

**УСПЕХИ ФИЗИКИ МЕТАЛЛОВ**

**П. КОТТЕРИЛЛ**

**Водородная  
хрупкость  
металлов**

**МЕТАЛЛУРГИЗАТ**

**1963**

**PROGRESS IN MATERIALS SCIENCE VOLUME 9**  
**(INCORPORATING PROGRESS IN METAL PHYSICS)**

GENERAL EDITOR: BRUCE V. CHALMERS

---

# The Hydrogen Embrittlement of Metals

by

P. COTTERILL

PERGAMON PRESS

OXFORD · LONDON · NEW YORK · PARIS

УСПЕХИ ФИЗИКИ МЕТАЛЛОВ

т. 9

---

П. КОТТЕРИЛЛ

# Водородная хрупкость металлов

Перевод с английского  
З. Г. ФРИДМАНА и Т. С. МАРЬЯНОВСКОЙ



ГОСУДАРСТВЕННОЕ  
НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКОЕ ИЗДАТЕЛЬСТВО  
ЛИТЕРАТУРЫ ПО ЧЕРНОЙ И ЦВЕТНОЙ МЕТАЛЛУРГИИ

*Москва 1963*

## АННОТАЦИЯ

В книге дается обзор литературы по водородной хрупкости металлов. Рассмотрены существующие теории о природе хрупкого разрушения металлов и явление водородной хрупкости для стали и ряда металлов: ванадия, ниобия, тантала, хрома, молибдена, вольфрама, титана и его сплавов,  $\alpha$ -циркония и  $\alpha$ -урана. В каждом отдельном случае влияние водорода рассматривается с точки зрения его взаимодействия с металлом и с позиций теории хрупкого разрушения. Предлагается общая теория природы водородной хрупкости металлов.

Книга предназначена для инженерно-технических работников металлургических и машиностроительных заводов. Может быть полезна студентам вузов и техникумов.

---

## СОДЕРЖАНИЕ

От редактора русского перевода . . . . .	7
Введение . . . . .	9
Взаимодействие водорода с металлом . . . . .	11
Общие положения . . . . .	11
Адсорбция . . . . .	14
Процесс растворения . . . . .	17
Критерии, применяемые для характеристики процесса сорбции	21
Диффузия . . . . .	23
Хрупкое разрушение и температура перехода металла из пластичного состояния в хрупкое . . . . .	26
Общие положения . . . . .	26
Теория разрушения Гриффитса . . . . .	26
Распространение трещин, образующихся при отрыве по плоско- стям спайности . . . . .	32
Переход металлов из пластичного состояния в хрупкое . . . .	33
Водородное охрупчивание стали . . . . .	39
Растворимость водорода в железе . . . . .	39
Характерные особенности явления водородного охрупчивания стали . . . . .	40
Механизм водородного охрупчивания стали . . . . .	41
Водородное охрупчивание титана и его сплавов . . . . .	53
Система титан — водород . . . . .	53
Водородное охрупчивание $\alpha$ -титана . . . . .	55
Водородное охрупчивание $\alpha$ — $\beta$ -титановых сплавов . . . . .	62
Влияние водорода на механические свойства $\beta$ -титановых сплавов	71
Водородная хрупкость $\alpha$ -циркония . . . . .	72
Система цирконий — водород . . . . .	72
Характеристика водородного охрупчивания $\alpha$ -циркония . . . .	74
Механизм водородного охрупчивания $\alpha$ -циркония . . . . .	76
Водородное охрупчивание $\alpha$ -урана . . . . .	80
Система водород — уран . . . . .	80
Влияние чистоты металла на растворимость водорода в $\alpha$ -уране	83
Характеристика водородного охрупчивания $\alpha$ -урана . . . . .	86
Механизм водородного охрупчивания $\alpha$ -урана . . . . .	87
Водородное охрупчивание металлов с объемноцентрированной кубиче- ской решеткой . . . . .	90
Системы состояния водород — металл для металлов с объемно- центрированной кубической решеткой . . . . .	90
Характеристика водородного охрупчивания металлов с объемно-	

центрированной кубической решеткой . . . . .	92
Механизм водородного охрупчивания металлов с объемноцентрированной кубической решеткой . . . . .	94
Общая теория водородного охрупчивания металлов . . . . .	99
Взаимодействие водорода с металлами и механизмы хрупкого разрушения металлов . . . . .	99
Механизмы водородного охрупчивания . . . . .	101
Общая теория водородного охрупчивания металлов . . . . .	108
Выводы . . . . .	112
Литература . . . . .	114

---

## От редактора русского перевода

В связи с проблемами развития народного хозяйства Советского Союза, получившими конкретное выражение в исторических решениях XXII съезда КПСС, особое внимание советских металлургов должно быть направлено на получение высокопрочных и пластичных конструкционных сталей и сплавов, создание которых в значительной мере определяет развитие ряда областей техники. Повышение уровня прочности металлов тесно связано с проблемой хрупкого разрушения, которое часто ограничивает возможности применения материалов.

Несмотря на интенсивное исследование явления хрупкого разрушения, оно все еще представляет основную опасность при применении конструкционных материалов.

В конструкционных сталях известно несколько видов хрупкости. Это необратимая хрупкость стали при отпуске, развивающаяся в низкоотпущенных сталях, и обратимая отпускная хрупкость сталей. В изучении этих видов хрупкости советскими исследователями достигнуты серьезные успехи.

Очень сложную для исследователей задачу представляет собой водородная хрупкость стали, развивающаяся при сварке, нанесении защитных покрытий и других процессах обработки стали.

По мере накопления знаний о природе процессов, способствующих повышению склонности к хрупкому разрушению, и понимания механизма влияния малых количеств примесей на склонность к хрупкому разрушению, менялись и представления о механизме водородной хрупкости.

Предлагаемая советским читателям книга представляет достаточно полный обзор результатов экспериментальных исследований и теоретических положений о механизме водородной хрупкости, доведенный до 1959 г. Автор рассматривает водородную хрупкость с позиций современных знаний о хрупком разруше-

нии; в этом отношении интересно описание процессов взаимодействия водорода с различными металлами.

К сожалению, обзор не включает результатов работ советских исследователей, в частности обстоятельных исследований водородной хрупкости в сталях и в титане Л. С. Мороза и Т. Э. Мингин<sup>1</sup>.

Настоящий обзор входит в девятый том хорошо известных советскому читателю сборников «Успехи физики металлов», которые, начиная с этого тома, выходят в виде выпусков, содержащих отдельные обзоры. Перевод этого выпуска дает возможность советским металлургам познакомиться с результатами исследований явления водородной хрупкости металлов.

В. И. Саррак

---

<sup>1</sup> Сб. «Металловедение». Судпромгиз, 1958, 1959.

---

## Введение

Впервые влияние водорода на механические свойства стали было исследовано Пфейлем [1], который установил, что в присутствии водорода пластичность стали при обычном испытании на растяжение при комнатной температуре значительно ухудшается. Охрупчивание стали под влиянием водорода является в настоящее время хорошо известным, но не достаточно изученным явлением. Однако сталь является не единственным металлом, охрупчивающимся под влиянием водорода. В последних работах было показано, что механические свойства титана [2], циркония [3], урана [4] и ванадия [5, 6] также в значительной степени зависят от содержания водорода. Поэтому целью настоящего обзора является рассмотрение современного уровня знаний в области явления охрупчивания различных металлов под влиянием водорода и создание общей теории, объясняющей как характерные особенности, присущие каждому из рассмотренных отдельных случаев проявления водородной хрупкости, так и разницу между ними.

Очевидно, что влияние водорода на механические свойства любого металла будет зависеть от характера диаграммы состояния водорода с рассматриваемым металлом и, в частности, от таких факторов, как растворимость водорода в металле и образование гидридной фазы. Соответственно первый раздел книги представляет собой обзор наиболее общих аспектов явления взаимодействия водорода с металлом.

Поскольку водород вызывает хрупкое разрушение в таких условиях, при которых металл, не содержащий водорода, разрушается вязко, механизм различных видов проявления водородной хрупкости тесно связан с природой хрупкого разрушения. Поэтому второй раздел посвящен краткому обзору важнейших сторон явления хрупкого разрушения.

В других разделах дается краткая характеристика явления охрупчивания металлов под влиянием водорода. В каждом раз-

деле рассматривается только один металл. Вначале приводится диаграмма состояния водорода с рассматриваемым металлом, а затем дается характеристика охрупчивающего влияния водорода. Критически рассматриваются теории, предлагаемые для объяснения явления водородной хрупкости. Общие выводы по каждому металлу затем объединяются в единую общую теорию о природе охрупчивания металлов под влиянием водорода.

Работа является по существу критическим литературным обзором и поэтому не содержит никаких результатов оригинальных (и других неопубликованных) исследований по рассматриваемому вопросу.

---

## ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ВОДОРОДА С МЕТАЛЛОМ

### Общие положения

Обзор по вопросу о взаимодействии газов с металлами был недавно опубликован Кэппом [7] и Рэйлски [2]. В большинстве статей на эту тему [9—17] имеются ссылки на монографию Смителлса [8], которая является первой из серии последующих книг и обзоров, рассматривающих различные стороны этого вопроса. Смителлс считает, что в результате контакта газа с металлом происходят три основных процесса. Во-первых, газ может конденсироваться на металлической поверхности, образуя пленку толщиной в одну или две молекулы: это явление называется адсорбцией. Во-вторых, газ может растворяться в металле: этот процесс называется абсорбцией или окклюзией. В-третьих, окклюдированный газ может диффундировать сквозь металл. Во многих случаях газ может находиться в металле как в адсорбированном, так и абсорбированном состояниях. Для характеристики такого двойного состояния газа применяется термин сорбция.

Смителлс также указывает, что химическая или активированная адсорбция на поверхности металла с теплотой адсорбции, достаточной для диссоциации молекул газа на атомы, должна предшествовать диффузии газа в металл. В соответствии с законом Сивертса (по которому растворимость газа в металле при постоянной температуре пропорциональна квадратному корню из величины давления газа) возможность молекулярной диффузии исключается, и газ должен находиться в атомарном состоянии.

Фаст [12] разделил процесс проникновения газа в металл на пять стадий:

1. Диссоциация молекул газа в адсорбированном на поверхности металла слое.
2. Переход газа из адсорбированного слоя в твердый раствор внутри металла.
3. Диффузия газа через металл.
4. Переход газа из твердого раствора в адсорбированный слой на противоположной поверхности металла.
5. Соединение атомов газа в молекулы на противоположной поверхности металла.

На основании экспериментальных данных Фаст сделал вывод, что любая из этих пяти стадий может определять скорость общего процесса проникновения газа в металл. Он предположил, что тенденция газов к диффузии через металл связана с их способностью образовывать соединения с металлами. Это положение является правильным по отношению к водороду, кислороду и азоту, но оно не применимо к более реакционным галоидам, скорость диффузии которых очень мала.

Райнз [15] видоизменил гипотезу Фаста: он предположил, что диффузия газов в ощутимых масштабах имеет место в тех металлах, которые способны растворять газы в больших количествах.

Смителлс объясняет растворимость газов в металлах на основании статистической механики. Он полагает, что в решетке металла имеется ряд «ям» с низкой потенциальной энергией. Характер распределения этих ям зависит от специфической структуры решетки металла. Атомарный газ абсорбируется в этих областях с низкой энергией; затем по достижении достаточной энергии активации газ диффундирует путем перемещения атомов из одной ямы в другую.

Существуют четыре возможных типа взаимодействия металлов с водородом, а именно:

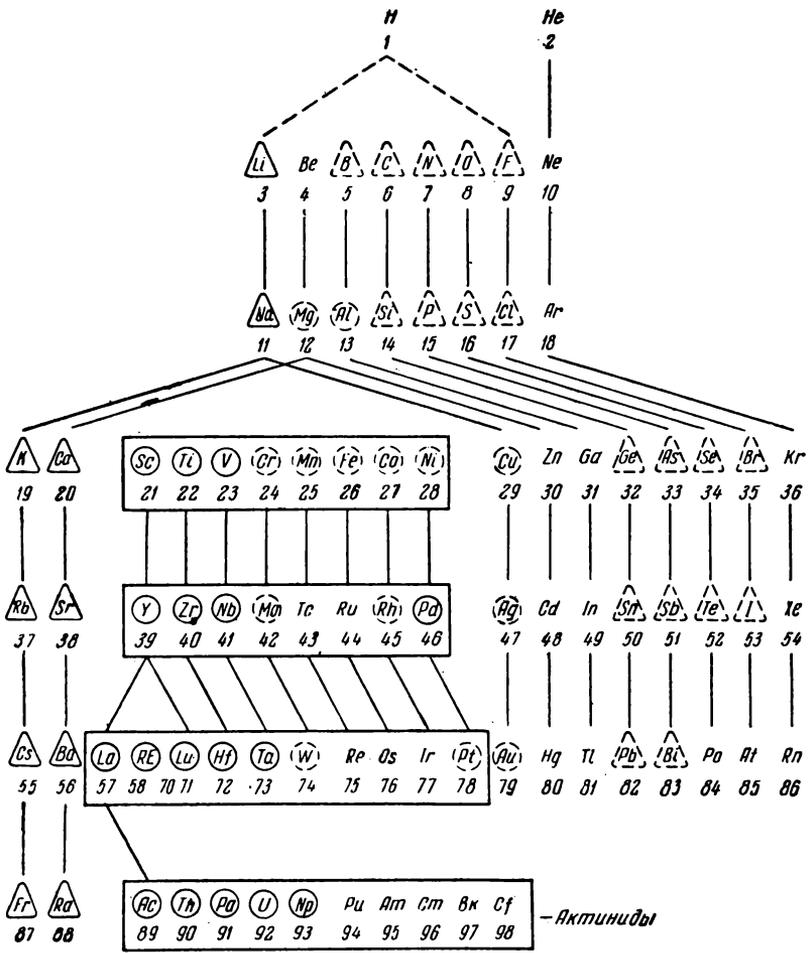
1. Со щелочными и щелочноземельными металлами водород образует солеподобные гидриды, которые представляют собой ионные соединения, обладают обычно кристаллической структурой и подобны соответствующим галоидным соединениям.

2. Металлы групп IVB, VB и VIB образуют гидриды с ковалентной связью, которые при комнатной температуре являются газами. Эти гидриды подобны углеводородам (арсину).

3. Многие металлы образуют твердые растворы с водородом, о чем свидетельствуют следующие факты: 1) изменение растворимости водорода пропорционально квадратному корню из величины давления (закон Сивертса); 2) увеличение растворимости водорода с повышением температуры. Эти металлы называются эндотермическими окклюдерами. Типичными примерами таких металлов являются хром, железо, кобальт, никель, медь, серебро, платина, магний, молибден и алюминий.

4. С металлами групп IVA и VA, а также с редкоземельными элементами и актинидами водород образует так называемые «псевдогидриды». В этом случае количество абсорбированного металлом газа уменьшается с повышением температуры. Отсюда этот тип металлов классифицируется как экзотермические окклюдеры.

Характеристика различных элементов периодической таблицы по типу их взаимодействия с водородом дается на рис. 1. В настоящей работе рассматриваются только два последних типа взаимодействия водорода с металлами.



Условные обозначения

- △ — Элементы, образующие ионные гидриды.
- △ — Элементы, образующие гидриды с ковалентной связью.
- — Экзотермические оккладеры, образующие псевдометаллические гидриды.
- — Эндотермические оккладеры, образующие либо только твердые растворы, либо гидриды, которые весьма нестабильны, либо то и другое вместе;
- RE — Редкоземельные элементы

Рис. 1. Характеристика различных элементов периодической системы по типу их взаимодействия с водородом

## Адсорбция

### Физическая адсорбция

Первым процессом, который происходит при контакте водорода с металлами, относящимися к третьей и четвертой группам, является образование тонкого слоя адсорбированного газа на поверхности металла. По экспериментальным данным видно, что при каждой заданной температуре имеется определенная зависимость между количеством водорода, адсорбированного единицей площади поверхности металла, и давлением. Явление ад-

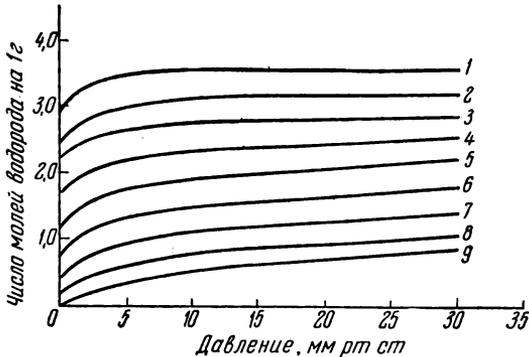


Рис. 2. Изотермы адсорбции водорода вольфрамовым порошком [17]:

1 —  $-195^{\circ}\text{C}$ ; 2 —  $-73^{\circ}\text{C}$ ; 3 —  $0^{\circ}\text{C}$ ; 4 —  $100^{\circ}\text{C}$ ;  
5 —  $200^{\circ}\text{C}$ ; 6 —  $300^{\circ}\text{C}$ ; 7 —  $400^{\circ}\text{C}$ ; 8 —  $500^{\circ}\text{C}$ ;  
9 —  $600^{\circ}\text{C}$

сорбции может оцениваться различными способами: построением кривых зависимости количества адсорбированного газа от давления при постоянной температуре (эти кривые обычно называются адсорбционными изотермами); построением кривых изменения равновесного давления в зависимости от температуры для заданного количества адсорбированного газа (такие кривые называются изостерами); построением кривых изменения количества адсорбированного газа в зависимости от температуры при постоянном давлении (изобары).

Наиболее распространенной формой представления результатов исследования адсорбции является построение адсорбционных изотерм. Типичные кривые для случая адсорбции водорода вольфрамом [17] представлены на рис. 2. Было предложено много уравнений адсорбционной изотермы. Наиболее распространенным является уравнение Лэнгмюра [18]. Атомы, образующие поверхностный слой металла, обладают ненасыщенными силами связи, благодаря асимметричности своего расположения. Поэтому, когда молекулы газа приходят в соприкосновение с металлической поверхностью, они стремятся сконден-

сироваться на ней, так как их удерживают ненасыщенные силы связи поверхностных атомов. Рассматривая это явление, Лэнгмюр указывает, что область действия поверхностных сил, обуславливающих явление адсорбции, порядка  $10^{-8}$  см. Это означает, что область действия поверхностных сил обычно меньше, чем диаметр большинства газовых молекул. Следовательно, в случае истинной адсорбции толщина адсорбированного слоя не может быть более одной молекулы, потому что, как только на поверхности образуется слой толщиной в одну молекулу, поверхностные силы оказываются химически насыщенными.

Лэнгмюр [19] показал, что для рассмотренного выше случая простой молекулярной адсорбции количество газа, адсорбированного единицей площади поверхности, является гиперболической функцией давления газа. Это уравнение, которое обычно называется «изотермой Лэнгмюра», было также выведено термодинамическим путем Фольмером [20] и с помощью статистической механики Фаулером [21] и Лэйдлером, Глэстоном и Эйрингом [22].

Можно показать, что рассмотренная выше «изотерма Лэнгмюра» применима для большого числа случаев, когда газ адсорбируется в молекулярном состоянии, например для аргона или двуокиси углерода. Однако Лэнгмюр [19] указывает, что во многих случаях (и, в частности, для двухатомных газов) имеются данные, свидетельствующие о том, что адсорбционные силы действуют скорее на индивидуальные атомы, чем на молекулы газа. Рассмотрим случай адсорбции двухатомного газа, например водорода, на поверхности металла. Образование устойчивой адсорбционной пленки на поверхности является результатом действия двух противоположных факторов: конденсации водорода на поверхности для насыщения сил связи металлической поверхности и испарения газа с поверхности для поддержания равновесия с внешним давлением.

В случае, когда исходная поверхность не содержит адсорбированных атомов и произошла адсорбция небольшого количества водорода, атомы, перешедшие из газовой фазы на поверхность металла при адсорбции одной молекулы, часто оказываются соседями. Однако поверхность металла быстро покрывается слоем водорода, атомы которого удерживаются индивидуально [17, 18]. Следовательно, сконденсировавшиеся молекулы быстро теряют свою индивидуальность, по мере того как поверхность покрывается адсорбционной пленкой. С помощью методов математической статистики можно определить, будет ли испаряющаяся молекула содержать два атома, которые конденсировались в составе одной молекулы, или она будет содержать пару атомов из соседних адсорбционных участков, которые при конденсации входили в состав разных молекул. Как бы то ни было, для того чтобы молекула адсорбировалась, необходимо, чтобы два соседних адсорбционных участка были свободны. Если

часть поверхности, которая покрыта адсорбированными атомами, обозначить через  $\theta$ , то свободная часть поверхности будет равна  $(1 - \theta)$ . Отсюда вероятность того, что два соседних участка будут свободны, равна  $(1 - \theta)^2$ . Скорость конденсации таким образом пропорциональна  $(1 - \theta)^2$ .

Аналогично испарение будет иметь место только тогда, когда адсорбированные атомы находятся в двух соседних участках. Вероятность этого условия будет равна  $\theta^2$ . Таким образом, скорость испарения пропорциональна  $\theta^2$ .

Из кинетической теории газов следует, что давление газа пропорционально количеству присутствующих молекул. Поэтому для рассмотренного выше случая двухатомных газов Лэнгмюр [18] изменил свое уравнение адсорбционной изотермы, введя в него корень квадратный из величины давления. В частности, при низких давлениях, когда адсорбционная пленка не бывает сплошной, общее количество адсорбированного газа пропорционально корню квадратному из величины давления.

Такой тип адсорбции называется «физической адсорбцией». В этом случае количество адсорбированного на поверхности металла газа уменьшается с повышением температуры (см. рис. 2).

### *Химическая сорбция*

В некоторых случаях зависимость количества адсорбированного газа от температуры определяется более сложным законом. Часто бывает, что с повышением температуры количество адсорбированного газа сначала падает до минимума, а затем по мере дальнейшего повышения температуры вновь увеличивается. По достижении максимума количество адсорбированного газа опять снижается. Бентон и Уайт [23] наблюдали такое явление при сорбции водорода никелевым порошком (рис. 3). В этом случае при  $-180^\circ\text{C}$  равновесие достигается почти сразу. Однако при  $-100^\circ\text{C}$ , когда количество адсорбированного водорода увеличивается почти в три раза, для достижения равновесия требуется время порядка 1—2 час.

Существует много других примеров, когда физическая адсорбция, имеющая место при низких температурах, сменяется при высоких температурах более интенсивным (по количеству поглощенного газа) процессом, протекающим с меньшей скоростью. Тэйлор [24] назвал эту вторую стадию «активированной адсорбцией», или «химической сорбцией», так как энергетический уровень этого процесса примерно такой же, как и при химических реакциях. Процесс подобного типа не наблюдали в случае сорбции инертных газов или при сорбции азота медью и водорода золотом и серебром [16]. Смителлс [8] утверждает, что такой тип адсорбции зависит от химического взаимодействия газа с металлической поверхностью и наблюдается в таких системах, как кислород — серебро и водород — никель. Хотя это

не процесс химического взаимодействия, поскольку он не приводит к образованию новых фаз, однако, вероятно, он является необходимой подготовительной стадией для последующей химической реакции при более высоких температурах. В упомянутых системах в результате взаимодействия газа с металлом образуются такие определенные соединения, как окись серебра, гидрид никеля и др.

Физическая адсорбция является полностью обратимым в зависимости от температуры и давления процессом, в то время как химическая сорбция является лишь частично обратимым процессом, особенно при изменении температуры [8]. Так, если контакт материала с газом осуществляется при температуре  $T_1$  и при этом достигается равновесное содержание адсорбированного газа, а затем система нагревается до более высокой температуры (например,  $T_2$ ), то при охлаждении до  $T_1$  будет получено более высокое равновесное содержание газа по сравнению с первоначальным значением. Газ, адсорбированный в результате «термической активации» подобного типа, не может быть выделен при более низких температурах; он выделяется только при высоких температурах.

Интересный пример активированной адсорбции приводится в работе Кингдома и Лэнгмюра по влиянию адсорбированного кислорода на термоионную эмиссию вольфрамовых нитей [25]. При низких температурах и давлении кислород адсорбируется на вольфраме, снижая его эмиссию примерно в  $10^5$  раз. Для того чтобы удалить этот адсорбированный слой и тем самым восстановить термоионную эмиссию вольфрама, необходимо нагреть нить в вакууме по меньшей мере до  $1700^\circ\text{C}$ . При температуре  $1200^\circ\text{C}$  кислородная пленка сохраняется на вольфраме в течение примерно целого года; более того, при этой температуре такой адсорбированный слой кислорода не реагирует с водородом. Эти факты являются весьма убедительным доказательством того, что адсорбированная пленка находится в состоянии, отличном от состояния газообразного кислорода.

