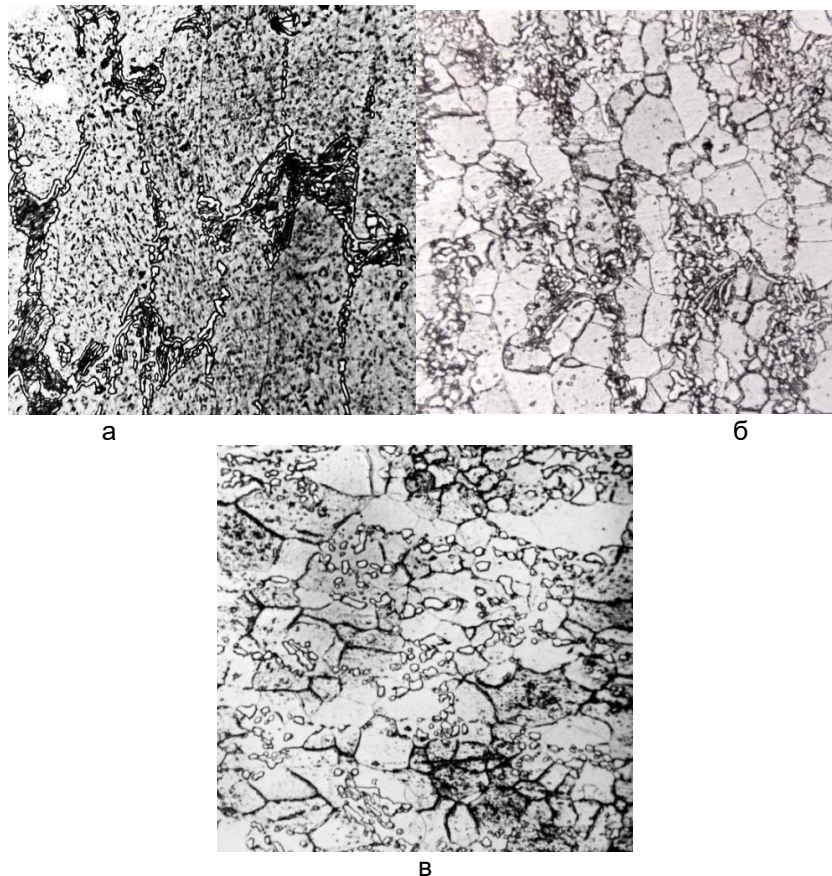


Рисунок 10 - Зміна структури сталі (0,4% С) при ТЦО в інтервалі 1000-1200К, х100: а - вихідна, б - після 10 циклів, в - після 100 циклів



Рисунок 11 - Мікроструктура сталі (0,4%С) після ТЦО в інтервалі температур 1150 – 1300К, x100

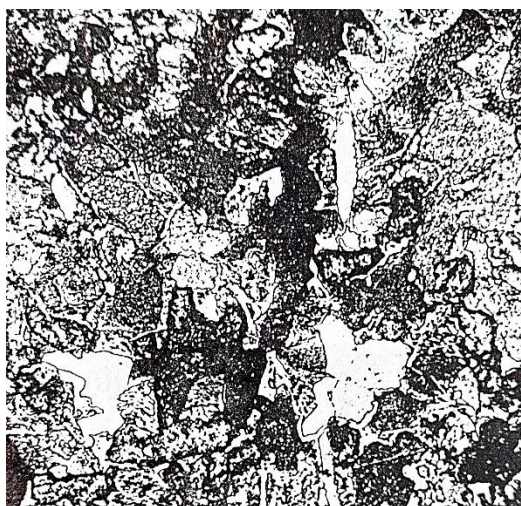


Рисунок 12 - Зміна структури заевтектоїдної сталі (1,3% С) після ТЦО в інтервалі температур 1150 - 1300 К, x100

Відзначено цікавий ефект взаємодії Н-шарів з вуглецем сталей. Відомо, що при нагріванні залізозвуглецевих сплавів в атмосфері водню на їхній поверхні розвивається процес зневуглецювання за рахунок взаємодії водню з вуглецем сплаву. Збільшення тиску водню, зазвичай, призводить до інтенсифікації процесу зневуглецювання. Виявилося, що при термоцикуванні в атмосфері водню цей процес має свої особливості.