### Процесс растворения

#### *Эндотермическая окклюзия*

Растворение является эндотермическим процессом [13]. Следовательно, растворимость водорода в металлах, которые образуют с ним только твердые растворы (так называемые эн-

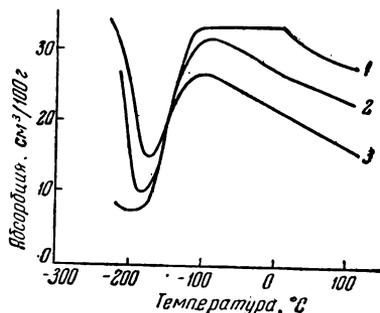


Рис. 3. Изобары адсорбции водорода порошком никеля при различных давлениях:

1 — 600 мм рт. ст.; 2 — 200 мм рт. ст.; 3 — 25 мм рт. ст.

дотермические окклюдеры), увеличивается с повышением температуры. Процессы диссоциации водорода во время поверхностной адсорбции и растворения его в атомарном состоянии лежат в основе экспериментально установленного факта, что растворимость водорода при данной температуре пропорциональна корню квадратному из величины давления водорода. Эта зависимость называется законом Сивертса.

Таким образом, растворимость водорода в эндотермических окклюдерах в зависимости от температуры и давления может быть выражена следующим уравнением:

$$S = S_0 \sqrt{p} \exp(-Q/2RT), \quad (1)$$

где  $S$  — растворимость водорода;

$S_0$  — постоянная;  $p$  — давление водорода;  $Q$  — теплота растворения в калориях на грамм-моль водорода,  $R$  — газовая постоянная, а  $T$  — абсолютная температура. Коэффициент 2 в знаменателе экспоненциального выражения указывает на то, что водород входит в твердый раствор в атомарном состоянии.

После логарифмирования это выражение примет вид:

$$\log S = \log S_0 + 0,5 \log p - \frac{Q}{cT}, \quad (2)$$

где  $c$  — постоянная.

Следовательно, численное значение теплоты растворения может быть определено из линейной зависимости  $\log S$  от  $1/T$ .

### *Экзотермическая окклюзия*

При взаимодействии водорода с эндотермическими окклюдерами образуется только твердый раствор, область протяжения которого зависит от давления газа и температуры. При взаимодействии водорода с экзотермическими окклюдерами процесс усложняется образованием псевдометаллических гидридов. В этом случае количество растворенного водорода отличается от общего количества водорода, абсорбированного металлом. Поскольку одной из основных характеристик экзотермических окклюдеров является образование гидридов, то представляется возможным изобразить условия равновесия для такой системы металл — водород фазовой диаграммой, аналогичной диаграммам состояния, применяемым для описания обычных металлических сплавов. Как будет показано ниже, такая фазовая диаграмма может быть затем использована для определения разности между количеством абсорбированного и растворенного водорода.

При увеличении содержания водорода (от нуля) в металле рассматриваемого типа первоначальные порции газа расходуются на образование твердого раствора. При этом металл остается в однофазном состоянии так же, как и в случае эндотермических

окклюдеров. Однако в конечном итоге в металле образуются частицы второй фазы. Поэтому за предельную растворимость водорода следует принимать такую его концентрацию, при которой металл переходит из однофазного состояния в двухфазное. Это определение растворимости полностью соответствует обычному понятию, применяемому для определения области твердых растворов в системах металлических сплавов. Однако содержание водорода в образце может быть выше предела растворимости вследствие образования гидридной фазы. Таким образом, общее количество водорода, абсорбируемое экзотермическим металлическим окклюдером, зависит от кинетики образования гидридов и будет всегда выше предела растворимости. В идеальном случае процесс абсорбции водорода должен продолжаться до тех пор, пока весь металл не превратится в гидрид с максимальным содержанием водорода.

Точная форма псевдодиаграммы зависит от типа рассматриваемого металла (например, наличия у него аллотропических превращений и др.) и от кинетики образования гидрида. В общем так как растворение является эндотермическим процессом, растворимость водорода (имея в виду вышеприведенное определение растворимости) увеличивается с повышением температуры. Однако общее количество абсорбированного водорода уменьшается с повышением температуры вследствие того, что образование гидрида является экзотермической реакцией.

В случае образования растворов концентрация водорода пропорциональна квадратному корню из величины его давления (закон Сивертса); однако из правила фаз следует, что в двухфазных областях диаграммы состояния равновесное давление водорода остается постоянным.

### *Местонахождение водорода в твердом растворе*

Природа поверхностной адсорбции водорода и тот факт, что концентрация водорода в твердом растворе пропорциональна корню квадратному из величины давления свидетельствует о том, что водород в твердом растворе находится в атомарном состоянии. Диаметр атома водорода обычно принимается равным примерно 1 Å. Отсюда, исходя из обычной геометрической модели упаковки сферических шаров (которая обычно применяется для описания кристаллической структуры металлов), считается, что водород образует с металлами твердые растворы внедрения [8], поскольку диаметр наименьшего металлического атома равен примерно 2,25 Å.

Однако Смит [9] в монографии, посвященной исключительно вопросу о взаимодействии водорода с металлами, предложил другую теорию, которая базируется на гипотезе «щелей». Все экспериментальные данные по взаимодействию водорода с ме-

таллом объясняются исходя из наличия дефектов кристаллической решетки. Основная идея заключается в том, что водород может растворяться и диффундировать только в тех металлах, в кристаллической решетке которых имеются полости, превышающие по размеру нормальные поры решетки.

Главные положения этой теории таковы:

1. Эндотермическая окклюзия осуществляется за счет растянутых областей кристаллической решетки металлов без образования раствора внедрения.

2. Экзотермической окклюзии способствуют раскрытые в результате деформации области решетки. Она сопровождается образованием твердого раствора внедрения с сопутствующим искажением кристаллической решетки. Растворимость водорода в этом случае значительно выше по сравнению с эндотермической окклюзией.

Раскрытые деформацией области, необходимые по этой теории, образуются из-за наличия непрерывной сетки «щелей» в решетке металла.

Такие области [9] могут быть увеличены для осуществления окклюзии либо дальнейшей механической деформацией, либо термическим расширением, либо самим процессом окклюзии. Смит предположил, что в результате деформации искажаются межатомные связи, создаются градиенты напряжений и нарушаются силы, действующие на ионы и электроны. Поэтому образующиеся в результате деформации «щели» рассматриваются как области, обладающие высокой ионизирующей способностью. Отсюда Смит сделал вывод, что водород присутствует в виде протонов, а не атомов. Так как для осуществления любого типа окклюзии по этому механизму необходимо деформированное состояние, то предполагается, что внедрению водорода в решетку при экзотермической окклюзии всегда предшествует эндотермическая окклюзия в «щелях». Стенки «щелей», ограничивающие области ионизации, рассматриваются как барьеры, которые в случае эндотермических окклюдеров преодолеваются благодаря внешнему давлению, а в случае экзотермических окклюдеров — за счет экзотермичности процесса.

Смит ставит под сомнение существование истинных твердых растворов внедрения в системах эндотермический металл — водород, и трактовку этого вопроса полностью основывает на гипотезе «щелей». Следует указать, что эта гипотеза оспаривается другими исследователями. Например, Рэнслей [27] пишет: «...следует указать, что во многих случаях автор (т. е. Смит) в значительной степени искажает факты, для того чтобы подтвердить свою теорию, в то время как этот процесс может быть вполне удовлетворительно объяснен образованием твердых растворов и диффузией».

Как было показано в предыдущих разделах, в литературе часто путают предельную растворимость с общим количеством

водорода, абсорбированного экзотермическими окклюдерами. Несомненно, что поглощение всего количества абсорбированного водорода является экзотермическим процессом вследствие образования гидридов. Однако нет основания предполагать, что механизм растворения водорода в однофазных экзотермических окклюдерах будет отличаться от процесса растворения его в эндотермических окклюдерах, за исключением того, что в первом случае при одинаковых условиях получается более высокий предел растворимости.

#### Критерии, применяемые для характеристики процесса сорбции

Количество газа, поглощаемого металлом при различных видах сорбции, может характеризоваться разными показателями. Наиболее распространенными являются следующие:  $a$  — объем газа при  $0^\circ\text{C}$  и давлении в 760 мм рт. ст., абсорбированный на  $1\text{ см}^2$  металлической поверхности,  $\text{см}^3$ ;  $V_0$  — объем газа при  $0^\circ\text{C}$  и давлении в 760 мм рт. ст., приходящийся на 1 г металла,  $\text{см}^3$ ;  $S_0$  — объем газа при  $0^\circ\text{C}$  и давлении в 760 мм рт. ст., приходящийся на 100 г металла,  $\text{см}^3$ ;  $r$  — объем газа при  $0^\circ\text{C}$  и давлении в 760 мм рт. ст., приходящийся на  $1\text{ см}^3$  металла (относительный объем),  $\text{см}^3$ ;  $x$  — вес газа, поглощенного при сорбции; выраженный в  $x$  частях на миллион по весу (часто выражается как  $x$  мг на 1000 г);  $W$  — концентрация газа в металле, % (вес.);  $A$  — концентрация газа в металле, % (ат.).

Поскольку адсорбция является скорее поверхностным, чем объемным процессом, то для ее характеристики целесообразнее всего применять критерий  $a$ . Все другие могут быть использованы для характеристики таких показателей процесса абсорбции, как предел растворимости, содержание газа и (в случае экзотермических окклюдеров) количество водорода, абсорбированное при образовании гидридов. Обычно изучение явления сорбции производится путем наблюдения за изменением давления в процессе абсорбции или дегазации. Для этой цели применяют приборы с определенным (известным) объемом. Затем данные по изменению давления переводятся простым арифметическим путем в объем газа при  $0^\circ\text{C}$  и давлении 760 мм рт. ст., поэтому первые три показателя ( $a$ ,  $V_0$  и  $S_0$ ) являются наиболее широко распространенными. Зависимость между различными критериями для частного случая взаимодействия водорода с металлами, выражается следующими уравнениями:

$$S_0 = 100V_0; \quad (3)$$

$$r = \rho V_0 = 10^{-2} \rho S_0; \quad (4)$$

$$x = 0,00009 \cdot V_0 \cdot 10^6 = 90V_0 = 0,9S_0; \quad (5)$$

$$W = x \cdot 10^{-4} = 9 \cdot V_0 \cdot 10^{-3} = 9 \cdot S_0 \cdot 10^{-5}; \quad (6)$$

$$A = \frac{100}{1 + \frac{G}{M} \left( \frac{100}{W} - 1 \right)}; \quad (7)$$

$$W = \frac{100}{1 + \frac{M}{G} \left( \frac{100}{A} - 1 \right)}, \quad (8)$$

где  $\rho$  — плотность металла,  $г/см^3$ ;

$M$  — атомный вес металла;

$G$  — атомный вес газа.

В случае если растворимость газа мала ( $W = 0,1$ ), что обычно имеет место при растворении водорода, перевод атомных процентов в весовые и обратно может производиться по следующей простой формуле:

$$A = MW/G. \quad (9)$$

При низкой концентрации водорода

$$A = MW = M \cdot x \cdot 10^{-4}. \quad (10)$$

Выбор критерия для характеристики процесса зависит в каждом отдельном случае в значительной степени от условий и объекта исследования. Например, представляется целесообразным использовать первый из вышеупомянутых критериев ( $a$  — объем газа, адсорбированного единицей площади поверхности) для характеристики процесса адсорбции. В случае абсорбции газа внутри металла (в виде твердого раствора или в виде гидрида) три показателя, характеризующие объем газа ( $V_0$ ,  $S_0$  и  $r$ ), дают физическое представление о количестве поглощенного газа, в то время как другие величины ( $x$ ,  $W$  и  $A$ ) сопоставимы с обычными химико-аналитическими данными. С точки зрения удобства любой из вышеупомянутых критериев может быть использован для сравнительного исследования процесса абсорбции газа в металле в различных условиях (температура, давление и т. д.). Поэтому выбор критерия для характеристики процесса часто определяется вышеперечисленными факторами. Однако предел растворимости и влияние водорода на физические и механические свойства металлов зависят в значительной степени от относительной концентрации атомов водорода в металле. Следовательно, при сравнительном исследовании поведения водорода в двух различных металлах содержание водорода необходимо выражать в атомных процентах. Только в этом случае можно производить непосредственное сравнение получаемых результатов.

Поэтому в дальнейшем при рассмотрении влияния водорода на свойства металла содержание поглощенного водорода будет выражаться в атомных процентах, а относительный вес водорода либо в весовых процентах, либо в  $x$  частях на миллион (по весу). Перевод в любую другую систему единиц может произ-

водиться с помощью переводных коэффициентов, перечисленных выше. Важность применения атомных процентов при сравнительных исследованиях иллюстрируется следующим примером. При содержании в металле одного и того же количества водорода (порядка  $5 \text{ см}^3$  на  $1 \text{ г}$ ) концентрация водорода, выраженная в атомных процентах, составляет для бериллия около  $0,4\%$  (ат.), а для урана — около  $10,7\%$  (ат.).

### Диффузия

Легкость осуществления процесса диффузии водорода в большинстве металлов объясняется соотношением размеров водородного атома и параметров кристаллической решетки металлов. Из представления о твердых растворах внедрения следует, что скорость диффузии должна повышаться с увеличением размера металлических атомов. Диффузия атомов водорода может осуществляться несколькими путями: а) по междоузлиям кристаллической решетки; б) по границам зерен в поликристаллических образцах; в) через несовершенства кристаллической решетки внутри зерен. Дискуссия о том, какой из механизмов диффузии применим к данному рассматриваемому металлу, становится понятной в связи с экспериментальной работой Фаста [12], который исследовал факторы, определяющие скорость проникновения газов в металлы.

Смителлс [8] придерживается взгляда, что в основном диффузия происходит по междоузлиям кристаллической решетки, в то время как границы зерен и несовершенства кристаллической решетки играют второстепенную роль. Это было подтверждено рядом опытов на монокристаллах железа [2], когда было показано, что при идентичных условиях параметры диффузии для монокристаллических и поликристаллических образцов получаются одинаковыми. Однако теория образования твердых растворов внедрения и диффузии отнюдь не дает ответа на все возникающие вопросы. Одними геометрическими соображениями нельзя объяснить ряд наблюдавшихся фактов [28]. Так, отдельные металлы (Zn, Cd и др.) не образуют, по-видимому, твердых растворов внедрения с водородом, хотя в их кристаллических решетках имеются «поры» больших размеров, чем в кристаллических решетках некоторых переходных металлов (например, железа).

В общем случае взаимодействия газов с металлами активированная адсорбция, сопровождающаяся диссоциацией газовых молекул, неизбежно предшествует диффузии газа в металл [29]. Чистая физическая адсорбция, которая характеризуется относительно слабой связью между металлом и «газом», не способствует диффузии. Диффузия скорее всего осуществляется путем образования ряда неустойчивых атомных пар: металл — газ. Атом газа переходит в решетке металла от одного метал-

лического атома к другому. В подтверждение своих идей Смителлс и Рэнслей [29] ссылаются на опыты Зейтца [30, 31] по изучению диффузии различных элементов в свинце. В этих работах было показано, что скорость диффузии повышается по мере увеличения разницы между внешними электронными оболочками растворяющихся атомов и атомов растворителя. Смителлс и Рэнслей [29] считают, что эти данные подтверждают их предположение о том, что искажение решетки, создающееся в результате химического сродства растворяющихся атомов с металлом растворителем, является основным фактором, определяющим процесс диффузии. Как указывалось выше, Райнс [15] предположил, что наиболее интенсивно диффузия происходит в тех металлах, которые растворяют диффундирующий газ в значительных количествах.

Скорость диффузии быстро увеличивается с повышением температуры в соответствии с экспоненциальным законом, которому подчиняются все подобные процессы. В большинстве случаев скорость диффузии водорода при постоянной температуре пропорциональна корню квадратному из величины его давления. Так же как при адсорбции и растворении, этот факт обуславливается диссоциацией водорода при взаимодействии его с поверхностью металла. В частности, водород растворяется в металле в атомарном состоянии.

### *Выводы*

По-видимому, образование однородного твердого раствора водорода в металле определяется тремя различными процессами: а) поверхностной адсорбцией; б) растворением водорода в области, прилегающей к поверхности; в) диффузией водорода в металл для создания однородного распределения водорода по всему образцу. Как указывал Фаст [12], общая скорость процесса определяется скоростью наиболее медленного из вышеупомянутых процессов. Хотя механизм диффузии газов в металлах не совсем ясен, большинство исследователей, по-видимому, считают, что те же факторы, которые определяют процесс химической сорбции (главным образом наличие значительной силы связи между атомами металла и газа), необходимы для обеспечения высокой растворимости газа и большой скорости диффузии.

При рассмотрении взаимосвязи между процессами адсорбции и растворения Лэйдлер [32] математическим путем показал, что при низких давлениях скорость процесса определяется скоростью образования сплошного адсорбированного слоя, в то время как при высоких давлениях это условие выполняется относительно легко и скорость процесса обуславливается скоростью диффузии водорода в металле.

Элементы, располагающиеся на противоположных концах периодической таблицы (см. рис. 1), образуют гидриды, которые по своей природе являются соединениями с химической связью.

Стабильность гидридов, образованных такими элементами, уменьшается по мере увеличения атомного веса металлического элемента [33].

Так как получить данные о растворимости путем сопоставления результатов различных исследований представляет большие трудности (например, вследствие колебаний в содержании примесей и т. д.), сравнение пределов растворимости для металлических окклюдеров носит скорее качественный, чем количественный характер. Однако из беглого рассмотрения имеющихся данных следует, что в пределах одной группы наблюдается тенденция к уменьшению растворимости водорода с увеличением атомного номера растворителя (например, хром, молибден и вольфрам в группе VIA или титан, цирконий и гафний в группе IVA). Растворимость водорода в экзотермических окклюдерах выше, чем в эндотермических. За исключением палладия (который заслуживает особого внимания), растворимость водорода в металлах уменьшается, если рассматривать положение растворителя в периодической таблице слева направо (см. рис. 1).

Некоторые металлы не абсорбируют водород, несмотря на то что в их кристаллических решетках имеются относительно большие междуузлия; возможно, что это связано с ограничениями в отношении максимально допустимых размеров «дырки», в которой при равновесных условиях располагается атом водорода. Юм-Розери и Рэйнон [34] показали, что если радиус растворяющегося атома составляет 0,41 от радиуса атома растворителя, то в этом случае растворяющийся атом по своим размерам точно соответствует октаэдрическому междуузлию в плотноупакованной кристаллической решетке. Они полагают, что если радиус растворяющихся атомов значительно меньше приведенного выше критического значения, то такие атомы не могут плотно заполнять октаэдрические междуузлия решетки, в результате чего остаются зазоры. Такая структура является термодинамически неустойчивой и поэтому не образуется.

Возможно также, что растворимость водорода в металлах определяется химическими факторами, как это принимается для процесса химической сорбции, а в некоторых случаях и для процесса диффузии. Это подтверждается тем фактом, что эндотермические окклюдеры, которые растворяют водород в количествах менее 0,1% (ат.), располагаются в середине периодической таблицы между экзотермическими окклюдерами (образующими гидриды и растворяющими водород в количествах от 2 до 10% ат.) и элементами, которые не абсорбируют водород вовсе.

Отсюда следует, что взаимодействие водорода с металлами (для тех из них, которые не образуют обычных «химических» гидридов) зависит от ряда факторов, наиболее важными из которых, вероятно, являются размер металлических атомов и их химическое соседство с водородом.

## **ХРУПКОЕ РАЗРУШЕНИЕ И ТЕМПЕРАТУРА ПЕРЕХОДА МЕТАЛЛА ИЗ ПЛАСТИЧНОГО СОСТОЯНИЯ В ХРУПКОЕ**

### **Общие положения**

Разрушение металлов может происходить по одному из нескольких феноменологически различных механизмов [35]. Монокристаллы могут разрушаться или путем отрыва по плоскостям спайности, или путем сдвига, который совершается скольжением или двойникованием. В поликристаллическом состоянии металлы разрушаются таким же образом, как и монокристаллы, но в этом случае процесс несколько усложняется наличием границ зерен. Металлы со средней или высокой пластичностью вначале претерпевают пластическую деформацию, в результате которой образуется шейка. Затем наступает разрушение, причем начинается оно близко от центра шейки. В этом случае требуется значительное увеличение деформации для продолжения процесса разрушения, которое распространяется неравномерно через зерна. Те металлы, которые в монокристаллическом состоянии разрушаются при низких температурах путем отрыва по плоскостям спайности, могут разрушаться таким же образом и в поликристаллическом состоянии. Наконец, металлы в поликристаллическом состоянии могут также разрушаться и по границам зерен.

### **Теория разрушения Гриффитса**

Основной задачей в проблеме разрушения является установление причины, обуславливающей расхождение между экспериментальной и теоретической прочностью твердых тел. Первая попытка разрешить этот вопрос была предпринята Гриффитсом [36], который предположил, что в образце существуют микротрещины, вызывающие концентрацию напряжений такой величины, что при приложении небольшой нагрузки в отдельных участках могут возникать напряжения, превышающие теоретическую прочность.

Гриффитс рассмотрел случай с плоской плитой постоянной толщины с эллиптической трещиной шириной  $2C$ , распространяющейся через всю плиту [36]. Инглис [37] определил напряжения и деформации вокруг такой трещины, находящейся под действием растягивающего напряжения, приложенного перпендику-

лярно плоскости трещины (другие главные напряжения лежат в плоскости трещины), и использовал эти величины для подсчета энергии деформации, связанной с наличием такой трещины. Поскольку распространение трещины приводит к освобождению энергии деформации, это выражение является отрицательным. Для напряжений в плоскости трещины энергия деформации на единицу толщины равна  $(-\pi C^2 \sigma^2 / E)$ , где  $\sigma$  — растягивающее напряжение, а  $E$  — модуль Юнга.

Соответствующая поверхностная энергия, связанная с такой трещиной, выражается уравнением  $4CS$ , где  $S$  — поверхностное натяжение материала.

Такая трещина будет распространяться под действием растягивающего напряжения только в том случае, если снижение энергии деформации будет происходить быстрее, чем возрастание поверхностной энергии, благодаря образованию новых, раскрытых поверхностей трещины.

Следовательно, равновесный размер «трещины Гриффитса» определяется из уравнения:

$$\frac{d}{dC} \left( 4CS - \frac{\pi C^2 \sigma^2}{E} \right) = 0. \quad (11)$$

Отсюда

$$4S - \frac{2\pi\sigma^2 C}{E} = 0 \quad (12)$$

и

$$\sigma = \sqrt{\frac{2ES}{C}}. \quad (13)$$

Так как трещина будет распространяться только в том случае, когда это напряжение будет превзойдено, то уравнение (13) определяет по сути дела разрушающее напряжение в присутствии такой трещины.

Поскольку ширина трещины ( $C$ ) увеличивается по мере ее распространения, то напряжение, необходимое для ее роста, уменьшается. Следовательно [36, 37], наименьшее растягивающее напряжение ( $\sigma_g$ ), необходимое для распространения эллиптической трещины в толстой плите из материала, имеющего коэффициент Пуассона  $\nu$ , определяется следующим уравнением:

$$\sigma_g = \sqrt{\frac{2ES}{(1-\nu^2)\pi C}}. \quad (14)$$

Зак [38] использовал этот метод анализа для определения разрушающего напряжения для случая очень плоской, сплюсченной эллипсоидальной трещины (в виде монеты) в толстой плите. В этом случае разрушающее напряжение равно

$$\sigma_g = \sqrt{\frac{ES}{(1-\nu^2)2C}}. \quad (15)$$

Как видно, это уравнение отличается от выражения Гриффитса для эллиптических трещин только числовым коэффициентом. Эллиотт [39] подробно рассмотрел механизм развития таких трещин на основе атомной модели. Результаты этого анализа отличаются от полученных по формуле Гриффитса опять-таки только числовым коэффициентом. Таким образом, ряд исследователей пришел к одной и той же форме уравнения, определяющего прочность тела с микротрещиной, в том случае, когда это тело является упругим вплоть до разрушения.

*Применимость теории Гриффитса.* Гриффитс проверил свою теорию путем испытания на растяжение стеклянных образцов, содержащих микротрещины. Он получил на очень тонких стеклянных нитях, не содержащих микротрещин, прочность при разрушении, близкую к теоретической. Однако необходимо указать, что эта экспериментальная проверка была проведена только на упругих, аморфных материалах и не распространялась на металлы. Вязкая природа стекла такова, что оно не обладает способностью пластически деформироваться при комнатной температуре, и, следовательно, разрядка локальной концентрации напряжений может происходить только путем разрушения по механизму, предложенному Гриффитсом.

Орован [40] указывает, что хотя теория Гриффитса является необходимым и достаточным критерием, объясняющим процесс разрушения совершенно хрупких (упругих) твердых тел при испытании их на растяжение, однако она должна быть уточнена при применении ее для объяснения хрупкого разрушения металлов. Рентгенографическое исследование методом обратной съемки малоуглеродистой стали [41] показало, что на поверхности явно хрупких изломов имеется тонкий слой сильно деформированного металла. Работа пластической деформации для этого слоя ( $P = 2 \cdot 10^6 \text{ эрг/см}^2$ ) значительно превышает поверхностную энергию вновь образованной трещины ( $S = 10^3 \text{ эрг/см}^2$ ). Исходя из наличия пластической деформации, Орован предложил изменить уравнение Гриффитса следующим образом:

$$\sigma_g \approx \sqrt{\frac{2EP}{\pi C}}. \quad (16)$$

Единственная разница между этим выражением и первоначальным уравнением Гриффитса заключается в замене энергии поверхностного натяжения ( $S$ ) энергией пластической деформации ( $P$ ). Орован указывает, что после возникновения трещины (в результате отрыва по плоскостям спайности) она может быстро распространиться дальше, если соблюдаются условия уравнения (16), т. е. в том случае, если освобождающаяся около трещины упругая энергия будет достаточно велика для повышения кинетической энергии развивающейся трещины.

Условия возникновения трещины Гриффитса не применимы к металлам, которые разрушаются вязким образом, так как в

этом случае по существу развивается только пластическая деформация, а теория Гриффитса предполагает, что пластическая деформация либо отсутствует вовсе, либо сосредоточена в тонком слое, прилегающем к стенкам трещины, в то время как основная масса образца деформируется упруго.

### *Природа «трещин Гриффитса» в металлах*

Приведенные выше теории рассматривают распространение микротрещин под влиянием приложенного напряжения. В этих теориях предполагается, что микротрещины уже существуют в испытываемых образцах и не делается попыток объяснить форму развития трещин. Однако современный уровень знаний о структуре металлов и, в частности, о природе несовершенств кристаллической решетки, позволил ряду исследователей предложить механизмы разрушения, по которым необходимые по теории Гриффитса микротрещины образуются и развиваются в процессе деформации металла [42—44]. Существуют два типа хрупкого разрушения: межзеренное и по плоскостям спайности. Ниже рассматриваются механизмы образования трещин разрушения для каждого из этих случаев.

### *Межзеренное разрушение*

Зинер [42], Чанг и Грант [43] предложили механизмы возникновения интеркристаллических трещин, которые основываются на существовании напряжений по границам зерен. Необходимо различать общую деформацию образца от локальной высокой деформации в некоторых микроскопических участках. При деформации образца различные зерна деформируются неодинаково, но так как в изотропных материалах скорость деформации соседних зерен одинакова, то образец деформируется, по-видимому, однородно в больших по сравнению с размером зерна объемах.

Зинер предположил, что скорость сдвиговой деформации по границе зерна пропорциональна касательному напряжению на границе. Однако в местах стыка зерен их относительного перемещения не происходит, т. е. стык действует как «запирающий механизм», который препятствует относительному перемещению соседних зерен. В результате создается такое напряженное состояние, при котором стыки зерен становятся участками высокой концентрации напряжений. Возрастание напряжения происходит до тех пор, пока не будет достигнута теоретическая прочность материала, в результате чего в местах пересечения трех соседних зерен возникает трещина. Зинер подсчитал, что при диаметре зерна в 0,1 мм в местах стыка зерен создается напряжение, превышающее в 1000 раз напряжение, приложенное к образцу.

Для того чтобы обеспечить непрерывность протекания пластической деформации по образцу, необходимо, чтобы деформация путем скольжения по границам зерен сопровождалась деформацией внутри зерен и деформация в одном зерне распространялась через границу в соседние зерна. Чанг и Грант [43]

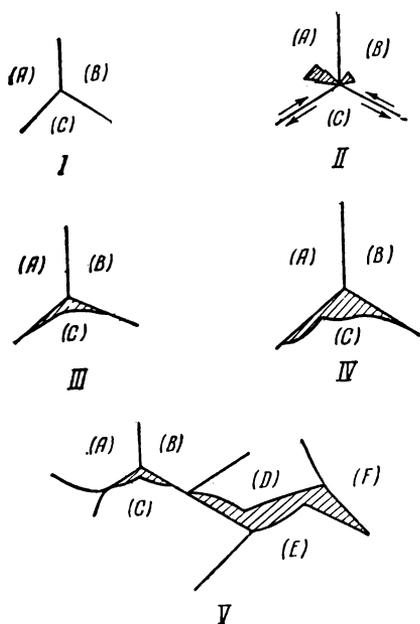


Рис. 4. Последовательность зарождения и роста межкристаллической трещины

предположили, что в том случае, когда это условие не выполняется, происходит хрупкое межзеренное разрушение, которое может осуществляться двумя путями. Во-первых, скольжение по границам зерен может привести к созданию в местах стыка трехосного напряженного состояния; относительное перемещение по границам может затем вызвать образование трещины (рис. 4). Во-вторых, при отсутствии скольжения по границам зерен в случае, если одно зерно деформируется сильнее других, и эта дополнительная деформация не распространяется на соседние, по границам зерен могут возникнуть растягивающие или изгибающие напряжения. Разрядка такого напряженного состояния приведет к возникновению интеркристаллической трещины.

### Хрупкое разрушение в результате образования трещин внутри зерна

Зинер [42] объяснил зарождение микротрещин внутри зерна на основе дислокационной теории. Деформация в пределах одного зерна протекает весьма неоднородно и сосредоточивается в полосах скольжения. Если полоса скольжения задерживается у препятствия, то напряжение сдвига в полосе скольжения релаксирует и в месте соприкосновения полосы скольжения с препятствием возникает концентрация напряжений.

Если препятствием является граница зерна, то возможно зарождение полосы скольжения в соседнем зерне. Однако концентрация напряжения может привести и к нарушению связи между атомами в этой области, особенно если препятствием является твердая пластинка выделившейся фазы. В последнем случае возникает микротрещина, которая затем может развиваться в соответствии с механизмом Гриффитса—Орована.

Полоса скольжения состоит из линейного ряда дислокаций; плотность дислокаций увеличивается к концам полосы скольжения, где деформация максимальная. При увеличении приложенного напряжения конец полосы скольжения блокируется препятствиями типа границ зерен. С дальнейшим повышением приложенного напряжения плотность дислокаций на конце полосы скольжения будет увеличиваться до тех пор, пока путем слияния нескольких дислокаций одного знака не образуется трещина (рис. 5).

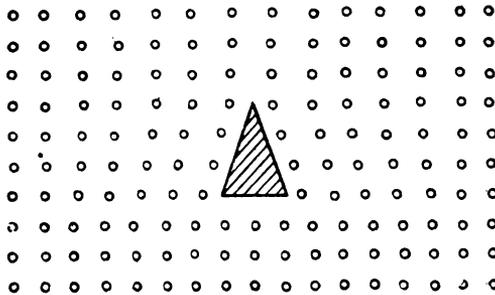


Рис. 5. Схематическое изображение зародыша микротрещины, образованного путем слияния трех положительных дислокаций [42]

Стро [44, 45] подсчитал величину напряжения, возникающего около скопления дислокаций, и сформулировал с помощью дислокационной модели условия, при которых будет возможно образование трещины. Он показал, используя эти данные и зависимость, выведенную Эшельби, Франком и Набарро [46], что прочность при отрыве по плоскостям спайности должна быть обратно пропорциональна корню квадратному из величины зерна. Эта зависимость была экспериментально проверена Петчем [47] для феррита, а Гринвудом и Квореллом [48] для цинка. Коэффициент пропорциональности, подсчитанный по теории Стро, хорошо согласуется с экспериментальными данными.

Для феррита расчетное значение коэффициента пропорциональности равно  $2,0 \cdot 10^8$ , а экспериментальное  $2,3 \cdot 10^8$ ; для цинка  $1,2 \cdot 10^8$  и  $1,0 \cdot 10^8$  соответственно.

Эта модель была использована Стро для объяснения характера изменения нижнего предела текучести в железных сплавах в зависимости от величины зерна и температуры, независимо от природы образца. Он также подсчитал абсолютный предел текучести, который по порядку величины совпадает с экспериментально полученным значением.

### Распространение трещин, образующихся при отрыве по плоскостям спайности

Разрушение поликристаллических тел путем отрыва по плоскостям спайности имеет три стадии: а) зарождение трещины атомного масштаба; б) распространение трещины по зерну, в котором она зародилась, и в) выход трещины из этого зерна и распространение ее по остальному материалу. Гилман [49] предположил, что фактором, контролирующим хрупкое разрушение, является скорее распространение трещины, чем ее зарождение.

Существует несколько механизмов зарождения трещины, но в любом случае у вершины такой трещины создается зона концентрации напряжений, в которой главные напряжения не равны и существуют высокие касательные напряжения. Эти высокие касательные напряжения могут вызвать пластическую деформацию, которая приведет к разрядке концентрации напряжений, в результате чего трещина не будет развиваться дальше. Мотт [50] преодолел это затруднение, предположив, что для осуществления пластической деформации у вершины развивающейся трещины необходимо определенное время. Тем самым подчеркивается важность скорости разрастания трещины при решении вопроса о возможности ее распространения в твердом теле.

Три фактора определяют скорость развития трещины в идеально упругой среде. Движущей силой является упругая энергия, освобождающаяся при распространении трещины. Она уравнивается поверхностной энергией, возникающей при развитии трещины, и кинетической энергией, связанной с быстрым боковым перемещением материала с каждой стороны трещины. Однако у материалов, которые не являются идеально упругими телами, движущая энергия трещины расходуется, помимо поверхностной энергии, по крайней мере, еще на два процесса. Одним из них является пластическая деформация у поверхности трещины [40, 41], в то время как другой обуславливается шероховатостью поверхности трещины [51].

Гилман [49] детально рассмотрел этот вопрос для того, чтобы показать, что распространение трещины зависит главным образом от скорости ее разрастания, а не от факторов, определяющих ее зарождение, и использовал это положение для объяснения зависимости разрушения от величины зерна.

При пересечении трещиной границы зерна происходит резкое изменение энергии поглощения. Если разориентировка двух соседних зерен невелика, то изменение энергии поглощения связано с изменением направления развития трещины при переходе ее на плоскость спайности в другом зерне. В этом случае возможно «ступенчатое» разрушение по плоскостям спайности. С другой стороны, если разориентировка двух соседних зерен велика, то может случиться, что трещина не сможет перейти в другое зерно. В этом случае трещина остановится у границы зерна и не будет развиваться дальше до тех пор, пока создаю-

шаяся в этой точке концентрация напряжений не вызовет зарождения трещины во втором зерне. В любом случае скорость развития трещины будет уменьшаться при пересечении границы зерна. Если скорость развития трещины снизится ниже критического значения, то процесс разрушения приостановится до тех пор, пока повышение концентрации напряжений не приведет к образованию новой трещины. Однако если новая скорость развития трещины окажется достаточно высокой, то она перейдет во второе зерно и будет продолжать разрастаться с меньшей скоростью.

Таким образом, Гилман предполагает, что при разрушении путем отрыва по плоскостям спайности имеются две критические скорости развития трещины: скорость, обеспечивающая распространение трещины в пределах зерна, и более высокая скорость, обеспечивающая выход трещины за пределы зерна и распространение ее по всему материалу, в результате чего происходит разрушение. Гипотеза о критической скорости распространения трещины лишь усложняет теорию Гриффитса — Орована о критическом напряжении, но не объясняет причин возникновения микротрещин.

#### **Переход металлов из пластичного состояния в хрупкое**

##### *Характеристика явления перехода из пластичного состояния в хрупкое*

Многие металлы, пластичные при комнатной и повышенных температурах, хрупко разрушаются при низких температурах. Общепринятая теория, объясняющая переход металлов из пластичного состояния в хрупкое, заключается в том, что хрупкое разрушение происходит тогда, когда предел текучести окажется выше хрупкой прочности. Это условие может быть достигнуто либо понижением температуры, либо увеличением скорости деформации. Кроме того, пластичный в нормальных условиях металл может также хрупко разрушаться при создании трехосного напряженного состояния (например, путем нанесения поверхностных надрезов). При этом отношение нормального напряжения к касательному повышается настолько, что нормальное напряжение может превзойти разрушающее раньше, чем касательное напряжение достигнет критического значения, необходимого для осуществления пластической деформации. Эта гипотеза не предусматривает наличия пластической деформации перед разрушением и не объясняет, почему полученные экспериментальным путем значения прочности оказываются намного меньше теоретической прочности.

Изучение перехода различных металлов (и, в частности, металлов с объемноцентрированной кубической решеткой) из пластичного состояния в хрупкое показало, что даже при очень

низких температурах некоторая измеримая пластическая деформация всегда предшествует разрушению путем отрыва по плоскостям спайности [52—57]. Обычно считалось, что степень предшествующей хрупкому разрушению пластической деформации не превышает  $10^{-6}$ , однако Уэссел [57] в своем обзоре по поведению железа, молибдена, тантала и ниобия утверждает, что им была получена пластическая деформация порядка  $10^{-3}$ — $10^{-2}$  (от 0,1 до 1,0%). Деформацию такой величины следует принимать во внимание при разработке теории перехода металлов из пластичного состояния в хрупкое.

### *Общая дислокационная теория перехода металлов из пластичного состояния в хрупкое*

Повышение сопротивления начальной пластической деформации с понижением температуры (что иллюстрируется резко выраженной температурной зависимостью предела текучести) можно лучше всего объяснить блокировкой дислокаций атомами примесей, как было предложено Коттреллом [58, 59]. Коттрелл предположил, что приложенные напряжения позволяют небольшим группам дислокаций вырываться из блокирующего их «облака» примесей и что образование первой дислокационной петли является началом заметного течения металла. Этому процессу способствуют термические флуктуации. При последующем расширении такой петли (или петель) другие дислокации вырываются из окружающих их «облаков», в результате чего происходит интенсивное течение. Поскольку термические флуктуации уменьшаются с понижением температуры, то для отрыва дислокаций от блокирующих их атомов примесей при низких температурах требуется приложить большее внешнее напряжение. Этим и объясняется характер изменения предела текучести с температурой.

Для того чтобы объяснить высокую степень предшествующей хрупкому разрушению пластической деформации, отмеченную Уэсселом [57], необходимо предположить, что в решетке металла перед началом внезапной текучести перемещается большое количество дислокаций. Так, например, для осуществления такой пластической деформации в стали при  $-196^\circ$  необходимо, чтобы около 1000 дислокаций переместилось в пределах одного зерна и скопилось у границ или других препятствий.

На рис. 6, а приведена кривая деформации образца в области предела текучести при испытании на растяжение при температуре, лежащей выше критической температуры перехода из пластичного состояния в хрупкое; на рис. 6, б — при температуре ниже критической [57]. В соответствии с описанной выше дислокационной моделью, разница между вязким и хрупким разрушением определяется поведением дислокаций после того, как они вырываются из окружающих их облаков примесей.

В результате скопления дислокаций у препятствий и повышения общего приложенного напряжения в районе скопления дислокаций создается концентрация напряжений. Внезапное течение наступает благодаря релаксации локальных напряжений, которая осуществляется или за счет активации новых источников дислокаций в соседних участках, или (но в меньшей степени) в результате дальнейшего перемещения дислокаций, входящих в

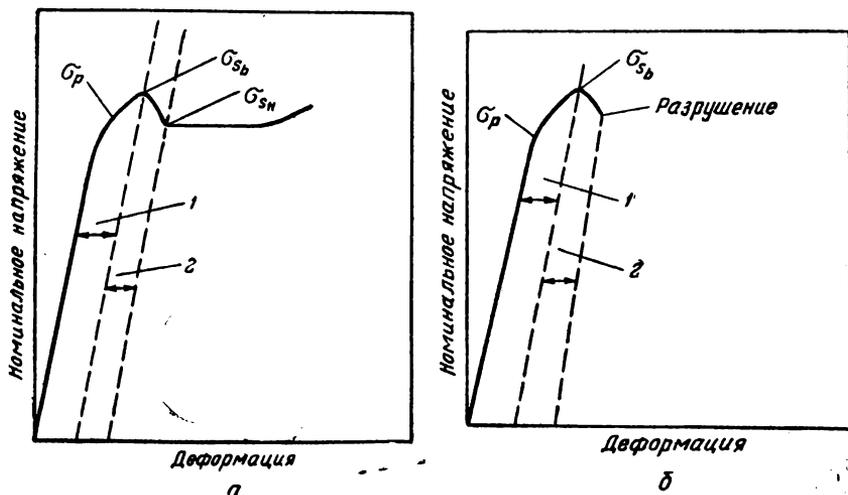


Рис. 6. Факторы, определяющие начальную стадию пластического течения [52]:  $\sigma_{sb}$  — верхний предел текучести;  $\sigma_{sn}$  — нижний предел текучести;  $\delta_p$  — предел упругости:

*а* — при температурах выше критической температуры хрупкости; 1 — пластическая деформация, предшествующая течению, образование скоплений дислокаций; 2 — пластическая деформация при внезапном течении, освобождение дислокаций, скопившихся перед препятствием; *б* — при температурах ниже критической температуры хрупкости; 1 — пластическая деформация, предшествующая течению, образование скоплений дислокаций; 2 — пластическая деформация, связанная с процессом разрушения, образование и распространение трещин (небольшая пластическая деформация)

скопление. При достижении критической концентрации напряжений группа дислокаций преодолевает препятствие, что приводит к интенсивному течению образца и падению нагрузки.

При температурах выше критической температуры перехода из пластичного состояния в хрупкое сопротивление пластической деформации невелико или отсутствует совсем. Быстрое перемещение дислокаций при напряжении, равном пределу текучести, способствует активации различных плоскостей скольжения, что приводит к интенсивной деформации образца. Этим и определяется пластичность материала. Однако, поскольку сопротивление пластической деформации увеличивается с понижением температуры, то при более низких температурах требуется соответственно более высокое локальное напряжение для срыва дислокаций с препятствий или для активации систем скольжения. Поэтому по мере падения температуры будет

достигнута такая температура, при которой сопротивление пластической деформации окажется настолько большим, что локальная концентрация напряжений превысит прочность сцепления и вызовет хрупкое разрушение раньше, чем произойдет интенсивная пластическая деформация. Эта температура и является критической температурой перехода из пластичного состояния в хрупкое.

### Работы по изучению критической температуры перехода металлов из пластичного состояния в хрупкое

Недавно было опубликовано два обзора, авторы которых стремятся подтвердить вышеизложенные идеи. В первом излагается общая теория явления перехода металлов из пластичного состояния в хрупкое, выведенная математическим путем, второй основан на экспериментальных данных. Стро [44] показал, что напряжения, возникающие возле скопления дислокаций, могут стать причиной образования трещины (в этом случае металл разрушается хрупко) или привести в действие соседний источник дислокаций (в этом случае металл разрушается вязко). При низких температурах скорость освобождения дислокаций благодаря термическим флуктуациям настолько мала, что этот процесс не успевает произойти за время, необходимое для зарождения трещины заблокированной группой дислокаций. Следовательно, понижение температуры способствует хрупкому разрушению<sup>1</sup>.

Вероятность ( $p$ ) того, что соседний источник не начнет действовать (и, следовательно, скольжение не произойдет) за время, необходимое для образования скопления, состоящего из достаточного для зарождения трещины количества дислокаций, определяется следующим уравнением [44]:

$$p = \exp - \left( \frac{\nu l t_0}{b} \right) e^{-(\mu \tau) / kT}, \quad (17)$$

где  $\nu$  — частота колебаний атомов;  $l$  — длина источника дислокаций;

<sup>1</sup> Уже после опубликования этой работы были предложены независимо друг от друга две другие теории [140, 141], объясняющие природу перехода металлов из пластичного состояния в хрупкое. В обеих теориях предполагается, что охрупчивание металла при снижении температуры определяется характером изменения сопротивления движению дислокаций в кристаллической решетке, а не силами, связанными с блокировкой и освобождением дислокаций по схеме Коттрелла. Петч [140] рассмотрел образование скопления дислокаций из дислокаций, зарождающихся в одной кристаллографической плоскости, в то время как Коттрелл [141] рассмотрел пересечение дислокаций, лежащих в различных плоскостях. Петч [142] получил экспериментальное подтверждение предложенного им механизма для сплавов на основе железа. (Прим. авт.)

- $t_0$  — время, необходимое для образования скопления дислокаций, действующих на источник;  
 $b$  — вектор Бюргерса;  
 $\mu(\sigma)$  — энергия активации, необходимая для отрыва источника дислокаций от блокирующих его атомов примесей;  
 $k$  — постоянная Больцмана;  
 $T$  — абсолютная температура, °К.

Вследствие двойной экспоненциальной зависимости вероятность  $p$  будет резко изменяться от 1 до 0 с повышением температуры, что соответствует резкому переходу из хрупкого состояния в пластичное [44]. Критическая температура хрупкости определяется уравнением:

$$T_{кр} = \frac{\mu(\sigma)}{k \ln \left( \frac{\sqrt{lt_0}}{b} \right)}. \quad (18)$$

Стро подсчитал, используя данные Коттрелла и Билби [58], что критическая температура хрупкости мягкой стали должна быть около 300 °К и что с повышением температуры на 40 °К вероятность  $p$  уменьшается с 0,9 до 0,1, вследствие чего эта величина может служить критерием протяженности критической области перехода из одного состояния в другое. По порядку величин эти данные соответствуют действительности. Однако ввиду того, что при расчете был принят ряд допущений, точное значение критической температуры хрупкости не было установлено.

Уэссел [57] измерил разницу между верхним пределом текучести и пределом пропорциональности для стали, тантала, ниобия и молибдена. Он также определил степень пластической деформации, предшествующей течению, и пластическую деформацию при внезапной текучести. Эти данные подтверждают, по-видимому, развитое выше представление о механизмах текучести и разрушения.

Каждое из перечисленных выше свойств, определенное Уэсселом, достигало максимального значения при критической температуре перехода из пластичного состояния в хрупкое. Было высказано предположение, что увеличение разницы между пределом текучести и пределом упругости (а следовательно, и напряжения, вызывающего пластическую деформацию, предшествующую течению) приводит к образованию больших по размеру скоплений дислокаций с более высокой плотностью последних, что сопровождается повышением потенциальной энергии. Следовательно, с понижением температуры до критической степень пластической деформации, предшествующая течению, увеличивается и поэтому наличие более высокой пластической деформации после завершения текучести становится вполне понятным.

При критической температуре (или ниже ее) трещины зарождаются благодаря наличию скоплений дислокаций и хруп-

кое разрушение наступает при последующем течении материала.

С понижением температуры вероятность возникновения микротрещины у скопления дислокаций и, следовательно, способность материала охрупчиваться повышаются, что приводит к уменьшению степени пластической деформации, предшествующей течению. Развитие процесса разрушения во время течения материала также приводит к уменьшению пластической деформации, происходящей в период текучести, и величины снижения нагрузки.

Таким образом, описанная в этой главе дислокационная модель согласуется с расчетами, а также с экспериментальными данными о поведении ряда металлов, обладающих критической температурой хрупкости.

---

## ВОДОРОДНОЕ ОХРУПЧИВАНИЕ СТАЛИ

### Растворимость водорода в железе

Растворимость водорода в железе, как и во всех эндотермических окклюдерах, чрезвычайно мала. Данные по растворимости водорода в железе в интервале от 400 до 1650°C при давлении в одну атмосферу [60] приведены в табл. 1.

Таблица 1

Температура, °C	Растворимость водорода в железе			Температура, °C	Растворимость водорода в железе		
	см <sup>3</sup> /100 г	% (вес.)	% (ат.)		см <sup>3</sup> /100 г	% (вес.)	% (ат.)
400	0,35	0,000032	0,002	1100	6,60	0,000594	0,034
500	0,75	0,000068	0,004	1200	7,95	0,000716	0,040
600	1,20	0,000108	0,006	1300	9,50	0,000855	0,048
700	1,85	0,000166	0,009	1400	11,20	0,001008	0,060
800	2,45	0,000221	0,012	1500	12,75	0,001148	0,064
900	4,07	0,000366	0,020	1535 (т)	13,32	0,001200	0,067
1000	5,50	0,000495	0,026	1535 (ж)	26,64	0,002400	0,134

Растворимость водорода в железе резко увеличивается при аллотропическом превращении  $\alpha$ -фазы в  $\gamma$ -фазу (при  $\sim 900^\circ\text{C}$ ). Затем наблюдается второе скачкообразное повышение растворимости водорода при расплавлении железа. Эти данные имеют большое практическое значение, так как в процессе производства стали она может абсорбировать относительно большое количество водорода при высоких температурах (особенно при плавлении). В результате при более низких температурах, если не будет обеспечена очень медленная скорость охлаждения, сталь будет пересыщена водородом.