Якщо напрямок руху дифузійного потоку вуглецю збігається загалом із напрямком руху Н-шару, то це помітно прискорює процес зневуглецюван-

ня. Якщо ці два потоки йдуть назустріч один одному, процес різко гальмується і зневуглецьований шар має мінімальну товщину (рис.13).

Таким чином, за допомогою ТЦ в атмосфері водню можна контролювати товщину зневуглецьованого шару. Якщо інвертувати цей процес, то, в принципі, можна керувати і товщиною навуглецьованого шару, про що свідчать проведені експерименти.

Добре видно різницю в товщині зневуглецьованого шару у зразках, оброблених за цими режимами (рис. 13).



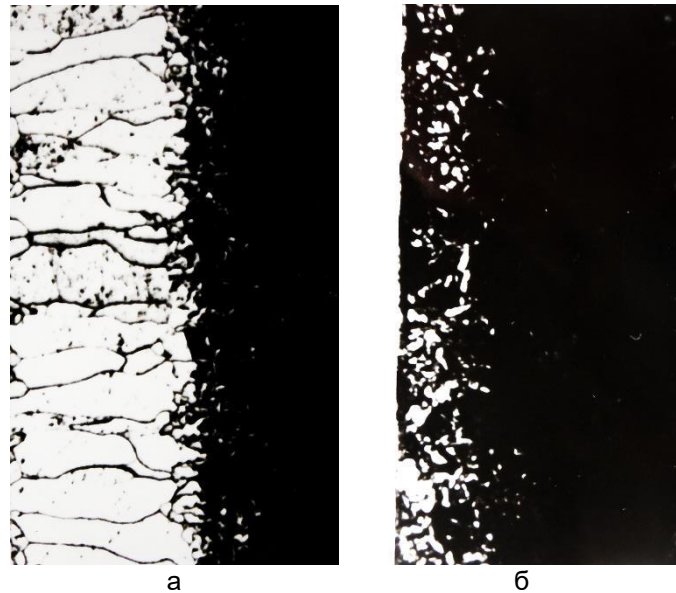


Рисунок 13 - Вид науглецьованого шару зразка заліза за умов різних напрямків руху Н-шару та дифузійного потоку вуглецю: а – в одному напрямку, б – назустріч один одному

Взаємодія Н-шарів з легованими сталями.

Під час численних експериментів з вивчення явища виникнення водненасичених зон - Н-шарів ми неодноразово використовували в якості конструкційного матеріалу корозійностійкі сталі, які традиційно вважаються такими, що зберігають свої властивості при експлуатації у водневмісному середовищі. Тому найчастіше виготовляючи той чи інший вузол для обладнання або досліджень, ми не цікавилися яка саме використовується марка сталі. Проте в ході досліджень було помічено, що деякі вузли помітно змінили свої властивості (зросла їхня твердість і збільшилася крихкість металу). Це стало приводом для уточнення впливу термоциклічної обробки в середовищі водню на основні механічні властивості деяких корозійностійких сталей.

Для досліджень були обрані дві найбільш поширені, але відмінні за класами марки сталей - аустенітна X18H9T та феритомартенситна 40X13. З цих сталей виготовлялися зразки для механічних випробувань, які зазнавали термоциклювання у водні за різних режимів. Після обробки зразки піддавалися випробуванням, а потім досліджувалась їхня мікроструктура.

В результаті досліджень встановлено, що сталі типу X18H9T практично не змінюють своїх механічних властивостей навіть після тривалого термо-

циклювання (більше 500 годин). Спостерігалось незначне (від 7 до 13%) зниження пластичності та межі міцності при ТЦО з великими швидкостями нагріву та охолодження (2-4 К/с) при високих тисках водню (до 5 МПа).