Растворимость водорода в железе при 400, 500 и 600°C изучала также М. Армбрустер [61]. Изменяя давление в диапазоне от 18,9 до 629 мм рт. ст. при 600°C, она показала, что растворимость водорода пропорциональна квадратному корню из величины давления. Данные по растворимости водорода, приведенные в табл. 1, применимы только к равновесным условиям при давлении водорода в одну атмосферу. Поэтому необходимо указать, что в обычных для производства и обработки стали условиях равновесная растворимость водорода бывает значительно ни-

же. Так, например, если парциальное давление водорода снизится до 1 мм рт. ст., растворимость его в стали при 900 °С уменьшится с 0,02 до 0,0072% (ат.) \*.

По данным Сивертса, Цапффе и Моритца [62] растворимость дейтерия в железе меньше, чем растворимость обычного водорода. Разница в значениях растворимости колеблется в пределах от 0,1 до 0,9 см<sup>3</sup>/100 г при давлении в одну атмосферу \*\*.

#### **Характерные особенности явления водородного охрупчивания стали**

С момента опубликования работы Пфейля [1] явление охрупчивания стали под влиянием водорода стало объектом многочисленных исследований и толкований. Библиография по этому вопросу [63] насчитывает 1191 источник (до 1949 г.). Совершенно невозможно в пределах этой работы дать даже краткий обзор всего опубликованного по этому вопросу материала. Попытаемся дать краткую характеристику явления и рассмотреть в самой общей форме различные механизмы, предложенные для объяснения охрупчивающего влияния водорода.

Влияние водорода на механические свойства железа и стали можно охарактеризовать следующим образом:

1. Водород не оказывает существенного влияния на упругие характеристики.

2. При содержании водорода в пределах до 0,1 см<sup>3</sup>/100 г твердость стали не меняется [64], хотя предел прочности уменьшается [65].

3. Разрушающее напряжение снижается пропорционально концентрации водорода [65, 66].

4. При растяжении железа, содержащего водород, при низких температурах на кривых деформация — напряжение наблюдается небольшая площадка текучести [67]. В мягкой стали водород препятствует появлению площадки текучести (которая обычно выявляется в мягкой стали) при нормальных температурах [68].

5. Обе характеристики пластичности (удлинение и сужение площади поперечного сечения) снижаются пропорционально повышению концентрации водорода вплоть до 5 см<sup>3</sup>/100 г\*\*\*. При увеличении содержания водорода свыше этого количества пластичность остается на низком уровне [64, 65] без изменения.

6. Степень охрупчивания стали под влиянием водорода уменьшается с повышением скорости деформации [64]. При предельно высокой скорости деформации, а именно при ударном испытании, водород фактически не вызывает охрупчивания стали [65, 69].

7. Охрупчивание стали под влиянием водорода имеет место в интервале температур от —100 до +100 °С. Наибольшая сте-

\* С 4,0 до 0,15 см<sup>3</sup> на 100 г.

\*\* От 0,005 до 0,45% (ат.).

\*\*\* Около 0,025% (ат.).

пень охрупчивания наблюдается при комнатной или несколько более низкой температуре.

8. В литературе не встречается описания ни одного случая проявления водородной хрупкости при испытании стали на сжатие. По-видимому, для осуществления этого явления необходимо наличие растягивающих напряжений.

9. В присутствии водорода характер разрушения стали меняется. Вместо типичного для пластичного металла вязкого разрушения наблюдается типичное хрупкое разрушение (обычно путем отрыва по плоскостям спайности).

10. Интенсивность охрупчивания материала под влиянием водорода зависит от обработки, которой подвергался данный образец. Сталь особенно склонна к водородной хрупкости в закаленном состоянии или после сфероидизирующей обработки. Вероятность появления водородной хрупкости повышается также в результате наклепа [73].

11. Водород вызывает преждевременное хрупкое разрушение высокопрочных легированных сталей при статическом нагружении. Это явление часто называется «замедленным разрушением» или «статической усталостью» [69, 71, 72].

12. Водород не оказывает влияния на свойства материала в ненапряженном состоянии. Удаление водорода из твердой стали перед процессом деформирования обеспечивает полное сохранение пластичности. По-видимому, для появления водородной хрупкости необходимо присутствие водорода, способного диффундировать в процессе деформации.

13. Если водород распределяется по образцу неравномерно, то области, богатые водородом, будут обладать наименьшей пластичностью при испытании на растяжение; в этих участках начнется преждевременное разрушение. В результате общая пластичность образца будет соответствовать пластичности обогащенных водородом участков, а не пластичности материала со средним содержанием водорода.

### **Механизм водородного охрупчивания стали**

#### *Первоначальные теории*

В ранних теориях, объясняющих механизм водородного охрупчивания стали, предполагалось, что понижение пластичности связано с процессом деформационного упрочнения, обусловленного выделением соединений железа с водородом. Однако явление охрупчивания наблюдается даже при содержании водорода: один атом на 100 000. Это обстоятельство и тот факт, что железо не образует гидридов, позволяют считать, что водородное охрупчивание стали не связано с выделением каких-либо водородсодержащих соединений.

Позже, когда установили зависимость растворимости водорода от температуры и давления, было высказано предположение,

что охрупчивание стали происходит вследствие выделения водорода из твердого раствора и скопления его в пустотах внутри металла, в результате чего в этих участках создается высокое давление. По мнению некоторых исследователей, создающееся высокое давление вызывает деформацию кристаллической решетки. Другие полагали, что в участках скопления газа при наличии высокого давления возникает трехосное напряженное состояние, в результате чего и происходит охрупчивание стали.

Кроме того, считали, что при обезуглероживании стали водородом образуются углеводороды, которые также могут способствовать созданию высокого внутреннего давления. Однако маловероятно, чтобы эта реакция могла протекать при низких температурах.

### *Теория давления*

Механизм водородного охрупчивания стали, основанный на теории растворения Смита [9], предложил Цапффе [70]. Он считает, что водород скапливается в сетке «щелей», причем создаваемое газом давление повышается с увеличением количества выделяющегося водорода. Он предположил, что существует критическое давление, при котором сплошность кристаллической решетки металла нарушается именно в этот момент, а не ранее, сталь становится хрупкой. Если теперь приложить к металлу напряжение, то он преждевременно разрушится.

Однако эта теория не подтверждается экспериментальными данными. Так, например, с помощью этой теории нельзя объяснить отсутствие явления охрупчивания при сжатии и зависимость эффекта водородного охрупчивания от скорости деформации и температуры. Наконец, в соответствии с этой теорией охрупчивание не должно происходить при низких содержаниях водорода, когда давление газа ниже критического. Однако из экспериментальных данных следует, что пластичность стали непрерывно снижается с повышением содержания водорода.

Отсюда следует, что теория Цапффе не отражает действительного механизма водородного охрупчивания стали.

### *Теории, основанные на механизме хрупкого разрушения Гриффитса*

Был предложен ряд других теорий, объясняющих явление водородного охрупчивания стали. Экспериментальные данные указывают на то, что любая такая теория прежде всего должна учитывать следующие факты:

1. Пластичность стали непрерывно снижается с увеличением содержания водорода до тех пор, пока не будет достигнуто оптимальное значение (порядка  $5 \text{ см}^3/100 \text{ г}$ ), после которого пластичность остается постоянной независимо от содержания водорода (рис. 7).

2. Содержащая водород сталь разрушается хрупко.

3. Степень охрупчивания (при данном содержании водорода) уменьшается с понижением температуры ниже комнатной и увеличением скорости деформации. Этот факт свидетельствует о том, что явление охрупчивания стали определяется диффузионным процессом.

4. Степень охрупчивания уменьшается также с повышением температуры выше комнатной, а при температуре выше 100 °С сталь не охрупчивается вовсе. Многие исследователи полагают, что этот факт подтверждает ту существенную роль образования «газообразного» водорода внутри образца, поскольку равновесное давление любого газа, собирающегося в пустотах металла, резко снижается при температурах выше 100 °С.

Перечисленные факты говорят о том, что охрупчивание стали может происходить в соответствии с механизмом Гриффитса [36]. По этой теории в хрупких материалах имеются мельчайшие трещины, которые могут разрастаться с катастрофической быстротой, как только напряжение окажется выше критического. Существует определенная зависимость между размером трещин и критическим напряжением, необходимым для их разрастания. Распространение трещины зависит от двух противоположных факторов: увеличения поверхностной энергии вследствие увеличения размера трещины и уменьшения энергии деформации в окружающем трещину материале. Когда эти параметры достигнут такой величины, что получится выигрыш свободной энергии (при увеличении поверхности трещины), тогда трещина будет быстро увеличиваться в размерах, что приведет к преждевременному разрушению.

Петч [73] предположил, что водородные атомы адсорбируются на поверхности микротрещин, что приводит к снижению поверхностной энергии. В результате энергия деформации, необходимая для образования новой поверхности, будет снижаться. Следовательно, при наличии водорода критическое напряжение, необходимое для распространения трещины, будет ниже по сравнению с полностью дегазированной сталью. Эта теория предполагает наличие зависимости между содержанием водорода и разрушающим напряжением [73, 74], что хорошо согласуется с экспериментальными данными.

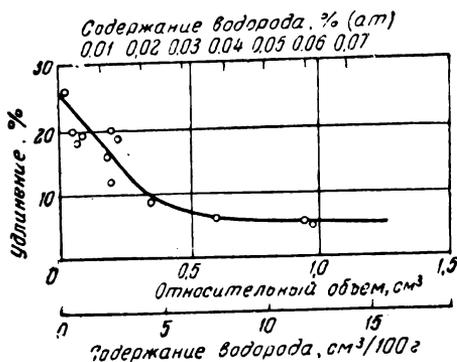


Рис. 7. Изменение удлинения мягкой нормализованной стали, испытанной при малой скорости деформации и комнатной температуре в зависимости от содержания водорода [66]

Другой механизм был предложен Кацинским [75]. Он предполагает, что главным фактором, определяющим явление водородного охрупчивания, является наличие водорода в газообразном состоянии внутри микротрещин, которые присутствуют в металле, согласно модели Гриффитса. Его теория в основном заключается в том, что вследствие адиабатического расширения газа в процессе развития такой трещины в выражении, определяющем общее количество освобождающейся энергии, добавляется еще один член. Таким образом, критическое напряжение распространения трещины снижается в присутствии водорода, поскольку в этом случае для уравнивания энергии, необходимой для образования новых поверхностей трещины, требуется меньшая энергия упругой деформации. Эта теория предполагает наличие двуступенчатого процесса, а именно: вначале происходит диффузия водорода к трещине и трещина растет медленно; после скопления водорода в трещине и установления равновесного давления, трещина разрастается быстро вследствие расширения газа внутри нее. Увеличение содержания водорода в металле приводит к повышению давления внутри трещины, и поэтому для ее распространения требуется более низкое напряжение. Следовательно, степень охрупчивания будет увеличиваться с повышением содержания водорода.

Обе эти теории основываются на фактах диффузии водорода к микротрещинам внутри металла. Этим объясняется зависимость эффекта охрупчивания от скорости деформации и его уменьшение при снижении температуры ниже комнатной. Однако объяснить уменьшение степени охрупчивания с повышением температуры выше комнатной можно лишь с помощью других факторов. Основная разница между этими двумя теориями заключается в трактовке влияния водорода на термодинамику разрастания трещины. Быстрое распространение трещины имеет место тогда, когда освобождающаяся в результате разрастания трещины энергия превышает энергию, необходимую для создания новой поверхности увеличивающейся трещины. Каждая из рассмотренных выше теорий предполагает, что в присутствии водорода это будет происходить при более низком внешнем напряжении по сравнению с несодержащим водород материалом. Петч полагает, что водород снижает энергию, необходимую для образования новой поверхности, в то время как Кацинский считает, что водород повышает количество энергии, освобождающейся при разрастании трещины.

#### *Теории, основанные на взаимодействии водорода с дислокациями*

Теория была предложена Баджаном и де Мортонном [76, 77], которые вернулись к идее деформационного упрочнения. Охрупчивание связывается с образованием атмосфер Коттрелла, ко-

торые препятствуют перемещению дислокаций в кристаллической решетке металла. Это предположение было первоначально сделано Бастьеном и Азу [78]. Различие между этим явлением и обычным наклепом металлов заключается в основном в том, что атмосферы водородных атомов образуются только после деформации и отсутствуют в недеформированном металле. Предполагается, что вначале водород присутствует в металле в твердом растворе внедрения, однако при приложении напряжения он диффундирует к активным плоскостям скольжения и образует атмосферы, которые препятствуют движению дислокаций и вызывают преждевременное разрушение.

Было показано, что в присутствии водорода площадка текучести на кривых растяжения не выявляется, что обычно связывалось с наличием углерода и азота в стали [68, 79]. Ваджан и де Мортон предположили, что это происходит благодаря образованию атмосфер из водородных атомов, а не из атомов углерода или азота, так как первые обладают большей энергией взаимодействия. Если это так, то высокая скорость диффузии водорода свидетельствует о том, что создающиеся в процессе деформации атмосферы из водородных атомов движутся вместе с дислокациями и тем самым препятствуют появлению площадки текучести.

Однако последняя гипотеза находится в прямом противоречии с теорией охрупчивания, предложенной теми же авторами, согласно которой «водородные атмосферы» препятствуют движению дислокаций.

В недавно опубликованной работе [79] высказывается предположение, что атомы водорода собираются у дислокаций, лежащих в плоскостях железа (112). Образцы армо-железа до и после насыщения водородом исследовали рентгенографически путем получения лауэграмм методом обратной съемки. Было установлено, что дифракционные пятна от плоскостей (222) остаются четкими в обоих случаях, в то время как дифракционные пятна от плоскостей (112) и (123) в присутствии водорода размываются. Авторы предположили, что это происходит благодаря искажению кристаллической решетки в результате образования водородных атмосфер вокруг дислокаций, лежащих в плоскостях (112). Однако в условиях равновесия образование таких атмосфер приводит к уменьшению энергии деформации в этих участках и поэтому они не могут вызывать искажения кристаллической решетки. Следовательно, наблюдавшиеся факты еще не нашли правильного объяснения.

Роджерс [80] показал, что степень влияния водорода на образование площадки текучести уменьшается с понижением температуры. Так, например, он установил, что для материала, содержащего водород, не наблюдают площадки текучести при растяжении при комнатной температуре, но что она появляется при  $-12^{\circ}\text{C}$ . Он также показал, что водород сам по себе может

способствовать появлению площадки текучести, но только при низких температурах (порядка  $-100$  °C). Это свидетельствует о более слабой связи водородных атмосфер с дислокациями по сравнению с атмосферами из атомов азота или углерода, что находится в противоречии с гипотезами Ваджана и де Мортонa [76, 77].

В этом случае водород не заменяет значительного количества углерода или азота в атмосферах около дислокаций, а будет присоединяться к любой дислокационной петле, которая вследствие тепловых колебаний может оказаться свободной от этих элементов. В результате энергия (а следовательно, и напряжение), необходимая для образования петли критического размера, будет снижаться. При комнатной температуре водород настолько снизит предел текучести, что появление площадки текучести будет невозможно. При снижении температуры предел текучести повысится, что приведет к нарушению непрерывности кривой растяжения и, следовательно, к появлению площадки текучести. Таким образом, площадка текучести будет увеличиваться с понижением температуры, но будет всегда меньше по сравнению с площадкой текучести в материале, свободном от водорода.

Это в точности соответствует экспериментальным данным о поведении водорода в армко-железе, опубликованным Роджерсом [80]. Следовательно, гипотеза Роджерса о более слабой связи водорода с дислокациями по сравнению с углеродом и азотом позволяет правильнее объяснить экспериментальные факты, чем гипотеза Ваджана и де Мортонa [76, 77], предполагающая обратное явление. Поэтому представляется маловероятным, чтобы водородное охрупчивание стали было связано с деформационным упрочнением.

*Теория, основанная на влиянии водорода в твердом растворе внедрения.* Недавно были опубликованы результаты серии экспериментов, которые по-новому освещают проблему водородного охрупчивания [81]. Они указывают, что все предложенные ранее механизмы предполагают существование тех или иных дефектов в решетке металла. Разные авторы определяют эти несовершенства по-разному (для их обозначения были использованы термины: щели, пустоты, трещины Гриффитса и скопления дислокаций). Морлетт, Джонсон и Тройяно предпочитают называть эти несовершенства кристаллической решетки пустотами в общем смысле этого слова. Они предполагают, что эти пустоты имеют значительно больший объем, чем элементарная ячейка кристаллической решетки. Кроме того, они считают, что оказывающий вредное влияние водород собирается либо в этих пустотах, либо около них. Необходимость в неравномерном распределении водорода в металле возникает из того факта, что даже весьма низкая концентрация водорода может вызвать охрупчивание стали.

Долгое время считалось, что благодаря высокой скорости диффузии водород легко выделяется из стали при относительно невысоких температурах [82]. Если это так, то можно ожидать, что степень охрупчивания будет также соответственно снижаться. Морлетт [81] исследовал влияние старения на водородное охрупчивание недеформированных и деформированных (с небольшой степенью деформации) образцов. Разница в поведении этих двух групп образцов помогла вскрыть неизвестные до сих пор стороны явления водородного охрупчивания, которые требуют серьезного пересмотра предложенных ранее механизмов.

Образцы насыщали водородом, который выделяли на катоде в кислом растворе, после чего покрывали кадмием. В результате такой обработки водород в основном сосредоточивался у поверхности образца или вблизи от нее. Затем для выравнивания концентрации водорода образцы отжигали непродолжительное время при 150 °С. Кадмиевое покрытие препятствовало выделению водорода. После того как было показано, что водород не вызывает охрупчивания стали при —196 °С, образцы подвергали пластической деформации небольшой величины при этой же температуре. Затем деформированные и недеформированные образцы старились в течение различного времени в интервале температур от —25 до 150 °С. После старения образцы испытывали на растяжение при комнатной температуре с малой скоростью деформации (для усиления эффекта охрупчивания).

Влияние старения при 65 °С на пластичность стали показано на рис. 8. Пластичность предварительно деформированных образцов вначале повышается с увеличением времени старения (первая стадия). По мере дальнейшего увеличения времени старения пластичность падает до минимума (вторая стадия) и затем вновь увеличивается (третья стадия). Поведение недеформированных образцов резко отличается от поведения деформированных образцов в том отношении, что их пластичность в первой и второй стадиях процесса понижается незначительно. В третьей стадии процесса пластичность недеформированных образцов повышается таким же образом, как и у деформированных. Рассмотрим эти данные на основе приведенных ранее механизмов охрупчивания.

Перед деформацией происходит равновесное распределение водорода между решеткой металла, в которой он находится в твердом растворе, и пустотами (термин «пустоты» применяется здесь в самом общем смысле слова и включает в себя любые несовершенства кристаллической решетки, которые имеют большие размеры по сравнению с элементарной ячейкой кристаллической решетки). Это следует из зависимости растворимости водорода от давления газа, находящегося в контакте с поверхностью металла (в данном случае с «поверхностью» пустот).

Можно ожидать, что деформация нарушит такое распределение водорода вследствие увеличения размера пустот. Поскольку водород не может диффундировать при температуре деформации ( $-196^{\circ}\text{C}$  для данного случая), то процесс диффузии будет совершаться в процессе старения при более высоких температурах.

По теории давления Кацинского [75], изменение пластичности определяется изменением давления водорода внутри пустот. Поскольку предварительная деформация увеличивает размеры

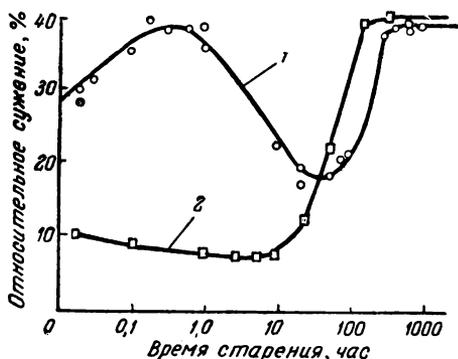


Рис. 8. Изменение относительного сужения в зависимости от длительности старения стали (SAE — AISI 4340) [81]:

1 — предварительная деформация 1,5%;  
2 — недеформированные образцы

пустот, можно ожидать, что давление водорода в пустотах упадет до минимума немедленно после деформации. Но как только начнется процесс старения и водород будет в состоянии диффундировать к пустотам, давление газа в них будет повышаться до тех пор, пока не установится новое равновесное распределение водорода. Более того, как только начнется процесс старения, количество водорода, адсорбируемого поверхностью пустот, также увеличится вследствие увеличения поверхности пустот и повышения

давления газа в них. Следовательно, если водородное охрупчивание происходит по механизму, предложенному Кацинским или Петчем, то пластичность деформированных образцов должна непрерывно снижаться в процессе старения до тех пор, пока не будет достигнуто новое равновесное распределение водорода. Так как такого явления не наблюдается, то можно сделать вывод, что эти теории не объясняют полностью механизм водородного охрупчивания стали. Морлетт с сотрудниками [81] предложили другой механизм водородного охрупчивания, который основывается не только на наличии водорода в пустотах, но и на характере распределения водорода, находящегося в твердом растворе, в решетке металла. Они полагают, что степень водородного охрупчивания определяется совместным воздействием водорода и внутренних напряжений. Они предположили, что (в микромасштабе) пустоты могут рассматриваться как внутренние надрезы, которые являются участками концентрации напряжений. При приложении напряжения вокруг каждой пустоты возникает многоосное напряженное состояние. В этом случае в некоторой точке вблизи пустоты может образоваться область с трехосным напряженным состоянием. Сущность гипотезы заключается в

том, что степень охрупчивания зависит не столько от наличия водорода внутри пустот, сколько от локальной концентрации водорода в тех областях, где трехосное напряженное состояние достигает максимума.

В начале процесса старения, после деформирования при низких температурах, водород перемещается из решетки металла в пустоты, вследствие чего граничащие с пустотами области обедняются водородом. Однако концентрация водорода в областях с трехосным напряженным состоянием уменьшается незначительно, так как эти области находятся на ограниченном расстоянии от поверхности пустоты.

Диффузионный процесс продолжается до тех пор, пока не будет достигнуто новое равновесное распределение водорода. На этой стадии концентрация водорода в решетке металла должна быть ниже по сравнению с металлом в недеформированном состоянии вследствие увеличения объема пустот. Предполагается, что концентрация водорода в областях с трехосным напряженным состоянием будет, наоборот, повышаться в процессе диффузии, так как было показано, что водород собирается в высоконапряженных участках решетки, в результате чего создается градиент концентраций, соответствующий градиенту напряжений [83]. Полагают, что этот эффект возникает только в напряженном состоянии и не является классическим диффузионным процессом.

В случае равновесного (установившегося) распределения водорода высокая концентрация (с постепенным перепадом концентрации) может создаваться в областях с трехосным напряженным состоянием в процессе испытания. Однако, если решетка обеднена водородом и состояние равновесия не достигнуто, то так как водород при достижении нового равновесного состояния будет стремиться переместиться в пустоты, возникающий (благодаря напряжению) градиент концентрации будет невелик.

Изменение пластичности может быть теперь связано с изменениями в распределении водорода в процессе старения. Во время первой стадии старения концентрация водорода в области с трехосным напряженным состоянием уменьшается благодаря диффузии водорода к пустотам. Следовательно, пластичность будет повышаться.

Понижение пластичности во второй стадии вызывается тем фактом, что концентрация водорода в области с трехосным напряженным состоянием повышается вновь. Это происходит вследствие диффузии водорода к этой области при установлении нового равновесного распределения и уменьшения влияния градиента концентрации в этой области как движущей силы для диффузии водорода к пустотам (что происходит на более поздних стадиях процесса). Таким образом, можно ожидать, что пластичность будет уменьшаться во второй стадии процесса до

тех пор, пока не будет достигнуто новое равновесное распределение водорода или пока не уменьшится содержание водорода в решетке металла вследствие выделения газа.

В третьей стадии процесса старения происходит повышение пластичности как деформированных, так и недеформированных образцов. Это обуславливается выделением из металла большого количества газа при выдержке образцов в течение длительного времени при температурах старения. Морлетт, Джонсон и Тройяно [81] считают, что водородное охрупчивание обуславливается наличием в решетке металла мельчайших областей с трехосным напряженным состоянием.

С помощью этого механизма можно достаточно удовлетворительно объяснить имеющиеся в настоящее время экспериментальные данные. Концентрация водорода в пустотах не является опасной и играет существенную роль лишь как фактор, определяющий равновесное распределение водорода.

Показав, что степень водородного охрупчивания зависит от величины пластической деформации, предшествующей испытанию на растяжение, Морлетт с сотрудниками исследовали также влияние степени предварительной пластической деформации и температуры старения на эффект охрупчивания. С повышением величины предварительной пластической деформации падение пластичности во время второй стадии процесса наблюдается после более длительных выдержек, причем степень снижения пластичности уменьшается. Это обуславливается двумя факторами:

1. Повышение степени пластической деформации увеличивает интенсивность процесса диффузии водорода к пустотам (размер которых больше при более высокой деформации) при старении, вследствие чего решетка обедняется водородом (как в участках с трехосным напряженным состоянием, так и в других областях) в значительно большей степени.

2. При более длительных выдержках, когда содержание водорода в решетке относительно мало, увеличивается роль процесса дегазации.

Пластичность образцов, деформированных на 12% при  $-196^{\circ}\text{C}$  и состаренных при  $65^{\circ}\text{C}$ , не зависит от длительности старения и равна или чуть меньше пластичности образцов, не содержащих водород (зависимость пластичности от длительности старения выражается горизонтальной линией, параллельной оси абсцисс). Полагают, что после таких больших степеней пластической деформации, при установлении нового равновесного распределения, решетка полностью обедняется водородом, чем и объясняется вышеописанный факт. Было показано, что предварительная деформация в области упругих деформаций не влияет на поведение образцов при старении. Это объясняется тем, что предварительная упругая деформация не оказывает

остаточного действия на размер «пустот» в решетке после релаксации напряжений. Эти два факта неопровержимо доказывают, что водородное охрупчивание определяется как водородом, находящимся в твердом растворе в решетке металла, так и водородом, содержащимся в пустотах, и что пластическая деформация вызывает значительное локальное перераспределение водорода, в то время как упругая деформация не влияет на его распределение.

Диффузионная природа этих процессов подтверждается влиянием температуры старения на пластичность. Первая и вторая стадии процесса старения перемещаются в область более длительных выдержек при снижении температуры старения с 65 до  $-26$  °С. Морлетт и его сотрудники подсчитали энергию активации этого процесса, которая равна  $8500$  кал/г, что хорошо согласуется с опубликованными данными [84] для энергии активации диффузии водорода в железе.

Предложенный механизм водородного охрупчивания базируется на полученных данных по влиянию предварительной деформации и процесса старения на эффект охрупчивания. Если принять этот механизм, то с его помощью нужно объяснить и характерные признаки проявления водородного охрупчивания в стали. Это объяснение предполагает диффузию водорода в процессе испытания.

Так как охрупчивание происходит при малых скоростях деформации, то создаются достаточно благоприятные условия для возникновения (в лежащих около пустот областях с трехосным напряженным состоянием) значительного градиента концентрации водорода. Величина градиента концентрации зависит от трех факторов: первоначальной концентрации водорода; скорости диффузии водорода и времени диффузии водорода. Отсутствие водородного охрупчивания при низких температурах связано, очевидно, с уменьшением скорости диффузии при понижении температуры. При высоких температурах процесс диффузии протекает настолько легко, что вызванная напряжением сегрегация водорода не успевает произойти. Повышение степени охрупчивания с понижением скорости деформации объясняется облегчением процесса диффузии водорода к областям с трехосным напряженным состоянием внутри решетки, в связи с увеличением времени действия напряжения при уменьшении скорости деформации. Более того, так как всегда должно существовать равновесное распределение водорода между решеткой и пустотами, то независимо от общего содержания водорода в соответствии с вышеприведенным механизмом надо ожидать, что охрупчивание будет происходить при весьма низком содержании водорода.

Недавно было показано [71, 72, 83], что водород вызывает сильное охрупчивание стали в условиях испытания на статическую усталость или длительную прочность. В этих случаях (по-

добных испытаниям на растяжение с весьма малой скоростью деформации) в образцах были обнаружены небольшие микро-трещины у основания надреза на поверхности [83]. Считают, что возникновение этих трещин связано с локальной концентрацией водорода вблизи надреза, где создается трехосное напряженное состояние.

Поэтому полагают, что приведенный выше механизм [81] лучше других объясняет охрупчивание стали под влиянием водорода. Однако до сих пор остается невыясненным, каким образом локальная концентрация водорода в участках с трехосным напряженным состоянием вызывает хрупкое разрушение.

Следует указать, что «пустоты», способствующие созданию объемов с трехосным напряженным состоянием и, следовательно, локальной сегрегации водорода, являются нормальными несовершенствами кристаллической решетки. Охрупчивание вызывается сегрегацией водорода в твердом растворе, т. е. локальным пересыщением кристаллической решетки.

---

## ВОДОРОДНОЕ ОХРУПЧИВАНИЕ ТИТАНА И ЕГО СПЛАВОВ

### Система титан — водород

Систему титан — водород изучали многие исследователи [85—93]. Титан в отличие от железа относится к группе экзотермических металлических окклюдеров. Поэтому взаимодействие водорода с металлом в этой системе усложняется образованием гидридной фазы, а также наличием аллотропического превращения в металлическом титане. Мак-Квиллан [85, 88] установил,

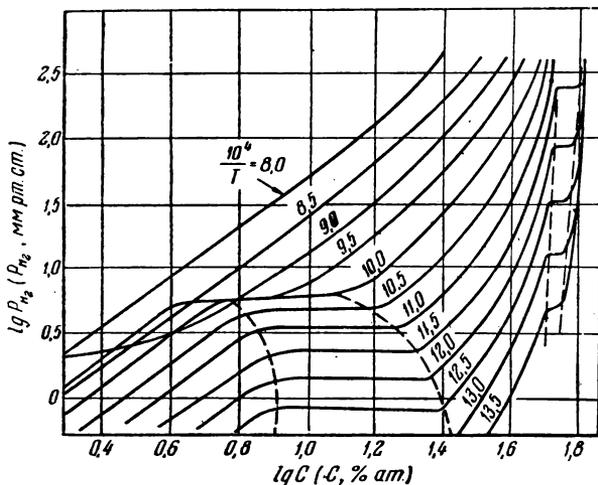


Рис. 9. Кривые зависимости концентрации от давления при постоянной температуре для системы водород — титан [85]

что при температурах выше  $500^\circ\text{C}$  в системе титан — водород существуют три фазы:  $\alpha$ -фаза (с плотноупакованной гексагональной решеткой),  $\beta$ -фаза (с о. ц. к. решеткой) и  $\gamma$ -фаза (с г. ц. к. решеткой). Первые две фазы являются низко- и высокотемпературными аллотропическими формами металлического титана, в то время как третья фаза соответствует гидриду, найденному Хэггом и Шипко [90] при температурах ниже  $500^\circ\text{C}$ . Метод Мак-Квиллана заключался в основном в измерении равновесного давления водорода в зависимости от концентрации и температуры (рис. 9). Из правила фаз следует, что в однофазных сплавах равновесное давление водорода будет изменяться

с изменением его содержания, тогда как в двухфазных областях давление будет оставаться постоянным. Горизонтальные участки кривых давление — концентрация (рис. 9) указывают на то, что при этом составе, давлении и температуре существуют двухфазные сплавы.

Гидридная фаза (названная Мак-Квилланом  $\gamma$ -фазой) существует при любом из названных составов и имеет структуру,

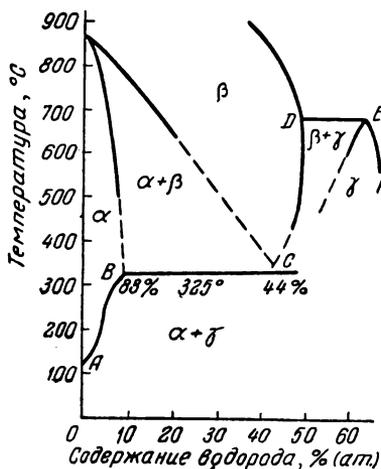


Рис. 10. Диаграмма равновесия титан—водород (при давлении водорода 760 мм рт. ст.) [85, 89]

при которой атом водорода занимает позиции внедрения в кристаллической решетке и в идеальных условиях окружен четырьмя соседними атомами титана. Эта фаза может быть отнесена к фазам внедрения и подобна промежуточным фазам в обычных сплавах. Результаты различных исследований могут быть представлены в виде диаграммы состояния для системы сплавов титан — водород. Именно таким образом Мак-Квиллан и представил свои данные [85]. Эта система была также исследована Ленингом, Крайгхедом и Джаффе [89], которые использовали более чистый титан, чем предыдущие исследователи. Их результаты представлены в виде диаграммы состояния на рис. 10.

Следует указать, что эта диаграмма состояния справедлива только для двухкомпонентной системы, состоящей из чистого (йодидного) титана и водорода при давлении водорода в одну атмосферу. Диаграмма может значительно измениться при наличии третьего элемента или при изменении давления водорода. Однако не вызывает сомнения тот факт, что водород стабилизирует  $\beta$ -фазу до весьма низких температур, при которых происходит эвтектоидное превращение с образованием двухфазных сплавов, состоящих из  $\alpha$ -титана и гидроида ( $\gamma$ -фаза). Это превращение происходит приблизительно при 325 °C и эвтектоидный состав равен приблизительно 44% (ат.) водорода. Растворимость водорода в металлическом  $\alpha$ -титане в твердом состоянии возрастает от 0,1% (ат.) при комнатной температуре до 8% (ат.) при эвтектоидной температуре; при температуре выше эвтектоидной  $\beta$ -фаза в присутствии водорода находится в стабильном состоянии. Растворимость водорода в  $\beta$ -титане при этой температуре соответствует эвтектоидному составу. Из диаграммы состояния видно, что растворимость водорода в  $\beta$ -фазе значительно выше, чем в  $\alpha$ -титане.

Эта диаграмма является хорошим примером несоответствия между пределом растворимости и общим количеством водорода, абсорбируемого образцом.

Растворимость водорода в любой аллотропической форме титана увеличивается с повышением температуры; в то время как для общего количества водорода, которое может содержаться в  $\gamma$ -фазе (вследствие того, что образование гидрида является экзотермическим процессом), наблюдается обратная зависимость.

Одно из своих исследований Мак-Квиллан [85] проводил на титане недостаточной чистоты; заслуживает внимания тот факт, что кривые давление — концентрация на рис. 9 непараллельны оси концентрации в области  $\alpha$  —  $\beta$ . Это противоречит правилу фаз для двухкомпонентных систем и можно сделать вывод, что любой сплав технического титана с водородом должен рассматриваться как многокомпонентная система.

Растворимость водорода в техническом титане отличается от его растворимости в очищенном металле. Считают, что это различие обусловливается тем, что некоторые примеси (особенно железо) стабилизируют  $\beta$ -фазу, в результате чего небольшое количество  $\beta$ -фазы сохраняется по границам зерен менее чистого металла при температурах ниже эвтектоидной.

### Водородное охрупчивание $\alpha$ -титана

#### *Титан высокой чистоты*

Растворимость водорода в  $\alpha$ -титане и, следовательно, его влияние на металл зависят от чистоты металла. Поэтому важно отличать титан высокой чистоты от технического титана и  $\alpha$ -титана, легированного различными элементами. Как указывалось, растворимость водорода в чистом  $\alpha$ -титане составляет  $\sim 8\%$  (ат.) при  $325^\circ\text{C}$  и  $0,1\%$  (ат.) при  $125^\circ\text{C}$ .

Влияние водорода на механические свойства  $\alpha$ -титана высокой чистоты показано на рис. 11. Свойства титана высокой чистоты при испытании на растяжение значительно изменяются в присутствии водорода. Если содержание водорода менее  $1\%$  (ат.), то пластичность получается высокой (удлинение равно  $\sim 70\%$ ). Увеличение концентрации водорода (до  $10\%$  ат.) приводит к резкому снижению пластичности, хотя удлинение образцов остается на уровне  $40\%$ . Дальнейшее увеличение содержания водорода (до  $25\%$  ат.) может привести к катастрофическому снижению пластичности при комнатной температуре.

Рэйлски [2] опубликовал подробный обзор по влиянию водорода на механические свойства титана и его сплавов, в котором он показал, что склонность  $\alpha$ -титана высокой чистоты охрупчиваться под влиянием водорода увеличивается при раздельном или совместном действии следующих факторов: повышении

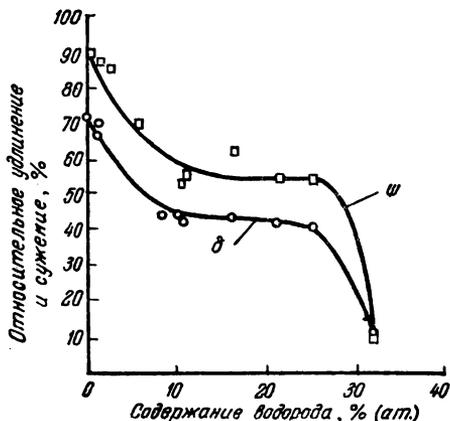


Рис. 11. Изменение пластичности титана высокой чистоты при растяжении при комнатной температуре в зависимости от содержания водорода [94]

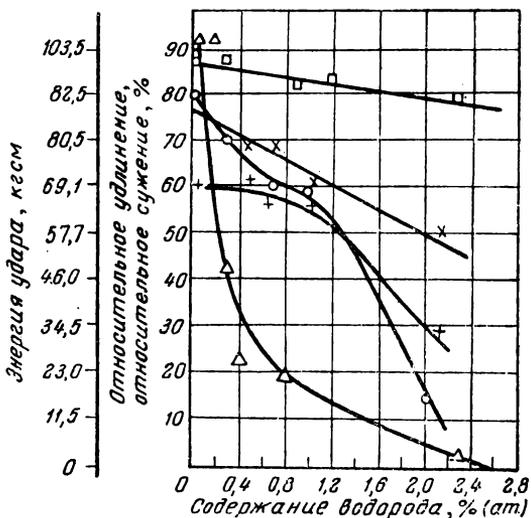


Рис. 12. Изменение механических свойств чистого титана в зависимости от содержания водорода и скорости растяжения при комнатной температуре [2]:

Δ — энергия удара образцов с надрезом, кг·см; □ — относительное сужение при малой скорости деформации, %; ○ — относительное сужение при ударном растяжении, %; × — относительное удлинение при малой скорости деформации, %; + — относительное удлинение при ударном растяжении, %

скорости деформации, уменьшении температуры испытания и при наличии поверхностного надреза на образце. Наиболее резко вредное влияние водорода проявляется при определении прочности надрезанных образцов при испытании на удар. Столь малое содержание водорода, как 0,25% (ат.), вызывает значительное снижение сопротивления удару, а при содержании водорода  $\sim 2\%$  (ат.) оно почти равно нулю (рис. 12). Следует указать, что почти нулевая энергия удара наблюдается при таком содержании водорода, которое практически не влияет на относительное удлинение при растяжении.

Металлографическое и рентгенографическое исследования показывают, что при содержании водорода более 0,1% (ат.) в  $\alpha$ -титане присутствует нерастворимая гидридная фаза [95], как и следовало ожидать, исходя из диаграммы состояния водород — титан, предложенной Леннингом. Считают, что основной причиной охрупчивания  $\alpha$ -титана в присутствии водорода является наличие пластинчатых выделений гидридной фазы. Если этот гидрид выделяется в дисперсной форме, что может быть получено в результате быстрого охлаждения из области твердого раствора, механические свойства сплавов этого типа могут быть улучшены. Однако старение при комнатной температуре приводит к коагуляции гидрида в более массивные включения, что вызывает соответствующее ухудшение свойств при испытании на удар и на растяжение.

### *Технический титан*

Растворимость водорода в  $\alpha$ -фазе технического титана ниже, чем в титане высокой чистоты [2]. При 400 °С предел растворимости колеблется от 5,4 до 6,5% (ат.), в то время как для чистого титана эта величина составляет более 8% (ат.). Определить растворимость водорода в титане при температурах ниже эвтектоидной трудно из-за остаточной  $\beta$ -фазы по границам зерен. Медленное или быстрое охлаждение из области твердого раствора не приводит к выделению гидридной фазы в сплавах, содержащих 0,26% (ат.) водорода, в то время как в титане высокой чистоты при данной концентрации водорода гидридная фаза присутствовала бы обязательно. Разница в пределах растворимости и форме существования водорода в металлах различной чистоты обуславливается присутствием в менее чистом титане элементов, стабилизирующих  $\beta$ -фазу, так как растворимость водорода в  $\beta$ -фазе гораздо больше, чем в  $\alpha$ -фазе.

Вредное действие водорода на механические свойства проявляется в техническом титане при более низких содержаниях водорода по сравнению с титаном высокой чистоты. На рис. 13 показано изменение свойств технического титана при испытании на растяжение в зависимости от концентрации водорода; при содержании водорода 12% (ат.) пластичность этого материала

снижается с 70 до 10%. В титане высокой чистоты такое снижение пластичности наблюдается при содержании водорода свыше 30% (ат.). Кроме того, снижение сопротивления удару почти до нулевого значения происходит в техническом титане при содержании водорода ~1% (ат.), что составляет приблизительно половину той величины, которая необходима для достижения аналогичного эффекта в титане высокой чистоты.

Закалка из области  $\alpha$ -фазы улучшает сопротивление удару технического титана, содержащего водород, но, как и в случае чистого металла, этот эффект является временным (рис. 14); старение при ком-

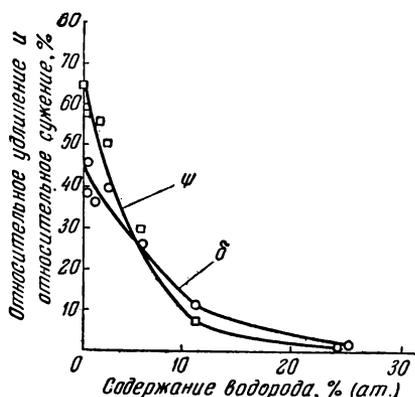


Рис. 13. Изменение пластичности технического чистого титана в зависимости от содержания водорода [89]

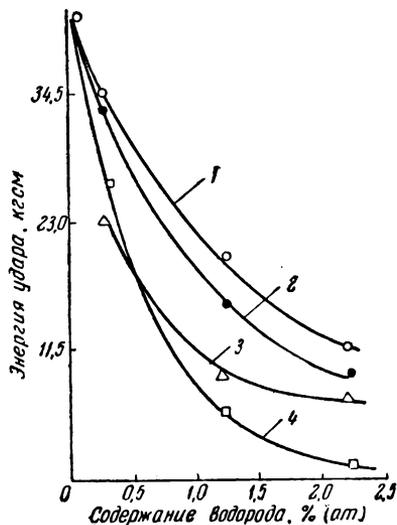


Рис. 14. Изменение энергии удара технически чистого титана в зависимости от содержания водорода после закалки на твердый раствор с последующим старением при комнатной температуре:

1 — закалка с 400 °С; 2 — старение в течение суток; 3 — старение в течение недели; 4 — медленное охлаждение с 400 °С [2]

натной температуре приводит к ухудшению свойств. Кроме того, было показано, что сплав с 0,24% (ат.) водорода обладает значительно более низким сопротивлением удару по сравнению с металлом, не содержащим водород, хотя никаких признаков гидридной фазы в его структуре обнаружено не было. Однако Рэйлски [2] указывает, что благодаря различному растворению водорода в  $\alpha$ - и  $\beta$ -фазах, почти весь водород должен находиться в растворе в остаточной  $\beta$ -фазе, чем и объясняется отсутствие видимой гидридной фазы при содержании водорода выше предела его растворимости в чистом  $\alpha$ -титане. Поэтому вполне возможно, что наличие в техническом титане частиц  $\beta$ -фазы со значительно более высоким содержанием водорода является фактором, обуславливающим его охрупчивание.

## Стабилизированные $\alpha$ -сплавы

Сплавы титана обычно классифицируются по легирующим элементам в зависимости от того, образуют ли они твердые растворы внедрения или замещения. Затем эти элементы разделяются на группы по их отношению к  $\alpha$ - или  $\beta$ -фазам. Влияние водорода было изучено на сплавах, содержащих  $\alpha$ -стабилизирующие элементы, которые образуют как твердые растворы внедрения, так и замещения [2]. Азот является типичным представителем первых, а алюминий — вторых. Изучение свойств при испытании на удар и микроструктуры стабилизированных  $\alpha$ -сплавов показывает, что склонность их к водородному охрупчиванию обуславливается выделением гидридной фазы. Низкое сопротивление удару может быть улучшено отжигом в вакууме (табл. 2).

Таблица 2

Содержание легирующих элементов % (вес.)		Содержание водорода		Механические свойства				
N <sub>2</sub>	Al	% (ат.)	% (вес.)	предел прочности кг/мм <sup>2</sup>	предел текучести кг/мм <sup>2</sup>	относительное удлинение, %	относительное сужение %	энергия удара кдж
0,06	0	0,07	0,0014	57,6	50,6	36,0	55,0	3,32*
		0,63	0,0135	54,1	44,3	30,0	57,0	0,55
		0,09	0,0017	80,2	77,3	23,0	26,0	2,21*
0,18	0	0,6	0,0123	85,8	82,3	25,0	23,0	0,41
		0,07	0,0014	65,4	54,8	26,0	47,0	5,67*
0	2,55	0,6	0,0125	67,5	57,6	23,0	34,0	0,97

Примечание. Сплавы изготовлены на титане высокой чистоты.

\* После отжига в вакууме в течение 2 час. при 775 °С.

### Выводы

Механические свойства  $\alpha$ -титана в значительной мере зависят от содержания водорода в металле. Степень охрупчивания, вызываемая данным количеством водорода, зависит в основном от чистоты металла. Ниже приводятся краткие выводы по влиянию водорода на свойства  $\alpha$ -титана.

1. Растворимость водорода в  $\alpha$ -титане высокой чистоты составляет 8% (ат.) при 325 °С и 0,1% (ат.) при 125 °С. Примеси в металле могут привести к сохранению высокотемпературной  $\beta$ -фазы по границам зерен технического титана. Это сказывается на величине предела растворимости, так как растворимость водорода в  $\beta$ -титане больше, чем в  $\alpha$ -титане. Растворимость водорода в  $\alpha$ -фазе технического титана составляет 6% (ат.) при 350 °С.

2. Водород ухудшает свойства металла, чувствительные к надрезу или скорости деформации или к обоим факторам вместе. Водород значительно снижает сопротивление удару, но его влияние уменьшается с уменьшением скорости деформации. Поэтому обычные свойства при испытании на растяжение изменяются только при относительно высоких концентрациях водорода.

3. Охрупчивание  $\alpha$ -титана высокой чистоты наблюдается в том случае, когда содержание водорода превышает предел его растворимости. В этом случае при медленном охлаждении из области  $\alpha$ -фазы из твердого раствора выделяются пластинки гидрида. Степень охрупчивания может быть уменьшена, если гидрид выделяется в мелко дисперсной форме, например, при быстром охлаждении. Однако после старения при комнатной температуре вследствие коагуляции гидридных частиц металл снова охрупчивается.

4. Характерные признаки проявления водородного охрупчивания в техническом и в чистом металле одни и те же: повышенные склонности металла к охрупчиванию с увеличением скорости деформации. Однако количество водорода, необходимое для охрупчивания технического титана, меньше, чем количество водорода, вызывающее охрупчивание чистого металла: в некоторых случаях оно может быть даже меньше предела растворимости водорода в титане. Полагают, что в данном случае эффект охрупчивания усиливается благодаря присутствию по границам зерен  $\alpha$ -фазы хрупкой  $\beta$ -фазы с относительно более высоким содержанием водорода. Присутствие такой остаточной  $\beta$ -фазы обуславливается наличием примесей (например, железа), которые способствуют стабилизации высокотемпературной фазы при более низких температурах.

### Выделение гидридной фазы в $\alpha$ -титане

Охрупчивание  $\alpha$ -титана, вызываемое водородом, связано с присутствием в металле твердых пластинок гидридной фазы [2]. Недавно Лью и Штейнберг [96] исследовали механизм выделения гидрида в  $\alpha$ -титане и попытались объяснить сильное влияние гидридных частиц на механические свойства этого металла. Они работали с крупнозернистым материалом (диаметр зерна  $\sim 1$  мм), а в случае весьма чистого титана использовали также и монокристаллы. Образцы насыщались водородом в стандартном аппарате Сиверта и изучались рентгенографически, способом получения лауэграмм обратной съемкой.

Было найдено, что в монокристаллах титана высокой чистоты гидридные пластинки имеют форму узких полосок, располагающихся в определенном геометрическом порядке по отношению друг к другу (рис. 15). Эти гидридные полоски отчетливо отличаются от двойников, которые также наблюдались в некоторых образцах. В некоторых случаях при встрече гидридных

включений (располагающихся точно под углом  $60^\circ$  друг к другу) с двойниками наблюдалось определенное и резкое изменение их расположения, в то время как в других случаях они пересекали двойники, не меняя своей ориентации. Исходя из этого, авторы пришли к выводу, что гидрид выделяется по двум плоскостям габитуса в решетке  $\alpha$ -титана. Рентгенографическим исследованием было показано, что этими плоскостями габитуса являются плоскости  $(1010)$  и  $(1011)$ .