При низьких тисках водню (0,1-0,3 МПа) та малих швидкостях нагріву та охолодження (0,1-0,5К/с) зафіксовано збільшення пластичності (5-7%) при зниженні межі міцності до 20%. Якщо верхня температура термоциклювання не перевищувала 1170К мікроструктура і властивості сталі X18H9T змінювалися незначно (рис.14.). Якщо верхня температура ТЦ підвищувалася до 1300К, спостерігалось інтенсивне зростання зерна (укрупнення в 5-10 разів) (рис.15). Зниження механічних властивостей сталі X18H9T найімовірніше пов'язане з помітним укрупненням зерна та незначною зміною концентрації легуючих елементів (хрому та нікелю) у матриці металу після ТЦО в атмосфері водню. Таке незначне зниження механічних властивостей сталі X18H9T робить її найбільш придатною для експлуатації в атмосфері водню, особливо за циклічних змін температури. Оскільки корпуси експериментальних установок охолоджувалися проточною водою, це не впливало на їх властивості та параметри, як для зразків, підданих ТЦО в печі.

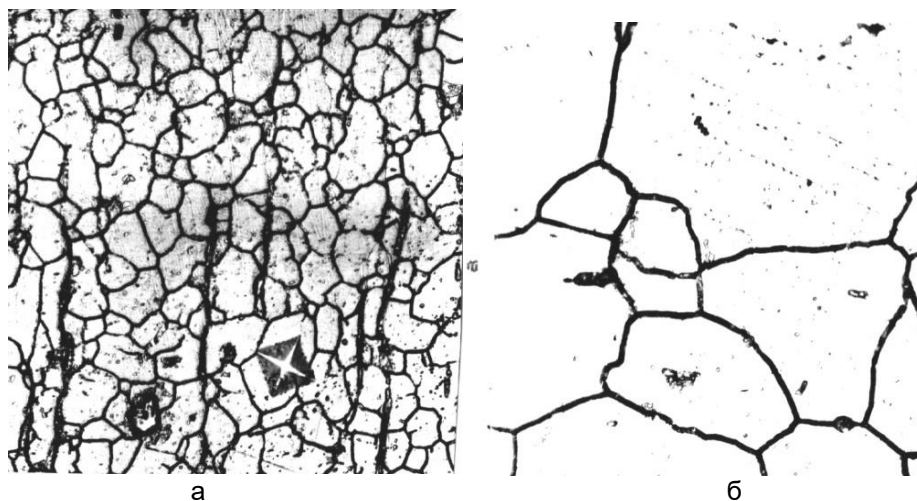


Рисунок 14 - Структура сталі X18H9T, x500: а – вихідна, б – після 100 циклів при  $P_H = 0,1$  МПа інтервал температур 970 – 1170К