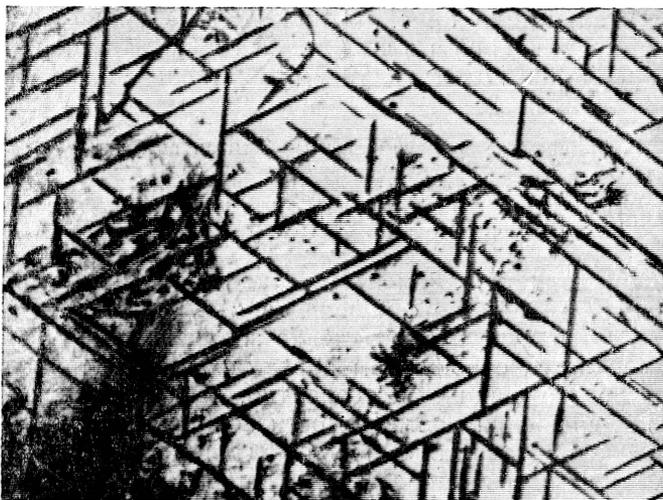


Рис. 15. Пластинки гидрида в монокристалле  $\alpha$ -титана высокой чистоты [96]

По внешнему виду гидридные выделения в крупнозернистых сплавах на основе  $\alpha$ -титана напоминают гидридную фазу, описанную выше. Четыре исследованных сплава содержали ванадий (2%), цирконий (10%), тантал (3%) и алюминий (3%); плоскостями габитуса гидридных пластинок являются плоскости  $(10\bar{1}0)$  и  $(10\bar{1}1)$ ;  $(10\bar{1}1)$  и  $(11\bar{2}2)$ ;  $(10\bar{1}\bar{1})$ ,  $(11\bar{2}1)$  и  $(11\bar{2}2)$ ;  $(10\bar{1}\bar{1})$ ,  $(11\bar{2}1)$  и  $(10\bar{1}\bar{2})$  соответственно.

Следует указать, что хотя выделение гидрида в разных сплавах происходит по различным системам плоскостей, однако плоскость  $(10\bar{1}\bar{1})$  всегда присутствует в их числе.

Авторы указывают, что плоскости  $(10\bar{1}0)$  и  $(10\bar{1}\bar{1})$  являются главными плоскостями скольжения при комнатной температуре. Предполагается, что охрупчивание связано с блокированием этих двух плоскостей скольжения гидридными пластиночками.

Следует указать, что выделение гидрида является непосредственным результатом уменьшения растворимости водорода с понижением температуры. Поэтому можно ожидать, что темпе-

ратура, при которой происходит выделение гидридной фазы, будет повышаться с увеличением содержания водорода. Отсюда следует, что с увеличением содержания водорода эффект охрупчивания будет иметь место при все более высоких температурах.

В недавно опубликованной работе Бирджера, Вильямса и Джаффе [97] было показано, что с повышением содержания алюминия в сплавах на основе  $\alpha$ -титана увеличивается растворимость водорода и повышается сопротивление сплава охрупчивающему действию водорода. Так, например, сплав титана с 7% (вес.) алюминия не охрупчивается даже при содержании водорода, превышающем в четыре раза концентрацию водорода, при которой происходит охрупчивание технического титана.

### Водородное охрупчивание $\alpha$ - $\beta$ -титановых сплавов

#### *Характерные признаки водородного охрупчивания $\alpha$ — $\beta$ -титановых сплавов*

Водород является элементом, стабилизирующим  $\beta$ -фазу, он имеет большее сродство с  $\beta$ -фазой в  $\alpha$  —  $\beta$ -сплавах. При эвтектидной температуре распределение водорода между  $\beta$ - и  $\alpha$ -фазами выражается отношением порядка 5:1 [2]. При комнатной температуре это отношение, вероятно, выше вследствие значительного уменьшения растворимости водорода в  $\alpha$ -фазе. Охрупчивание  $\alpha$  —  $\beta$ -титановых сплавов под влиянием водорода было изучено многими исследователями [94, 98—103]. Рэйлски [2] считает, что  $\alpha$  —  $\beta$ -титановые сплавы, содержащие до 4,5% (ат.) водорода (что в 5 раз превышает концентрацию, вызывающую охрупчивание), не имеют гидридной фазы. Однако недавнее автордиографическое исследование [104]  $\alpha$  —  $\beta$ -титановых сплавов, содержащих не более 2,7% (ат.) водорода, показало, что водород ликвидирует по границам между  $\alpha$  —  $\beta$ -фазами после термического старения. Так как при производстве технических  $\alpha$  —  $\beta$ -сплавов используется большое количество элементов, стабилизирующих  $\beta$ -фазу, не удивительно, что явление водородной хрупкости изучалось на весьма разнообразных по составу титановых сплавах. Однако во всех изученных сплавах явление водородной хрупкости характеризовалось одними и теми же признаками.

Вследствие более высокой растворимости водорода в  $\beta$ -фазе по сравнению с  $\alpha$ -фазой не удивительно, что явление водородного охрупчивания протекает в  $\alpha$  —  $\beta$ -сплавах иначе, чем в однофазном  $\alpha$ -титане. В этих сплавах под влиянием водорода изменяются в первую очередь обычные свойства при испытании на растяжение, а не свойства, определяемые при ударном испытании.

Типичные промышленные  $\alpha$  —  $\beta$ -сплавы содержат 8% (вес.) марганца. Водородное охрупчивание этого сплава изучалось

Крайгхедом, Леннингом и Джаффе [99, 101]. На рис. 16 показано изменение свойств этого сплава при испытании на растяжение при комнатной температуре с малой скоростью деформации в зависимости от содержания водорода. Пластичность сплава слегка возрастает при малых концентрациях водорода, а затем резко снижается с повышением содержания водорода от 0,86 до 1,28% (ат.).

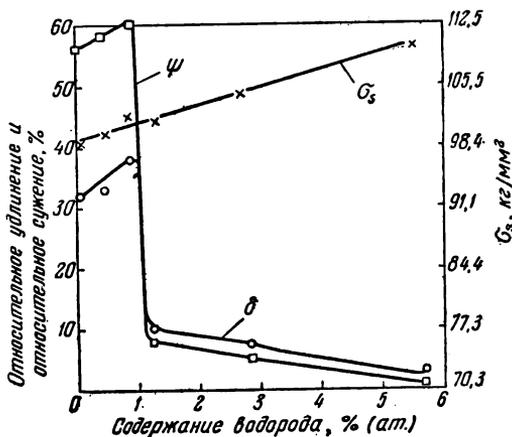


Рис. 16. Изменение механических свойств технически чистого сплава Ti—Mn в зависимости от содержания водорода [99]

Сопротивление сплава с 8% Mn удару при испытании надрезанных образцов в интервале температур от  $-196$  до  $100^{\circ}\text{C}$  (включая область перехода несодержащего водород сплава из пластичного состояния в хрупкое) не изменяется (табл. 3) с

Таблица 3

Содержание водорода		Поглощенная энергия удара, кгсм, при температуре, $^{\circ}\text{C}$			
% (ат.)	% (вес.)	$-196$	$-40$	25	100
0,07	0,0015	2,30	6,90	12,07	20,70
0,32	0,0066	1,15	6,90	13,80	18,97
0,86	0,0180	2,30	5,17	10,35	18,40
1,28	0,0270	2,87	4,60	10,35	23,00
2,8	0,0600	2,87	4,60	9,77	19,55
5,5	0,1200	2,30	4,60	8,05	23,00

повышением содержания водорода вплоть до 4,9% (ат.). Некоторое небольшое уменьшение сопротивления удару с повышением содержания водорода наблюдается для сплава титана с алюминием и марганцем при  $100^{\circ}\text{C}$  (табл. 4). Отсюда можно

сделать вывод, что водород вызывает небольшое повышение критической температуры хрупкости, определенной по изменению сопротивления удару.

Таблица 4

Содержание водорода		Поглощенная энергия удара, <i>кгсм</i> , при температуре, °С			
% (ат.)	% (вес.)	—196	—40	25	100
0,05	0,0011	3,45	11,50	18,97	39,10
0,25	0,0050	6,90	9,20	16,10	27,60
0,70	0,0150	5,75	10,35	9,20	14,95
1,0	0,022	6,90	9,20	10,35	13,80
1,1	0,024	6,90	5,75	16,10	13,80
2,2	0,050	4,60	9,20	11,50	13,80
4,4	0,100	4,60	11,50	11,50	15,52
4,9	0,110	4,60	9,20	13,80	16,10

Чувствительность сплавов этого класса к водородному охрупчиванию увеличивается с уменьшением скорости деформации, тогда как в случае  $\alpha$ -титана наблюдается противоположная тенденция. Зависимость пластичности  $\alpha$  —  $\beta$ -сплавов, содержащих водород, от скорости деформации рассматривалась в большинстве из упомянутых выше работ.

Образцы сплава Ti — 140A (который содержит следы железа, хрома, молибдена и углерода) испытывались при комнатной температуре со скоростями деформации 0,5 и 2,5 *мм/мин* [103]. Полученные данные представлены на рис. 17. Этот сплав охрупчивается при малой скорости деформации после достижения критической концентрации водорода, равной 0,1% (ат.), в то время как при большей скорости деформации пластичность сплава остается без изменения даже после того, как содержание водорода превысит это критическое значение.

Основной вывод, который может быть сделан из обобщения опубликованных по этому вопросу данных, состоит в том, что при обычных условиях испытания на растяжение пластичность образцов снижается линейно с уменьшением скорости деформации. Скорость деформации может быть уменьшена ниже скорости деформации при испытании на растяжение путем приложения постоянной нагрузки в условиях испытания на длительную прочность. Такие испытания, проведенные при комнатной температуре на сплаве Ti — 140A, показали, что в этом случае особенно резко изменяется величина относительного сужения [103]. Образец, содержащий водород, разрушался хрупко при напряжении, которое не вызывает разрушение металла, не содержащего водород.

Степень водородного охрупчивания исследованных сплавов также зависит от температуры. Барт и его сотрудники [103] показали, что в случае сплава Ti — 140A эффект охрупчивания не

наблюдается при температурах свыше 90 °С, тогда как некоторые другие исследователи указывают, что этот эффект ничтожно мал при температурах ниже —4 °С. В этом отношении водородное охрупчивание титана весьма похоже на охрупчивание стали. Оптимальным условием для процесса охрупчивания является малая скорость деформации при комнатной температуре.

Количество водорода, необходимое для получения определенной степени охрупчивания, является (подобно интенсивности охрупчивающего эффекта) функцией от скорости деформации и температуры. Как можно было ожидать, зная зависимость степени охрупчивания от температуры, количество водорода, вызывающее эффект охрупчивания, является минимальным при комнатной температуре и увеличивается с повышением или понижением температуры. При всех температурах количество водорода, необходимое для охрупчивания металла, увеличивается с увеличением скорости деформации. Для подтверждения этого положения можно привести два примера. Во-первых, при испытании сплава с 8% Мп при комнатной температуре с достаточно малой скоростью деформации эффект охрупчивания наблюдался при содержании 1% (ат.) водорода, в то время как при испытании того же сплава на растяжение с высокой скоростью деформации и на удар он охрупчивался при содержании 2,7 и 5,3% (ат.) водорода соответственно.

Во-вторых, при испытании сплава Ti—140A на растяжение при комнатной температуре с малой скоростью деформации охрупчивание происходит при 1,2% (ат.) водорода. Этот же сплав разрушается преждевременно при содержании 0,85% (ат.) водорода в условиях испытания на длительную прочность, т. е. при весьма малой скорости деформаций. На рис. 18 показано изменение пластичности (характеризуемое относительным сужением) различных  $\alpha$  —  $\beta$ -сплавов в зависимости от содержания

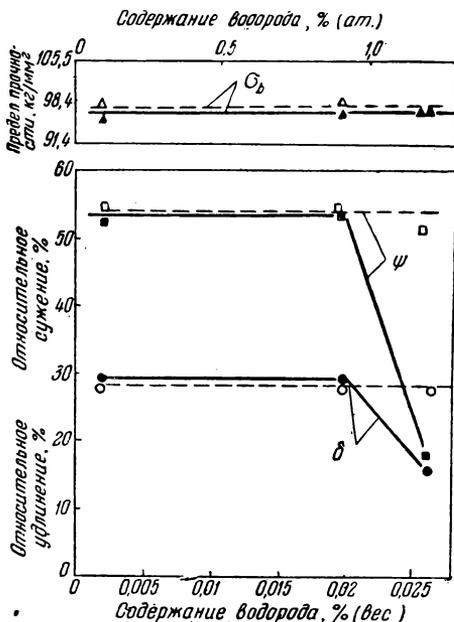


Рис. 17. Влияние водорода на механические свойства сплава Ti—140A при растяжении с разными скоростями деформации при комнатной температуре: — — скорость деформации 0,508 мм/мин; ——— скорость деформации 2,54 мм/мин. [2]

водорода. Пластичность резко снижается при достижении определенного критического содержания водорода, причем это содержание различное для разных сплавов.

Пластичность сплавов титана высокой чистоты с 3 и 6% Мп и технического титана с 8% Мп снижается примерно при со-

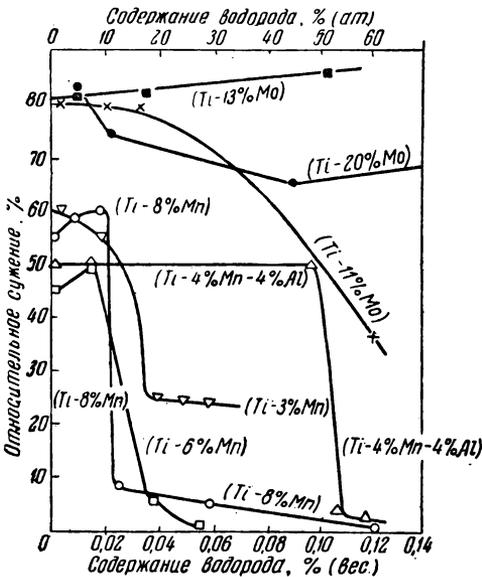


Рис. 18. Влияние содержания водорода на относительное сужение  $\alpha$ — $\beta$ -сплавов, испытанных с малой скоростью деформации при 25 °С [2, 89]

держании 1% (ат.) водорода; сплав с 4% Мп и 4% Al не охрупчивается даже при содержании водорода свыше 5% (ат.). Отсюда следует, что пределы колебания в содержании водорода в  $\alpha$ — $\beta$ -сплавах могут быть расширены при сохранении высокой пластичности за счет введения такого  $\alpha$ -стабилизирующего элемента, как алюминий. Из сравнения сплавов титана, содержащих марганец, со сплавами, в которых  $\beta$ -фаза стабилизируется молибденом, следует, что пределы колебания в содержании водорода также зависят от выбора  $\beta$ -стабилизатора. По-видимому, с этой точки зрения молибден яв-

ляется лучшим стабилизатором, чем марганец.

Ввиду столь значительного влияния водорода на пластичность этих сплавов в основном исследовалось влияние водорода именно на это свойство. Насколько известно, влияние водорода на разрушающее напряжение не исследовалось. Предел текучести и твердость по Виккерсу сплава титана с 8% Мп несколько возрастают с увеличением содержания водорода [99]. Предел прочности сплава титана с 4% Мп и 4% Al изменяется аналогичным образом. Предел прочности сплава Ti—140A не меняется с изменением содержания водорода в интервале охрупчивания [103].

#### Механизм водородного охрупчивания $\alpha$ — $\beta$ -титановых сплавов

Склонность  $\alpha$ — $\beta$ -сплавов к водородному охрупчиванию изменяется в зависимости от температуры и скорости деформации таким же образом, как и у стали. Поэтому не удивительно, что механизм водородного охрупчивания этих сплавов, предложен-

ный Барке и подтвержденный Джаффе, Леннингом и Крайгхедом, в основном подобен механизму охрупчивания стали, предложенному Морлеттом, Джонсоном и Тройяно [81].

Согласно Барке, развитие деформации в металле вызывает диффузию водорода из раствора внедрения на основе  $\beta$ -фазы к некоторым определенным участкам в образце. Этот процесс приводит к «микросегрегации» водорода в участках, где под влиянием приложенного напряжения могут зародиться микротрещины. Распространение таких трещин может затем вызвать хрупкое разрушение. Поскольку сегрегация водорода является диффузионным процессом, то для достижения критической степени ликвации, оказывающей вредное действие на металл, необходимо определенное время. Поэтому при достаточно большой скорости деформации металл пластически деформируется раньше, чем достигается критическая локальная концентрация водорода. При малой скорости деформации микросегрегация достигает критической величины раньше, чем произойдет пластическая деформация материала, в результате чего он хрупко разрушается.

Снижение температуры уменьшает скорость диффузии водорода. Соответственно, если, например, при комнатной температуре некоторая небольшая скорость деформации будет достаточно мала для того, чтобы вызвать охрупчивание металла, то при более низких температурах она может оказаться слишком большой. Поэтому склонность к охрупчиванию уменьшается с понижением температуры. Однако охрупчивание будет происходить при более низкой температуре в том случае, если содержание водорода будет повышено. В результате количество способного диффундировать водорода будет больше, так что критическая степень микросегрегации может быть достигнута даже при более низкой скорости диффузии. Точно также при повышении скорости деформации при любой заданной температуре количество водорода, вызывающее охрупчивание металла, будет увеличиваться. Это происходит потому, что время, в течение которого может происходить вызванная напряжением диффузия водорода (способствующая достижению критической степени ликвации), уменьшается.

В случае, когда испытание проводится при температурах  $\sim 100^\circ\text{C}$ , охрупчивания металла под влиянием водорода не наблюдается. Барке считает, что это происходит либо благодаря уменьшению склонности водорода к сегрегации при более высоких температурах, либо вследствие общего повышения пластичности материала при более высоких температурах.

В первом случае он считает, что в результате повышения температуры усиливаются термические колебания атомов, вследствие чего распределение водорода остается достаточно гомогенным и критическая степень сегрегации не может быть достигнута. Во втором случае он предполагает, что вследствие

увеличения пластичности материала зарождение или распространение трещин (или то и другое вместе) не может происходить даже при наличии участков, обогащенных водородом.

Барке не высказывает никакого определенного мнения о природе участков, в которых предполагаемая микросегрегация может иметь место. Однако Джаффе, Леннинг и Крайгхед в подтверждение этой гипотезы полагают, что сегрегация водорода может иметь место на поверхностях раздела  $\alpha$  —  $\beta$ -фаз. Это кажется разумным, учитывая относительно низкую растворимость водорода в  $\alpha$ -фазе по сравнению с  $\beta$ -фазой. Если (как предполагалось) при наложении напряжения происходит миграция атомов водорода из их равновесного положения в  $\beta$ -фазе, то водород будет собираться на границе между  $\alpha$ - и  $\beta$ -фазами, так как вследствие незначительной растворимости его в  $\alpha$ -фазе при комнатной температуре лишь весьма небольшое количество мигрирующего водорода сможет раствориться в ней (по другую сторону границы).

Следует указать, что хотя такая сегрегация водорода по границе раздела фаз является, по-видимому, логическим следствием механизма, разработанного Барке, металлографический анализ образцов, охрупченных под влиянием водорода, не подтвердил существования такой гидридной фазы. Однако, как указывалось в предыдущем разделе, в одной из последних работ при электронноскопическом и автордиографическом исследовании сплава сложного состава с 2,7% (ат.) водорода на границах раздела  $\alpha$  —  $\beta$ -фаз было обнаружено небольшое количество гидридной фазы [104]. Показано, что содержащая водород фаза образуется в результате термического старения. Возможно, что выделения подобного типа могут иметь место в результате деформационного старения сплавов этого типа.

#### *Сравнение водородного охрупчивания $\alpha$ — $\beta$ -титановых сплавов с водородным охрупчиванием стали*

Склонность  $\alpha$  —  $\beta$ -сплавов к водородному охрупчиванию изменяется в зависимости от температуры и скорости деформации таким же образом, как и склонность стали к охрупчиванию.

Браун и Балдуин [105] построили пространственную диаграмму изменения пластичности стали в зависимости от температуры и скорости деформации, которая характеризуется наличием двух наклонных плоскостей, пересекающихся с образованием впадины. Одна из этих плоскостей, характеризующая поведение металла при низких температурах, описывается следующими неравенствами:

$$\left(\frac{\delta \epsilon}{\delta T}\right)_{\epsilon_1} < 0 \quad \text{и} \quad \left(\frac{\delta \epsilon}{\delta \epsilon_1}\right)_T > 0, \quad (19)$$

где  $\varepsilon$  — пластичность (деформация при разрушении);  
 $\varepsilon_1$  — скорость деформации;  
 $T$  — температура.

Вторая поверхность, характеризующая поведение материала выше комнатной температуры, описывается формулами

$$\left(\frac{\delta\varepsilon}{\delta T}\right)_{\varepsilon_1} > 0 \quad \text{и} \quad \left(\frac{\delta\varepsilon}{\delta\varepsilon_1}\right)_T > 0. \quad (20)$$

Риплинг [100], исследуя влияние водорода на пластичность, показал, что эти уравнения могут быть использованы также для определения склонности сплава Ti—140A к водородному охрупчиванию. Отсюда он делает вывод, что «... механизм водородного охрупчивания  $\alpha$ — $\beta$ -титановых сплавов и стали, по-видимому, одинаков». Однако имеется некоторое различие между водородным охрупчиванием обоих материалов.

Из обзора литературы, посвященной водородному охрупчиванию стали, следует, что пластичность ее непрерывно уменьшается с повышением содержания водорода от бесконечно малых значений до некоторого определенного предела; при увеличении содержания водорода свыше этого предела пластичность остается постоянной независимо от содержания водорода. Таким образом, охрупчивание стали происходит в весьма широком диапазоне концентраций, начиная с наименьшего поддающегося определению количества водорода. Тем самым поведение стали резко отличается от поведения  $\alpha$ — $\beta$ -сплавов, пластичность которых остается почти постоянной до тех пор, пока не будет достигнуто некоторое критическое содержание водорода. Полное охрупчивание металла происходит в очень узком интервале концентраций водорода. Разница в характере охрупчивания стали и  $\alpha$ — $\beta$ -сплавов в зависимости от содержания водорода видна, если сравнить данные на рис. 7 и 12.

Полагают, что охрупчивание стали вызывается сегрегацией водорода в участках решетки с трехосным напряженным состоянием. Пустоты, которые способствуют созданию таких участков с трехосным напряженным состоянием, могут, вероятно, присутствовать и в титановых сплавах, поскольку они являются обычными несовершенствами, существующими в любой кристаллической решетке металла. Тем не менее, считают, что охрупчивание  $\alpha$ — $\beta$ -сплавов вызывается сегрегацией водорода на границах  $\alpha$ — $\beta$ -фаз [99], что подтверждается автордиографическим исследованием [104]. В обоих случаях движущими силами являются вызванная напряжением диффузия водорода (по направлению к пустотам в стали и из твердого раствора на основе  $\beta$ -фазы в  $\alpha$ — $\beta$ -сплавах), скорость которой уменьшается с понижением температуры, и термически активируемый процесс выравнивания градиента концентрации водорода, который противодействует первому процессу при повышении температуры. Риплинг [100] указывает, что уравнения, описывающие изме-

нение пластичности стали при водородном охрупчивании в зависимости от температуры и скорости деформации, могут быть использованы и для характеристики  $\alpha - \beta$ -сплавов.

Разница в поведении этих металлов, возможно, объясняется различным расположением обогащенных водородом ликвационных участков, вызывающих охрупчивание.

В стали процесс охрупчивания зависит от перераспределения водорода между решеткой и несовершенствами кристаллической структуры (или пустотами) при наложении напряжения. Равновесное распределение устанавливается независимо от общего содержания водорода, вследствие термодинамической взаимосвязи растворимости (в решетке) и давления (в этом случае в пустотах). Поэтому можно ожидать, что определяемая диффузией сегрегация водорода будет иметь место при нагружении и минимально возможном содержании водорода. Естественно, что при увеличении содержания водорода критические условия по всему образцу будут достигнуты быстрее. Поэтому вполне вероятно, что в соответствии с механизмом, предложенным Морлеттом, Джонсоном и Тройяно [81], охрупчивание стали будет происходить при наименьшем поддающемся определению содержании водорода.

В  $\alpha - \beta$ -сплавах охрупчивание вызывается сегрегацией водорода на границах  $\alpha - \beta$ -фаз [99], вероятно, вследствие блокировки дислокаций выделяющимися по границам зерен частицами второй фазы. Следовательно, для создания эффективных препятствий необходимо получить на границах определенную степень сегрегации водорода, даже если выделяющиеся частицы богатой водородом фазы настолько малы, что не могут быть обнаружены при металлографическом исследовании. Поэтому при очень низком содержании водорода охрупчивание может не наблюдаться, хотя как только сегрегация достигает критической величины, пластичность резко снижается.

Тот факт, что критическая величина содержания водорода может изменяться путем применения различных  $\alpha - \beta$ -стабилизирующих элементов (см. рис. 18), позволяет предположить, что начало охрупчивания зависит от относительной растворимости водорода в обеих фазах сплава. В частности, присутствие такого  $\alpha$ -стабилизатора, как алюминий, повышает количество абсорбированного водорода, вызывающего охрупчивание. Если охрупчивание происходит исключительно вследствие выделения водорода из  $\beta$ -фазы, то оно происходит по следующему механизму. Чем выше относительное количество  $\alpha$ -фазы в сплаве с данным содержанием водорода, тем меньшее количество водорода будет находиться в  $\beta$ -фазе. Следовательно, общее содержание водорода, вызывающее охрупчивание, увеличивается с увеличением количества  $\alpha$ -фазы. Кроме того, предположим, что первые порции водорода, выделяющиеся на границах  $\alpha - \beta$ -фаз, растворяются в  $\alpha$ -фазе. Отсюда следует, что при увеличении содержания водо-

рода в сплаве охрупчивание не будет происходить до тех пор, пока общее содержание водорода не станет настолько высоким, что выделяющийся из  $\beta$ -фазы водород сможет обеспечить осуществление двух эффектов: пересыщения смежной  $\alpha$ -фазы и создания по границам  $\alpha$ — $\beta$ -фаз достаточно для получения хрупкого разрушения количества включений (или когерентных образований) богатой водородом фазы. Следовательно, абсорбция  $\alpha$ -фазой мигрирующего водорода усиливает зависимость степени охрупчивания от концентрации (см. рис. 18).

Это в особенности справедливо для сплавов, содержащих алюминий, так как этот компонент (как было показано) увеличивает растворимость водорода в  $\alpha$ -фазе [97]. Поэтому, если водород, растворенный в  $\alpha$ -титане, не приносит вреда, то эти сплавы будут характеризоваться более высоким сопротивлением охрупчиванию, чем сплавы, не содержащие алюминия.

В заключение следует указать, что в соответствии с выше-описанным механизмом изменение пластичности любого  $\alpha$ — $\beta$ -титанового сплава в зависимости от содержания водорода может быть объяснено наличием сегрегации водорода по границам зерен, которая, как полагают, приводит к охрупчиванию. Однако, для того чтобы объяснить разницу в поведении отдельных сплавов, необходимо допустить, что водород, который находится в твердом растворе в  $\alpha$ -фазе, не вызывает охрупчивания. Это можно предсказать исходя из того факта, что пластичность  $\alpha$ -титана не меняется в присутствии водорода при малых скоростях деформации, при которых происходит охрупчивание  $\alpha$ — $\beta$ -титановых сплавов.

#### **Влияние водорода на механические свойства $\beta$ -титановых сплавов**

Относительно высокая растворимость водорода в  $\beta$ -фазе говорит о том, что заметное охрупчивание однофазных  $\beta$ -титановых сплавов будет происходить только при высоком содержании водорода. Однако Крайгхед, Леннинг и Джаффе [99] показали, что сопротивление удару и свойства при испытании на растяжение сплавов этого типа не меняются даже при весьма больших содержаниях водорода. Например, однофазный  $\beta$ -сплав с 13,1% Mo имеет пластичность порядка 90% при содержании водорода  $\sim 9\%$  (ат.).

## ВОДОРОДНАЯ ХРУПКОСТЬ $\alpha$ -ЦИРКОНИЯ

### Система цирконий — водород

Цирконий и титан подобны друг другу. Поэтому можно ожидать, что влияние водорода на цирконий подобно его влиянию на титан. Система цирконий — водород изучалась многими исследователями [105—113]. Рентгенографическое исследование, проведенное Хэггом [106], показало наличие четырех отдельных циркониево-водородных фаз в области составов от 0 до 66% (ат.) водорода. Этими фазами являются: 1)  $\alpha$ -фаза, твердый раствор водорода в цирконии, содержащий до 5% (ат.) водорода; 2)  $\gamma$ -фаза с плотноупакованной гексагональной решеткой, твердый раствор на основе  $Zr_2H$ , содержащая от 28 до 36% (ат.) водорода; 3)  $\delta$ -фаза с гранецентрированной кубической решеткой, твердый раствор на основе  $ZrH$  и содержащая от 47 до 52% (ат.) водорода; 4)  $\epsilon$ -фаза с гранецентрированной тетрагональной решеткой, твердый раствор на основе  $ZrH_2$  и содержащая от 59 до 66% (ат.) водорода.

Эти фазы разделяются соответствующими двухфазными областями. Работа Хэгга проводилась на металле, который был медленно охлажден до комнатной температуры в атмосфере водорода. Недавно эта система была исследована Гульбрансеном и Эндрю [110] рентгенографическим методом и путем измерения равновесного давления. При низких температурах существуют только две гидридные фазы, а именно найденные Хэггом фазы  $\delta$  и  $\epsilon$  [106].

С термодинамической точки зрения эта система рассматривалась многими исследователями [109, 112—114]. В их работах приводятся выводы уравнений, выражающих изменение растворимости и давления диссоциации водорода в зависимости от теплоты, энтропии и свободной энергии растворения в различных фазах. Растворимость водорода в  $\alpha$ - и  $\beta$ -цирконии изучалась Маллеттом и Альбрехтом [112] в интервале температур от 700 до 1000 °С и при давлениях в пределах  $10^{-4}$  —  $4 \cdot 10^{-3}$  мм рт. ст. Можно сделать вывод, что система цирконий — водород весьма похожа на систему титан — водород, хотя она и усложнена образованием, по крайней мере, двух различных гидридов. В большинстве случаев предел растворимости определялся в температурном интервале от 300 до 600 °С, т. е. в области, которая представляет интерес с точки зрения охрупчивающего действия водорода. Предельная растворимость водорода повышается с

повышением температуры, в то время как общее количество водорода, абсорбируемого при образовании гидроида, понижается с повышением температуры. При низких давлениях растворимость подчиняется закону Сивертса.

Экспериментально найденные различными исследователями значения предельной растворимости водорода в  $\alpha$ -цирконии несколько отличаются друг от друга. Это несоответствие также имеет место и для титана и, вероятно, обуславливается либо колебаниями в содержании примесей [108, 113, 114], либо присутствием окисной или нитридной пленки на поверхности циркония, которая препятствует абсорбции водорода [115]. При нагреве металла до достаточно высоких температур, при которых может происходить диффузия кислорода или азота внутрь металла, водород абсорбируется дополнительно, хотя и в меньшей степени, чем при полном отсутствии этих примесей. Поэтому было высказано предположение, что растворенные атомы кислорода или азота занимают октаэдрические промежутки кристаллической решетки и, таким образом, препятствуют внедрению водорода в эти или тетраэдрические промежутки. Аналогичное явление наблюдается и в присутствии растворенного углерода. Можно полагать, что степень влияния этих элементов на расширение кристаллической решетки и на абсорбцию водорода зависит от природы элемента и усиливается от кислорода к азоту и углероду, т. е. в порядке увеличения их атомного диаметра. Следовательно, их влияние на абсорбцию водорода является, по-видимому, следствием искажения кристаллической решетки циркония, происходящего в результате их растворения в октаэдрических промежутках.

Мартин, Хэлл и Рис [108] предполагают, что водород является элементом, стабилизирующим  $\beta$ -фазу в циркониевых сплавах и что (как и в случае титана) растворимость водорода в  $\beta$ -фазе выше, чем в  $\alpha$ -фазе, хотя прямых доказательств, подтверждающих это предположение, не имеется.

Предельная растворимость водорода в  $\alpha$ -цирконии, по данным разных исследователей [3 и 111], приводится в табл. 5 и 6 соответственно.

Таблица 5

По графику «lg давления — 1/T»			По закону Сивертса		
температура °C	предельная растворимость		температура °C	предельная растворимость	
	% (ат.)	% (вес.)		% (ат.)	% (вес.)
378	1,48	0,0167	450	2,86	0,0322
410	1,96	0,0220	475	3,43	0,0396
453	2,82	0,0318	500	4,32	0,0496
471	3,3	0,0372	525	5,25	0,0607
			575	6,1	0,0713

Шварц и Маллетт [3] определяли растворимость водорода в температурном интервале 400—500 °С. Однако они экстраполировали полученные ими при графическом изображении зависимости растворимости от  $1/T$  прямые линии до более низких температур. Признавая, что при такой экстраполяции получают

Таблица 6

Температура, °С	Предельная растворимость водорода	
	% (ат.)	% (вес.)
400	2,6	0,028
425	3,5	0,038
450	3,7	0,041
475	4,4	0,048
500	5,2	0,057

ся приближенные данные, они все-таки определили равновесную растворимость водорода при комнатной температуре, которая оказалась равной 0,003—0,004% (вес.). Как будет показано дальше, эта величина хорошо согласуется с качественной картиной влияния водорода на охрупчивание  $\alpha$ -циркония.

#### Характеристика водородного охрупчивания $\alpha$ -циркония

Вследствие ограниченного применения циркония и его сплавов исследования по влиянию водорода на механические свойства циркония проводились только на технически чистом цирконии и сплавах  $\alpha$ -циркония, содержащих до 5% (вес.) олова. В обоих случаях охрупчивание материалов под влиянием водорода происходит таким же образом, как и водородное охрупчивание  $\alpha$ -титана. Критическая температура хрупкости  $\alpha$ -циркония, определенная по изменению сопротивления удару,  $\sim 200$  °С. До недавнего времени считалось, что эта критическая температура является специфическим свойством металла. Однако было показано, что пластичность материала при низкой температуре может быть существенно улучшена, если материал нагреть до 315 °С или выше, а затем охладить в воде [3]. При повторном нагреве до 315 °С и медленном охлаждении до комнатной температуры сопротивление удару снижается вновь до исходного низкого значения. Это показывает, что процесс является обратимым. В этом случае в микроструктуре хрупких образцов появляются иголки второй фазы, в то время как в пластичных образцах второй фазы не наблюдается. Было показано также, что при введении в цирконий водорода количество второй фазы повышается. Отсюда можно сделать вывод, что эта вторая фаза является гидридом, подобным гидриду, образующемуся в  $\alpha$ -титане.

Хотя изучение водородного охрупчивания чистого  $\alpha$ -циркония проводилось только при комнатной температуре, однако Мьюленкамп и Шварпе [116] показали, что критическая температура сплава с 1,6% (вес.) олова, определенная при ударном испытании надрезанных образцов, непрерывно повышается с увеличением содержания водорода. Например, при содержании водорода  $\sim 0,001$ % (вес.) критическая температура хрупкости рав-

на приблизительно  $-80^{\circ}\text{C}$  и металл обладает значительной прочностью при комнатной температуре. Однако критическая температура хрупкости аналогичного сплава с 0,049% (вес.) водорода равна  $400^{\circ}\text{C}$  (рис. 19). Было показано, что эффект охрупчивания зависит от скорости деформации, так как относительное сужение у дна надреза увеличивалось с уменьшением скорости изгиба.

Как указывалось выше, эффект охрупчивания зависит от термической обработки образца; основным фактором является скорость охлаждения в интервале температур от  $315^{\circ}\text{C}$  до комнатной. Юнг и Шварц [117] металлографическим путем исследовали водородное охрупчивание образцов циркония (выплавленного в дуговой печи), которые подвергались термической обработке по трем вариантам. Вначале все образцы дегазировали при  $800^{\circ}\text{C}$ , после этого часть из них нагревали до  $550^{\circ}\text{C}$  и закачивали в воде, другие — насыщали водородом до содержания приблизительно 0,01% (вес.) водорода. Затем эти образцы либо медленно охлаждали до комнатной температуры, либо закачивали с температуры  $550^{\circ}\text{C}$ . После термической обработки все образцы испытывали на растяжение при комнатной температуре с малой ( $0,76\text{ мм/мин}$ ) или с ударной ( $5,52\text{ м/сек}$ ) скоростью деформации. По полученным результатам можно судить о влиянии скорости деформации и режиме термической обработки на охрупчивание циркония (табл. 7).

Следовательно, любая теория водородного охрупчивания должна будет объяснить следующие факты:

1. При концентрации водорода, равной или превышающей обычное его содержание в цирконии, медленное охлаждение с  $315^{\circ}\text{C}$  способствует выделению второй фазы, что сопровождается падением пластичности и сопротивления удару.

2. При закалке аналогичного материала с  $315^{\circ}\text{C}$  такого эффекта не наблюдается, если только содержание водорода не слишком высоко.

3. При снижении содержания водорода ниже 0,001% (вес.) эффект охрупчивания не наблюдается.

4. Степень охрупчивания увеличивается при ударных испытаниях и уменьшается со снижением скорости деформации.

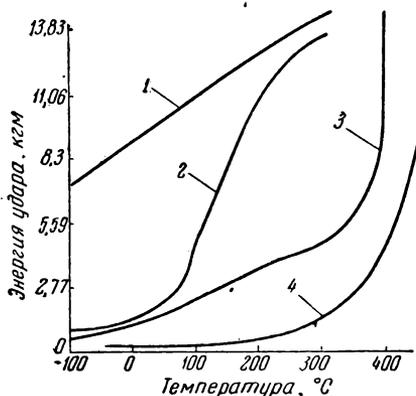


Рис. 19. Изменение критической температуры хрупкости  $\alpha$ -циркония в зависимости от содержания водорода [116]:

1 — 0,001% (вес.); 2 — 0,0045% (вес.);  
3 — 0,026% (вес.); 4 — 0,06% (вес.)

Таблица 7

Термическая обработка	Испытания с ударной скоростью деформации		Испытания с малой скоростью деформации		
	относительное удлинение, %	относительное сужение %	энергия разрушения, кдж	относительное удлинение, %	относительное сужение %
Дегазация и закалка с 550 °С . . . . .	72	40	3,38	80	57
Насыщение водородом и закалка с 550 °С . . . . .	50	30	3,46	—	—
Насыщение водородом и медленное охлаждение с 550 °С до комнатной температуры . . . . .	31	19	1,59	66	41

### Механизм водородного охрупчивания $\alpha$ -циркония

Очевидно, что охрупчивание  $\alpha$ -циркония под влиянием водорода связано с выделением при определенных условиях второй фазы (предположительно гидрида). Это явление детально изучалось Швартцем и Маллеттом [3] с учетом данных по изменению предела растворимости при помощи оптического микроскопа, рентгенографического анализа и дифракции электронов. Они показали, что образец, содержащий 0,003% (вес.) водорода, имел типичную однофазную  $\alpha$ -структуру после закалки с 790 °С. Образец из того же самого прутка, закаленный таким же образом, после повторного нагрева до 315 °С и медленного охлаждения до комнатной температуры содержал небольшое количество иглообразных частиц второй фазы, выделившейся внутри  $\alpha$ -зерен. В образце, содержащем 0,05% (вес.) водорода, выделения второй фазы наблюдались даже при быстром охлаждении с 790 °С.

Первоначальные попытки определить структуру второй фазы в охрупченном цирконии с помощью рентгенографического анализа оказались безуспешными. Более пригодным оказался метод электронной дифракции. Исследуемый материал травится таким образом, что иголки выделившейся фазы выступают над поверхностью, создавая рельеф, вследствие чего эта фаза может быть изучена методом электронной дифракции. Пучок электронов направляется под скользким углом к поверхности образца. Дифракционная картина, получающаяся от выделившейся фазы, напоминает дифракционную картину для г. ц. к. решетки с параметром 4,7 Å. Для установления кристаллической структуры этой фазы авторы исследовали также серию образцов, обработанных таким образом, что на поверхности образца создавался градиент концентрации водорода. Было показано, что упомянутая выше дифракционная картина идентична дифракционной картине, по-

лучающейся от гидридной фазы, присутствующей наряду с чистым металлом в этих образцах. Эта фаза весьма похожа на гидрид с минимальным содержанием водорода, который образуется в системе гафний — водород [118] и имеет тетрагональную решетку.

Кроме того, для установления природы выделяющейся в  $\alpha$ -цирконии фазы были исследованы два образца с совершенно различным содержанием водорода.

Металлографическим исследованием было показано, что количество выделяющейся фазы увеличивается с повышением содержания водорода. На электронограммах, полученных с обоих образцов, видны линии, соответствующие (как теперь известно) гидридной фазе, но интенсивность этих линий была очень слабой для образца с низким содержанием водорода и очень сильной для образца с высоким содержанием водорода.

Изучение растворимости водорода в цирконии [106—114] показало, что предельная растворимость водорода в  $\alpha$ -циркониевых сплавах уменьшается с 0,03% (вес.) при  $\sim 400^\circ\text{C}$  до  $\sim 0,001\%$  (вес.) при комнатной температуре. Если это так, то можно ожидать, что при медленном охлаждении технически чистого циркония (который обычно содержит от 0,003 до 0,004% (вес.) водорода) с  $315^\circ\text{C}$  будет происходить выделение водорода из твердого раствора и выпадение гидрида. Эффект закалки можно также объяснить исходя из влияния температуры на растворимость водорода. В случае технически чистого циркония весь водород будет находиться в растворе при температуре  $\sim 315^\circ\text{C}$ . Следовательно, закалка с этой температуры способствует сохранению однофазной структуры; выделение избыточного водорода происходит при старении при комнатной температуре. Однако в том случае, когда образец имеет столь высокое содержание водорода, что оно намного превышает предел растворимости при комнатной температуре, закалка не сможет предотвратить выделение гидридной фазы.

Отсюда можно сделать вывод, что вторая фаза, присутствующая в охрупченном цирконии в виде игл или пластинок, представляет собой гидрид, который, по-видимому, может находиться в равновесии с металлом при рассматриваемых содержаниях водорода и температурах. С увеличением содержания водорода температура, при которой в случае медленного охлаждения происходит выделение второй фазы, повышается. Отсюда следует, что с повышением содержания водорода эффект охрупчивания будет проявляться при все более высоких температурах.

На микрофотографиях, приведенных Шварцем и Маллеттом [3], видно, что гидрид выделяется внутри зерен  $\alpha$ -циркония в виде тонких пластинок. Хотя механизм выделения второй фазы не был изучен, однако можно ожидать, что как и в случае  $\alpha$ -титана охрупчивание является результатом выделения по определенным предпочтительным плоскостям (некоторые из которых могут быть

обычными плоскостями скольжения в кристаллической решетке циркония<sup>1)</sup> твердых гидридных пластинок.

Образование микротрещин в охрупченном, (благодаря присутствию водорода)  $\alpha$ -цирконии (рис. 20) исследовалось Юнгом и Швартцем [119] с помощью электронного микроскопа. Они установили, что в содержащем водород  $\alpha$ -цирконии после ударных испытаний (или растяжения с высокой скоростью деформации)

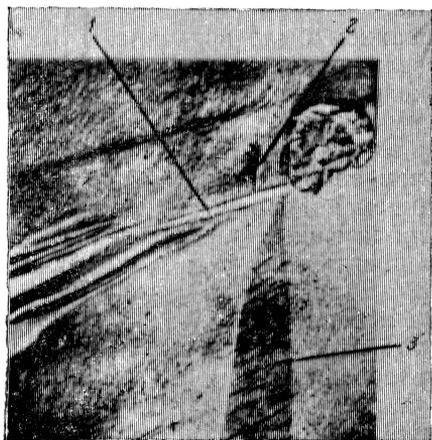


Рис. 20. Микротрещина, образующаяся в месте стыка двойника деформации с пластинкой гидрида в охрупченном водородом образце технического чистого  $\alpha$ -циркония [119]:

1 — пластинка гидрида; 2 — микротрещина (возможный источник хрупкого разрушения); 3 — двойник

имеет место интенсивное двойникование при ограниченном скольжении. Однако у образцов, подвергнутых растяжению с малой скоростью деформации, наблюдалась обратная картина. Почти во всех случаях двойники упирались в гидридные пластинки и на противоположной стороне такой гидридной пластинки (непосредственно против конца двойника) часто обнаруживались тонкие микротрещины. В некоторых случаях двойники подходили к гидридной пластинке с двух сторон и тогда в месте соединения двойника с гидридом наблюдались небольшие поры. В дегазированной цирконии даже после ударных испытаний образо-

вывалось очень мало микротрещин, в то время как число микротрещин в материале, содержащем гидриды, увеличивается с увеличением скорости деформации и количества двойников.

Совершенно очевидно, что образование микротрещин связано с разрывом полос двойникования выделившимися пластинками гидрида. Схематически это представлено на рис. 21. Часто наблюдается, что конец двойниковой полосы заостряется в месте соединения с гидридной пластинкой. Поэтому было высказано предположение, что область, где происходит разрыв двойника (область между пунктирными линиями на рис. 21), претерпевает

<sup>1</sup> В недавно опубликованной работе [143] было показано, что плоскостями габитуса для выделения гидридной фазы в  $\alpha$ -цирконии являются плоскости  $(11\bar{2}2)$ ,  $(10\bar{1}2)$  и  $(1\bar{1}21)$ . Эти плоскости также являются плоскостями габитуса для выделения гидрида и в  $\alpha$ -титане. Плоскость  $(10\bar{1}2)$  является одной из основных плоскостей двойникования. Однако основные плоскости скольжения  $(1000)$  и  $(10\bar{1}0)$  не входят в число перечисленных в этой работе плоскостей габитуса гидрида. (Примечание автора).

значительную упругую деформацию. Накопленная в этой области энергия упругой деформации может привести к образованию микротрещин или небольших пор либо путем отрыва металла от гидрида на плоскости раздела, либо путем разрушения самого гидрида. Данные Юнга и Шварца [119] позволяют предположить, что образование микротрещин происходит по первому механизму. Однако пластичность металла такова, что образующиеся микротрещины весьма малы и непрерывные трещины (приводящие к хрупкому разрушению) могут возникать только в том случае, когда материал содержит значительное количество пластинок гидрида и он деформируется с интенсивным образованием двойников. Следовательно, зависимость эффекта охрупчивания  $\alpha$ -циркония от скорости деформации обуславливается образованием микротрещин у выделившихся гидридных пластинок, располагающихся внутри зерен  $\alpha$ -циркония при условии высокой скорости деформации.

Следует указать, что водородное охрупчивание  $\alpha$ -циркония изучено значительно менее полно, чем водородное охрупчивание  $\alpha$ -титана.

Исследование водородного охрупчивания титана проводилось на весьма различных по составу материалах, включая высокочистый (иодидный) титан, технически чистый титан и твердые растворы на основе  $\alpha$ -титана. Исследование водородного охрупчивания циркония в большинстве случаев проводилось на твердых растворах  $\alpha$ -циркония с небольшими добавками олова.

Показано, что охрупчивание как  $\alpha$ -титана, так и  $\alpha$ -циркония происходит благодаря выделению стабильного гидрида, когда содержание водорода превышает равновесный предел растворимости при соответствующей температуре. В  $\alpha$ -титане этот гидрид выделяется по определенным кристаллографическим плоскостям, среди которых одна — основная плоскость скольжения. В случае  $\alpha$ -циркония гидрид выделяется внутри отдельных зерен; плоскости, по которым происходит выделение гидрида, не установлены.

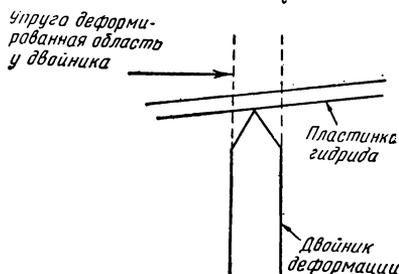


Рис. 21. Схема источника возникновения хрупкой микротрещины в насыщенном водородом цирконии [119]

## ВОДОРОДНОЕ ОХРУПЧИВАНИЕ $\alpha$ -УРАНА

### Система водород — уран

Уран подобно титану и цирконию относится к группе экзотермических окклюдеров. Растворение водорода в металлическом уране происходит с поглощением тепла, в то время как образование гидрида является типичной химической реакцией, происходящей на поверхности раздела металл — гидрид с выделением тепла. Гидрид урана является чрезвычайно пирофорным соединением, разложение которого используется для получения мелкодисперсного порошка урана высокой чистоты, применяемого для исследовательских целей [120, 121].