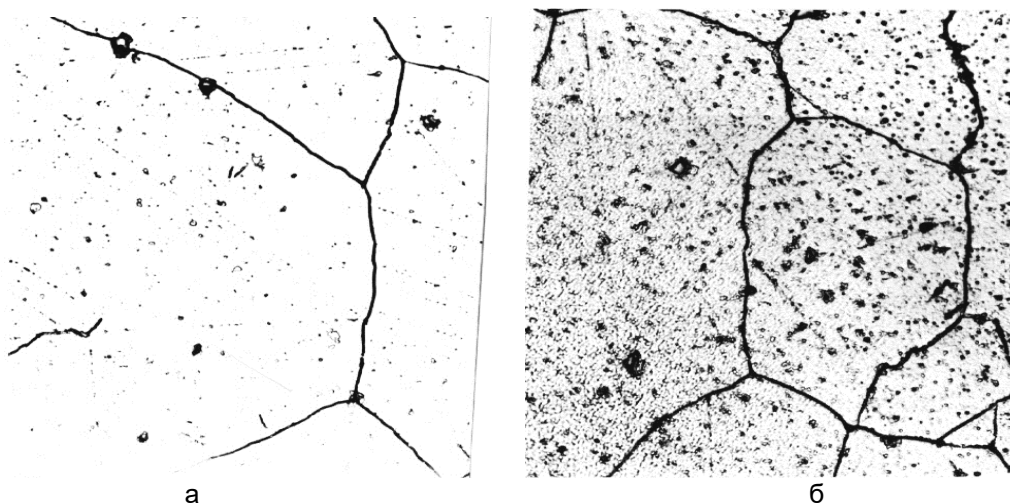


Рисунок 15 - Зростання зерна при ТЦО сталі X18H9T в інтервалі температур 1100 - 1300К, 100: а -  $P_H = 0,1$  МПа, б -  $P_H = 3$  МПа

Інакше змінювалися властивості сталі 40X13 після ТЦО у водні. При досліджених швидкостях нагріву та охолодження (0,5-3 К/с) та тисках водню (0,1-4 МПа) в інтервалі температур термоцикування 1070-1370К спостерігали різке збільшення мікротвердості та загальної твердості сталі при зниженні межі міцності у 3-5 разів. Зразки руйнувалися крихко, без пластичної деформації. В інтервалі ТЦО 970-1170 К та досліджених швидкостях нагріву та охолодження, та тих же тисках водню відзначали зниження вихідної твердості на 15-50% та зниження межі міцності на 3-20%.

Найімовірніше, таке зниження механічних властивостей сталі 40X13 пов'язане з інтенсивним зростанням пластин карбідів. Вихідна структура сталі 40X13 мала дрібнодисперсні карбідні включення.

Це підтверджується металографічними дослідженнями (рис.16). Додатковий аналіз отриманих результатів показує, що високий тиск водню (більше 1МПа) має вирішальний вплив на процес зростання карбідних включень. При низьких тисках водню (менше 0,1МПа) зростання карбідів значно сповільнюється (рис.17.), механічні властивості сталі 40X13 погіршуються в меншому ступені.

Якщо верхня температура термоцикування не перевищувала 1170К, то межа міцності знижувалася менш значно - на 3-4,5% при зниженні пластичності на 10-40%. Мікроструктура металу в цьому випадку змінювалася незначно - відзначалося збільшення розміру зерна в 1,5-2 рази (рис.17.). Додатково проведені дослідження Оже-спектрограм показали аналогічні результати.

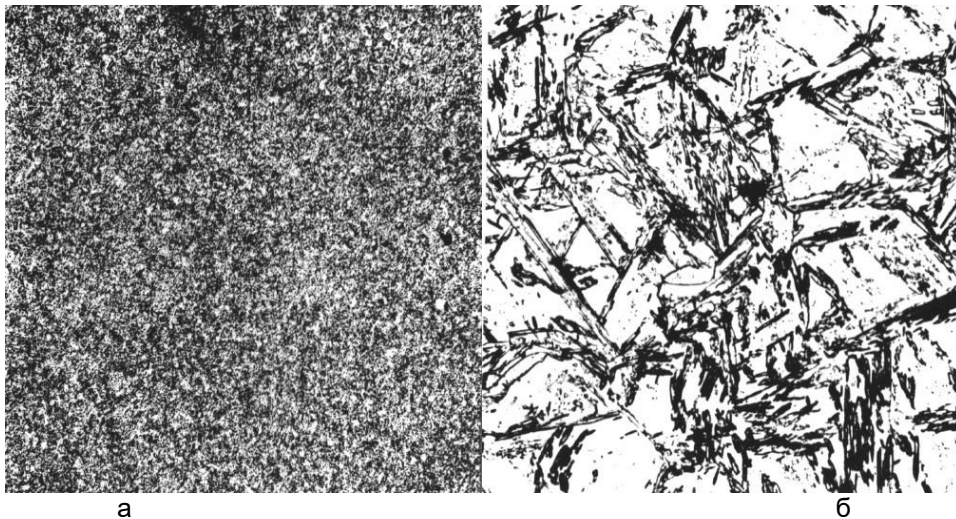


Рисунок 16 - Мікроструктура сталі 40X13, x300: а – вихідна, б – після 300ц

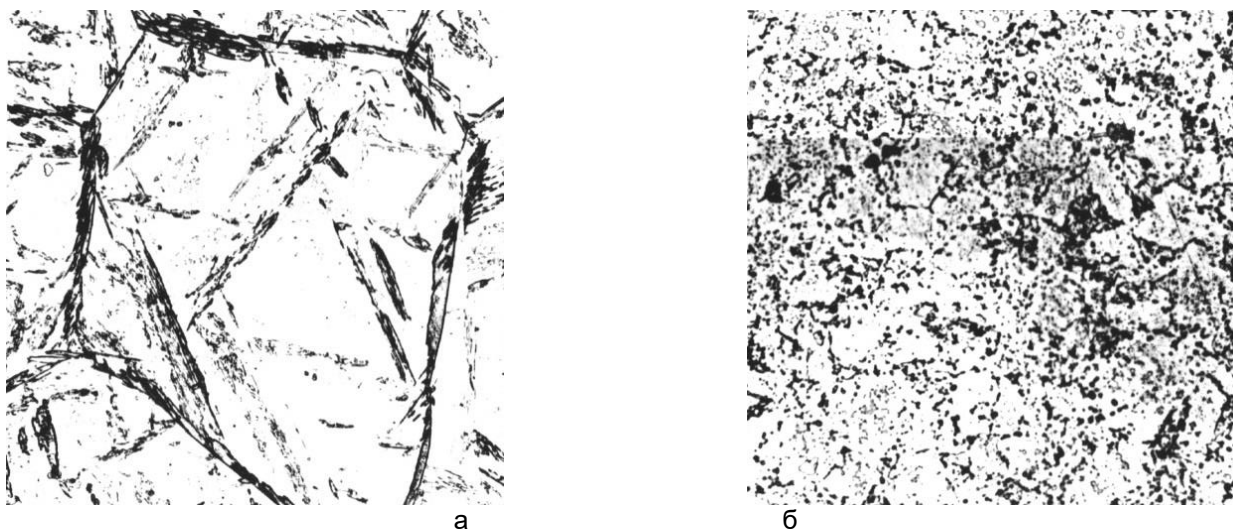


Рисунок 17 - Мікроструктура сталі 40X13 після ТЦО в інтервалі температур: а – 970 – 1170К, б – 1100 – 1300К; x500

Необхідно відзначити, що при термоциклічній обробки сталей типу 40X13 незалежно від атмосфери також стимулює виділення і зростання карбідів, що знижують механічні властивості сталі, такі як межа міцності, та збільшують її крихкість і твердість.

Проведені дослідження дозволяють зробити однозначний висновок - феритомартенситні хромисті сталі типу 40X13 є неприпустимими для використання у водневмісних середовищах, особливо при циклічно змінних температурах їх експлуатації. Щонайбільше це стосується деталей працюючих під знакозмінним навантаженням.

#### Висновки

Встановлено утворення Н-шарів залізвуглецевих сплавів. Визначено, що коефіцієнт дифузії водню зазнає помітного стрибка у момент  $\gamma - \alpha$  перетворення як у залізі, так і в сталях.

Встановлений характер зміни механічних властивостей зразків чистого заліза після ТЦО у водні. Спостерігається майже двократне збільшення

пластичності заліза при незначному зниженні показників міцності. Ця інформація підтверджує припущення, що Н-шар очищає метал від дефектів, що покращує його деформованість.

Встановлене утворення Н-шару при евтектоїдному перетворенні залізвуглецевих сплавів із вмістом вуглецю понад 0,2%, за умов підвищених швидкостей охолодження; на двофазній ділянці  $A + F$  вуглецевих сплавів Н-шар не утворюється.

Встановлений ефект імпульсного виділення водню в сталях, близьких до евтектоїдних, пояснює причину їх флокеночутливості і показує нові шляхи боротьби з нею: спрямована кристалізація при охолодженні зливків; ізотермічна витримка або уповільнене охолодження злитків в області температур поліморфного та евтектоїдного перетворень; охолодження зливків не з поверхні всередину металу, а вздовж осі від одного кінця до іншого.

Результати аналізу мікроструктури свідчать про істотний вплив термоцикування в атмосфері водню в області температур поліморфного та евтектоїдного перетворень на її параметри: зі збільшен-

ням кількості термоциклів спостерігається укрупнення зерна фериту; строчковість прокатаних зразків, отримана в результаті попередньої холодної деформації, після 50 циклів (1150 - 1300K) зникає, а в інтервалі 1000 - 1200K строчковість сталі зберігається. Для доевтектоїдної сталі (0,43%С) інтервал температур циклування на розмір зерна впливає не суттєво, проте помітно впливає на морфологію перліту - спостерігається його сфероїдизація і тим в більшому об'ємі, чим більше термоциклів. Мікроструктура заевтектоїдної сталі (1,3%С) незалежно від параметрів ТЦО прагне до утворення сфероїдизованих зерен перліту різної дисперсності в міру збільшення числа термоциклів.

Встановлений ряд особливостей формування знеуглецьованого/науглецьованого шару при термоциклуванні в атмосфері водню: якщо напрямок руху дифузійного потоку вуглецю збігається із

напрямком руху Н-шару, це прискорює процес знеуглецьовання. Якщо ці два потоки протилежно спрямовані, процес різко гальмується і знеуглецьований шар має мінімальну товщину. Це дозволяє контролювати товщину знеуглецьованого, а також і науглецьованого шару.

В результаті дослідження взаємодії Н-шарів з корозійно-стійкими сталями аустенітного (X18H9T) та ферит-мартенситного (40X13) класів встановлено, що сталі типу X18H9T практично не змінюють своїх механічних властивостей навіть після тривалого термоциклування (більше 500 годин). Сталь 40X13 при ТЦО в атмосфері водню демонструє зниження міцностних і одночасно пластичних властивостей з підвищенням твердості, що пов'язують з інтенсивним зростанням пластин карбідів, що робить цю сталь непридатною для експлуатації в даних умовах.

### Бібліографічний опис

1. Баранов А. А. Фазовые превращения и термоциклирование металлов / А. А. Баранов. – К.:Наукова думка, 1974. – 231 с.
2. Лазарев Б. Г. О пластической деформации железа при фазовом  $\alpha$ - $\gamma$  переходе / Б. Г. Лазарев, А. И. Судовцев, А. П. Смирнов // Физика металлов и металловедение. – 1959. – Т. VII, вып. I. – С. 122–127
3. Явление возникновения подвижных водородонасыщенных зон при полиморфном превращении металлов // Карпов В.Ю., Шаповалов В.И. // Оpub. - Б.И. – 1986. -№31. –С.1.
4. Карпов В. Ю. Особенности образования водородонасыщенных зон в железе и железоуглеродистых сплавах/ В. Ю. Карпов, А.В. Толстенко// Физика металлов и металловедение, 1990. №7. С. 94-99.
5. Гегузин Я.Е. Влияние направления  $\alpha$  –  $\gamma$  превращения на ползучесть поликристаллического железа./Я.Е. Гегузин, В.И. Кибец, М.И. Чеканов // Физика металлов и металловедение. 1980. т.49,- вып.5, С. 1088 – 1092.
6. Карпов В.Ю. Влияние водорода на реологическое поведение полиморфных металлов/ В.Ю. Карпов// Диссертация на соискание у.с. д.т.н.. Днепропетровск. 1991г. 193 с.
7. Карпов В.Ю. Некоторые физико-механические свойства газаров/ В.Ю. Карпов, А.В. Толстенко и др. // Режим доступа: [http://www.scitnce-bsea.bgita.ru.2013/mashin\\_2013\\_18/karpov](http://www.scitnce-bsea.bgita.ru.2013/mashin_2013_18/karpov).
8. Шаповалов В.И. Легирование водородом/ В.И. Шаповалов // -Днепропетровск. -Журфонд. -2013. -385с.
9. Карпов В.Ю., Носко О.А. Вплив водню на властивості поліморфних металів при їх термоциклуванні поблизу температури поліморфізму / В.Ю.Карпов, О.А.Носко // Теорія і практика металургії. 2018. №6. С. 62-70. <https://doi.org/10.34185/tpm.6.2018.08>

### References

1. Baranov A. A. Fazovye prevrashcheniya y termotsyklirovaniye metallov [Phase transformations and thermal cycling of metals] / A. A. Baranov. K.:Naukova dumka, 1974. 231 s.
2. Lazarev B. H. O plastycheskoi deformatsyy zheleza pry fazovom  $\alpha$ - $\gamma$  perekhode [About plastic deformation of iron during the  $\alpha$ - $\gamma$  phase transition]/ B. H. Lazarev, A. Y. Sudovtsev, A. P. Smyrnov // Fyzyka metallov y metallovedenye. 1959. T. VII, vyp. I. S. 122–127.
3. Iavlenye voznyknoveniya podvyzhnykh vodorodonasyshchennykh zon pry polymorfnom prevrashchenyy metallov [The phenomenon of the occurrence of mobile hydrogen-saturated zones during the polymorphic transformation of metals] // Karpov V.lu., Shapovalov V.Y. // Opub. B.Y. – 1986. №31. S.1.
4. Karpov V. Yu. Osobennosty obrazovaniya vodorodonasyshchennykh zon v zheleze y zhelezouhlerodystykh splavakh [Features of the formation of hydrogen-saturated zones in iron and iron-carbon alloys] / V. Yu. Karpov, A.V. Tolstenko// Fyzyka metallov y metallovedenye, 1990. №7. S. 94-99.
5. Hehuzyn Ya.E. Vliyanye napravleniya  $\alpha$  –  $\gamma$  prevrashcheniya na polzuchest polykrystallichesko zheleza [Influence of the direction of  $\alpha$  -  $\gamma$  transformation on the creep of polycrystalline iron.]/Ia.E. Hehuzyn, V.Y. Kybets, M.Y. Chekanov // Fyzyka metallov y metallovedenye. 1980. t.49,- vyp.5, S. 1088 – 1092.

6. Karpov V.Iu. Vliyaniye vodoroda na reolohycheskoe povedeniye polymorfnykh metallov [Effect of hydrogen on the polymorphic metals rheological behavior]/ V.Iu. Karpov// Dyssertatsiya na soyskaniye u.s. d.t.n.. Dnepropetrovsk. 1991h. 193 s.
7. Karpov V.Iu. Nekotorye fizyko-mekhanicheskiye svoistva hazarov [Particular physical and mechanical gasars properties]/ V.Iu. Karpov, A.V. Tolstenko i dr. // Rezhym dostupa: [http://www.scitnce-bsea.bgita.ru.2013/mashin\\_2013\\_18/karpov](http://www.scitnce-bsea.bgita.ru.2013/mashin_2013_18/karpov).
8. Shapovalov V.Y. Lehyrovanye vodorodom [Doping with hydrogen]/ V.Y. Shapovalov //-Dnepropetrovsk. -Zhurfond. -2013. -385s.
9. Karpov V.Iu., Nosko O.A. Vplyv vodniu na vlastyosti polimorfnykh metaliv pry yikh termotsykliuvanni poblyzu temperatury polimorfizmu [Influence of hydrogen on the properties of polymorphic metals during their thermal cycling near the temperature of the polymorphism]/ V.Iu.Karpov, O.A.Nosko // Teoriiia i praktyka metalurhii. 2018. №6. S. 62-70. <https://doi.org/10.34185/tpm.6.2018.08>