Гидридная фаза имеет переменный состав и существует в интервале концентраций, верхний предел которого соответствует  $UH_3$ . При рассмотрении твердого раствора урана в  $UH_3$  следует иметь в виду, что последний определяется не стехиометрическим составом, а содержит менее 75% водорода. Гидрид урана имеет необычную для псевдометаллических гидридов, образующих экзотермическими окклюдерами, структуру. Она определяется не обычными интерметаллическими связями, а рядом «промежуточных связей», при которых атомы водорода располагаются между атомами урана [122]. Элементарная ячейка представляет собой куб с параметром, равным примерно 6,63 Å и содержит восемь атомов урана. В этом соединении имеется два типа урановых атомов: атомы «а» и атомы «с». Каждый атом «а» связан с 12 атомами «с» с помощью водородных «промежуточных связей»; расстояние  $U - H - U$  равно примерно 3,70 Å. Каждый атом «с» связан с четырьмя атомами «а» подобной же связью, а, кроме того, непосредственно с двумя другими атомами «с»; расстояние  $U - U$  равно 3,31 Å [122].

Термодинамика образования и диссоциации этого гидрида изучалась различными исследователями [123—127]. Мальфорд, Элингер и Закарэйзен [127] указывают, что имеются две аллотропические формы гидрида. Обычно считают, что высокотемпературная аллотропическая форма гидрида находится в равновесии с ураном при нормальных условиях.

Растворимость водорода в уране была изучена Мэттрау [128] и Дэвисом [129], Шульманом, Эндерсоном и Блэкью [130]. Результаты были сопоставлены в обзоре, посвященном системе уран — водород, опубликованном Маллеттом и Труциаком [131].

Маллетт и Труциак [131] изучали также сорбцию водорода урановым порошком в области температур от 250 до 500 °С при давлении, повышающемся от  $22 \cdot 10^{-3}$  до  $324 \cdot 10^{-3}$  мм рт. ст. Было показано, что количество абсорбируемого водорода зависит от площади поверхности урана, находящейся в контакте с водородом. Этот вывод находится в соответствии с данными, полученными Шульманом, Эндерсеном и Блэкью [130].

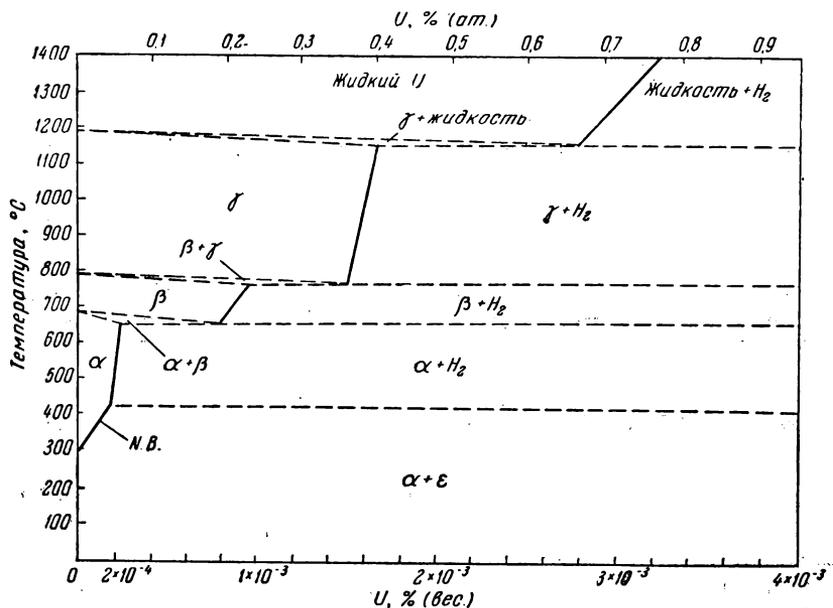


Рис. 22. Система уран — водород при давлении в 1 атм:  
N.B — при давлении диссоциации менее 1 атм  
и температуре ниже 450; [131]

Можно предположить, что в случае сорбции водорода урановым порошком значительную роль играет поверхностный эффект (возможно, химическая сорбция). Следовательно, путем измерения давления водорода до и после достижения равновесия между урановым образцом и водородом нельзя получить прямых данных о пределе растворимости.

Имеются три аллотропические модификации чистого урана —  $\alpha$ ,  $\beta$  и  $\gamma$ ; превращение  $\alpha$  —  $\beta$  происходит при  $\sim 660$  °С, а  $\beta$  —  $\gamma$  при  $\sim 770$  °С. Эти температуры были использованы Маллеттом и Труциаком при построении фазовой диаграммы системы уран — водород (рис. 22). Гидридная фаза, имеющая переменный состав в области  $UH_3$ , обозначается в этой диаграмме символом  $\epsilon$  и представляет собой [127] высокотемпературную модификацию  $UH_3$  ( $\beta$  —  $UH_3$ ). Ничего не известно о низкотемпературной модификации  $UH_3$ , которая должна была бы обозначаться  $\delta$ -фазой в системе уран — водород.

В табл. 8 приводятся рассчитанные Маллеттом и Трущиаком значения предела растворимости водорода в уране в интервале температур от 100 до 1400 °С при давлении водорода в 1 атм.

Таблица 8

Температура °С	Растворимость		Температура °С	Растворимость	
	% (вес.)	% (ат.)		% (вес.)	% (ат.)
α-фаза			γ-фаза		
100*	$0,6 \times 10^{-7}$	$\sim 1,4 \times 10^{-5}$			
200*	$0,2 \times 10^{-5}$	$5 \times 10^{-4}$	769	$14,7 \times 10^{-4}$	$\sim 0,340$
300*	$0,2 \times 10^{-4}$	$5 \times 10^{-3}$	800	$15 \times 10^{-4}$	$\sim 0,346$
400*	$0,11 \times 10^{-3}$	0,026	900	$15,6 \times 10^{-4}$	$\sim 0,360$
500	$0,18 \times 10^{-3}$	0,043	1000	$16,2 \times 10^{-4}$	$\sim 0,374$
600	$0,2 \times 10^{-3}$	0,047	1100	$16,7 \times 10^{-4}$	$\sim 0,385$
662	$0,22 \times 10^{-3}$	0,052	1129	$16,9 \times 10^{-4}$	$\sim 0,390$
β-фаза			Жидкая фаза		
662	$0,78 \times 10^{-3}$	$\sim 0,186$	1129	$28,1 \times 10^{-4}$	$\sim 0,650$
700	$0,85 \times 10^{-3}$	0,205	1200	$29,3 \times 10^{-4}$	$\sim 0,677$
769	$0,97 \times 10^{-3}$	0,231	1300	$31,1 \times 10^{-4}$	$\sim 0,709$
			1400	$32,7 \times 10^{-4}$	$\sim 0,755$

\* Определено при давлении, равном давлению диссоциации  $UH_3$ , которое меньше 1 атм.

Из зависимости между давлением диссоциации гидрида и температуры следует, что при температуре ниже 400 °С [131] давление диссоциации меньше 1 атм. Следовательно, пределы растворимости в этой области температур, приведенные в табл. 8 и использованные при построении фазовой диаграммы (см. рис. 22), характеризуют растворимость водорода при давлении диссоциации гидрида и соответствующей температуре. Результаты различных исследований подтверждают, что растворимость водорода подчиняется закону Сивертса (это указывает на то, что водород растворяется в атомарном состоянии). Из изменения предельной растворимости водорода в зависимости от температуры (сплошная линия фазовой диаграммы на рис. 22) следует, что растворение водорода происходит с поглощением тепла.

Необходимо помнить, что фазовая диаграмма представляет собой определенную сумму имеющихся на сегодняшний день данных, но она не является достаточно полной. Например, необходимо определить форму двухфазных областей сосуществования двух твердых растворов и протяженность области стабильной

$\delta$ -фазы. До сих пор неизвестно, стабилизирует ли водород  $\beta$ -фазу в уране, как это имеет место в титане и (вероятно) в цирконии. Однако эта диаграмма полезна тем, что она суммирует имеющиеся современные данные.

### Влияние чистоты металла на растворимость водорода в $\alpha$ -уране

Дэвис [129] изучал растворимость и диффузию водорода в уране, а также его влияние на механические свойства. Растворимость определялась при различных давлениях в пределах от 60 до 760 мм рт. ст. и в температурном интервале 400—800 °С. Изменение предела растворимости в зависимости от изменения

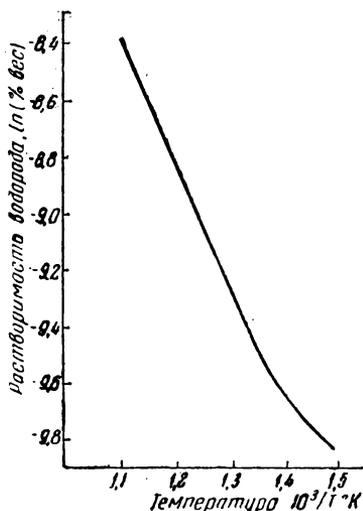


Рис. 23. Изменение растворимости водорода в  $\alpha$ -уране в зависимости от температуры при давлении 1 атм [129]

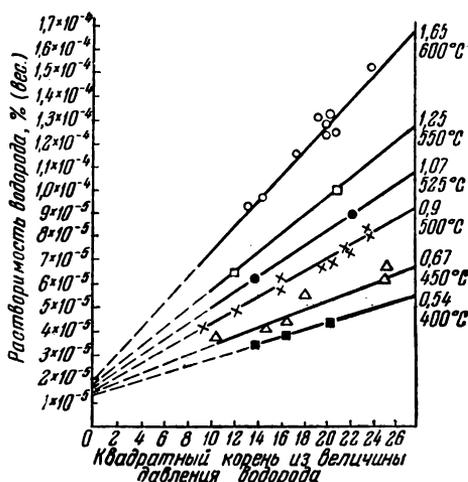


Рис. 24. Изменение растворимости водорода в  $\alpha$ -уране в зависимости от давления при температурах от 400 до 600° [129]

температуры показано на рис. 23. Эти данные имеют тот же порядок, что и величины, рассчитанные Маллеттом и Труциакком [131]. Дэвис [129] установил, что хотя растворимость водорода в  $\beta$ - и  $\gamma$ -фазах технического чистого урана следует закону Сивертса, но для случая  $\alpha$ -урана это, по-видимому, не так. Если предельную растворимость водорода для каждой изученной температуры представить как функцию от квадратного корня из величины его давления, то получится семейство прямых, которые при экстраполяции до нулевого давления пересекают ось ординат выше нулевого значения растворимости (рис. 24), вместо того чтобы проходить через начало координат в соответствии с законом Сивертса. Чтобы устранить возможность объяснения необычного

поведения  $\alpha$ -урана экспериментальной ошибкой, растворимость водорода при 600 °С определялась при низких давлениях двумя методами. По первому методу образцы дегазированного урана находились в равновесии с определенным объемом водорода и растворимость рассчитывалась из объема оставшегося водорода. По второму методу образцы урана насыщались водородом при заданных температуре и давлении, закаливались в струе гелия и затем подвергались анализу.

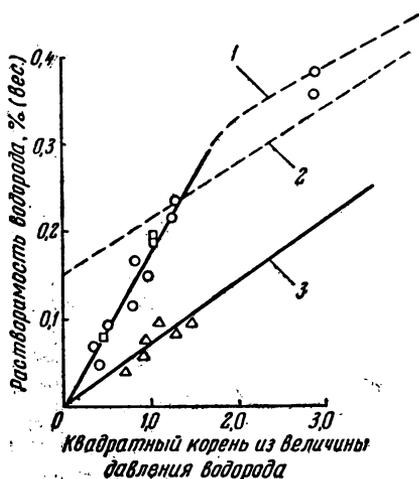


Рис. 25. Растворимость водорода в технически чистом и сверхчистом  $\alpha$ -уране при низких давлениях и температуре 600 °С [129]:

1 — технически чистый  $\alpha$ -уран; 2 — область экстраполяции кривой для технического чистого металла, полученной при высоких давлениях; 3 —  $\alpha$ -уран высокой чистоты

случае чистого урана прямая, характеризующая изменение растворимости в зависимости от корня квадратного из величины давлений, проходит через начало координат и имеет такой же наклон как и прямая, характеризующая растворимость водорода в технически чистом металле при давлении в 2 мм рт. ст. (рис. 25).

Дэвис предположил, что примеси, присутствующие в металле обычного качества, являются причиной ненормально высокой абсорбции водорода при малых давлениях водорода порядка нескольких мм рт. ст. После насыщения примесей водородом прямая растворимости подчиняется закону Сиверта и имеет наклон, аналогичный наклону прямой для чистого урана. Это указывает на то, что примеси, вызывающие это явление, присутствуют в виде отдельных фаз (возможно, в виде скоплений атомов по границам зерен благодаря ликвации), а не в твердом растворе в

Таблица 9

Материал	Химический состав, % (вес.)									
	Al	B	Be	C	Ca	Co	Cr	Cu		
Технически чистый уран . . .	0,002	$0,5 \times 10^{-4}$	$<0,1 \times 10^{-4}$	0,045	$<0,001$	$0,5 \times 10^{-3}$	$0,7 \times 10^{-3}$	$0,15 \times 10^{-2}$		
Сверхчистый уран . . . . .	$0,5 \times 10^{-3}$	$0,2 \times 10^{-4}$	$<0,2 \times 10^{-4}$	$0,65 \times 10^{-2}$	$<0,001$	$<0,001$	$0,16 \times 10^{-2}$	0,002		

Продолжение табл. 9

Материал	Химический состав, % (вес.)									
	Fe	Li	Mg	Mn	Na	Ni	Si	V		
Технически чистый уран . . .	$<0,01$	$0,1 \times 10^{-4}$	0	$0,3 \times 10^{-3}$	$<0,1 \times 10^{-3}$	$0,25 \times 10^{-2}$	0,005	0,001		
Сверхчистый уран . . . . .	$0,8 \times 10^{-3}$	$0,2 \times 10^{-4}$	$0,12 \times 10^{-3}$	$0,8 \times 10^{-3}$	$<0,1 \times 10^{-3}$	0,002	$0,25 \times 10^{-2}$	$0,8 \times 10^{-3}$		

уране. В табл. 9 приведен состав двух различных сортов металла. Основными примесями, присутствующими в технически чистом металле, являются железо и углерод, содержание которых снижается в чистом металле с 0,01 до 0,0008% (вес.) и от 0,045 до 0,0065% (вес.) соответственно.

#### Характеристика водородного охрупчивания $\alpha$ -урана

В недавно опубликованной в США работе было показано, что механические свойства  $\alpha$ -урана ухудшаются в присутствии водорода. Мэрч, Мьюленкамп и Мэннинг [4] показали, что уран при обычных условиях испытания на растяжение переходит из пластичного состояния в хрупкое при комнатной температуре. Увеличение содержания водорода с 0,00008 до 0,00047% (вес.) повышает порог хладноломкости и, следовательно, вызывает резкое понижение пластичности при комнатной температуре (табл. 10).

Таблица 10

Содержание водорода, % (вес.)					
0,00008			0,00047		
температура °С	относительное удлинение %	относительное сужение %	температура °С	относительное удлинение %	относительное сужение %
-56	10,5	9,2	24	13,5	12,9
10	12,5	11,2	66	28,5	30,5
24	32,5	28,0	100	30,0	41,0
100	39,0	51,0	149	35,5	45,0

К сожалению, не было исследовано влияние водорода при промежуточных (между указанными выше) концентрациях, а также влияние скорости деформации на это явление.

Дэвис [129] в развитие работы по определению растворимости водорода при низких давлениях изучил влияние температур в интервале от  $-50$  до  $100$  °С на эффект охрупчивания при различных содержаниях водорода до 0,0005% (вес.). С этой целью образцы для растяжения отжигались при 600 или 700 °С в атмосфере водорода при различном его давлении и затем испытывались на растяжение со скоростью деформации 2,5% в минуту.

Насыщение водородом не влияет на форму кривой напряжения — деформация вплоть до разрушения образца. В основном влияние водорода сказывалось в уменьшении удлинения при разрушении. Наибольшее снижение пластичности наблюдалось после отжига в водороде при давлениях ниже 4 мм рт. ст. Изменение пластичности в зависимости от содержания водорода показано на рис. 26. Переход из относительно пластичного к хрупкому состоянию происходит при концентрации водорода порядка 0,00003% (вес.).

Дэвис объяснил полученные им результаты повышением критической температуры хрупкости под влиянием водорода. Критическая температура хрупкости отожженного не содержащего водород  $\alpha$ -урана равна  $\sim -10^\circ\text{C}$ , а отожженного  $\beta$ -урана  $\sim +15^\circ\text{C}$ . В обоих случаях водород повышает критическую температуру хрупкости примерно до  $45^\circ\text{C}$ .

Дэвис обнаружил, что «исходный» металл имеет примерно такую же пластичность, как и насыщенные водородом образцы. Этого и следовало ожидать, поскольку он установил, что эти образцы содержали  $\sim 0,0002\%$  (вес.) водорода, что значительно превышает ту концентрацию, которая необходима для охрупчивания. Однако количество водорода, вызывающее охрупчивание, не одинаково для всех сплавов. Так, по результатам работы Мэрча [4] пластичные образцы содержали  $0,00008\%$  (вес.) водорода, что значительно выше той концентрации, которая вызывала охрупчивание образцов в работе Дэвиса [129]. Можно предположить, что количество водорода, необходимое для охрупчивания, меняется в зависимости от таких факторов, как технология изготовления и чистота материала.

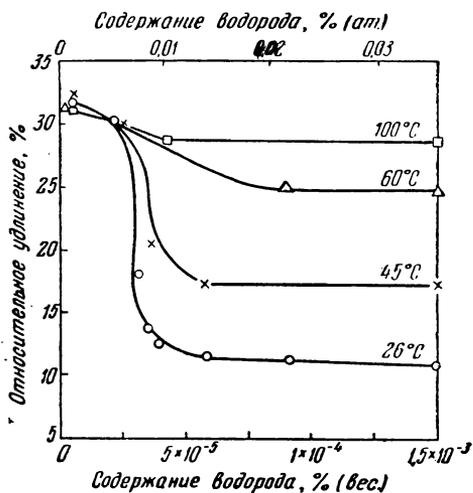


Рис. 26. Влияние водорода на удлинение при растяжении  $\alpha$ -урана при скорости деформации  $2,5\%$ /мин [129]:  
1 —  $100^\circ\text{C}$ ; 2 —  $60^\circ\text{C}$ ; 3 —  $45^\circ\text{C}$ ; 4 —  $26^\circ\text{C}$

#### Механизм водородного охрупчивания $\alpha$ -урана

При обсуждении механизма охрупчивания  $\alpha$ -урана необходимо иметь в виду, что охрупчивание наблюдается при очень низких содержаниях водорода и что дальнейшее увеличение количества водорода уже не вызывает снижения пластичности [129]. Кроме того, для материалов данного состава концентрация водорода, вызывающая охрупчивание, не меняется с повышением температуры, хотя степень охрупчивания уменьшается.

Было высказано предположение [4], что охрупчивание урана происходит (также, как и в случае  $\alpha$ -титана и  $\beta$ -циркония) благодаря выделению твердых частиц гидрида. Однако Дэвис [129] при металлографическом исследовании охрупченных образцов не нашел никаких признаков второй фазы. Поэтому он предположил, что охрупчивание  $\alpha$ -урана происходит

каким-либо другим способом. В этой связи необходимо обратить особое внимание на изменение растворимости водорода с изменением его давления и чистоты материала (см. рис. 25), поскольку эффект охрупчивания наблюдается при том же содержании водорода, при котором происходит изменение наклона кривой растворимости в зависимости от давления для технически чистого металла.

Крутой подъем начального участка кривой свидетельствует о том, что водород предпочтительно абсорбируется примесями, которые присутствуют в металле в сегрегированном состоянии (вероятно, по границам зерен). Более пологая кривая для чистого металла и для технически чистого металла при содержании водорода свыше 0,00003% (вес.) характеризует истинную зависимость растворимости водорода в  $\alpha$ -урани от величины его давления. В этом случае представляются возможными следующие два различных механизма охрупчивания:

1. При растворении водорода в примесях механические свойства металла остаются без изменения. Однако, как только водород начинает растворяться в уране, появляется эффект охрупчивания. В этом случае можно ожидать, что охрупчивание происходит вследствие вызванной напряжением локальной сегрегации водорода в промежуточных кристаллической решетки подобно тому, как это предполагалось при рассмотрении водородного охрупчивания стали.

2. Эффект охрупчивания может быть связан с образованием гидридов с примесями, располагающимися по границам зерен, при содержании водорода выше критического значения. В этом случае можно ожидать, что критическое содержание водорода будет мало (поскольку количество гидридов, образуемых имеющимися примесями, также мало) и что с увеличением содержания водорода свыше критического не должно наблюдаться дальнейшего охрупчивания.

Оба эти положения подтверждаются в работе Дэвиса [129]. Предполагаемое влияние примесей на явление охрупчивания в известной степени подтверждается тем фактом, что критическая концентрация водорода, вызывающая охрупчивание, оказалась различной: Мэрч [4] получил для образцов, содержащих 0,00008% (вес.) водорода, нормальную пластичность при комнатной температуре, в то время как Дэвис [129] обнаружил, что охрупчивание имеет место при значительно более низкой концентрации водорода. Степень водородного охрупчивания  $\alpha$ -титана также изменяется с изменением содержания примесей, хотя это и не обусловлено образованием гидридов с примесями.

Имеются факты, которые позволяют предполагать, что эффект охрупчивания не связан с диффузией водорода в решетке урана. Во-первых, критическая концентрация водорода не изменяется существенным образом с изменением температуры.

Это показывает, что охрупчивание не связано с диффузией водорода или выпадением гидрида урана. Во-вторых, влияние водорода заключается скорее в повышении критической температуры хрупкости, чем в создании чередования вязкого — хрупкого — вязкого разрушения, как это происходит со сталью. Подтверждается, таким образом, что механизм охрупчивания урана отличается от механизма охрупчивания стали. Наблюдающаяся аналогия между изменением критической (охрупчивающей) концентрации водорода и влиянием примесей на кривую растворимости водорода в зависимости от его давления показывает, что эти два явления взаимосвязаны. Предпочтительная растворимость водорода в некоторых примесях (которые еще пока не определены), расположенных по границам зерен металла, приводит к логическому заключению о том, что охрупчивание вызывается увеличением влияния границ зерен как «дислокационных барьеров». Это может происходить в том случае, если создаваемый заторможенными (у примесей) дислокациями эффект концентрации напряжений будет увеличиваться по сравнению с тем, что происходит в образце, не содержащем водород; вследствие этого хрупкое разрушение будет происходить раньше, чем расположенные по соседству дислокационные источники начнут действовать, обуславливая пластическое поведение материала. Следовательно, влияние скоплений содержащей водород фазы по границам зерен будет проявляться в повышении критической температуры хрупкости металла (по сравнению с порогом хладноломкости металла, не содержащего водород) и в создании межзеренного хрупкого разрушения [4, 129]. Влияние температуры на водородное охрупчивание может быть объяснено, если предположить, что соответствующие примеси растворяются в металле с повышением температуры. Однако в этом случае остается непонятным, почему охрупчивание происходит при той же концентрации водорода.

На основании вышеизложенного можно сделать вывод, что хотя механические свойства  $\alpha$ -урана и зависят от присутствия водорода, особенно в области малых концентраций, однако, точный механизм охрупчивания пока еще не установлен. Вероятнее всего потеря пластичности происходит в результате образования богатой водородом фазы, связанной каким-то образом с примесями, располагающимися по границам зерен урана.

---

## ВОДОРОДНОЕ ОХРУПЧИВАНИЕ МЕТАЛЛОВ С ОБЪЕМНОЦЕНТРИРОВАННОЙ КУБИЧЕСКОЙ РЕШЕТКОЙ

Запросы современной промышленности (например, авиации и ядерной энергетики) приводят к необходимости изучения многих металлов, которые до сих пор не рассматривались как технически полезные материалы. Не удивительно поэтому, что мало известно относительно взаимодействия водорода с такими металлами, как ванадий, ниобий и тантал. Однако эти металлы наряду с такими металлами (имеющими о.ц.к. решетку), как молибден и вольфрам, склонны к водородному охрупчиванию при испытании их с малыми скоростями деформации при комнатных температурах. Опубликованные по этому вопросу данные [5, 32, 133] позволили Болдуину [132] сделать вывод: «Представляется возможным, что водородное охрупчивание металлов с о.ц.к. решеткой (в том числе и молибдена) носит общий характер».

### Системы состояния водород — металл для металлов с объемноцентрированной кубической решеткой

#### *Группа VA (ванадий, ниобий, тантал)*

Опубликованные данные по системам состояния водорода с ванадием, ниобием и танталом, весьма ограничены. Однако Дашмэн [16] относит эти металлы наряду с титаном и цирконием к группе экзотермических окклюдеров.

Исходя из неопубликованных данных о структуре гидрида ванадия (который имеет формулу  $VH_{0,92}$ ), можно предположить (хотя это еще и не доказано), что атомы водорода располагаются параллельно плоскостям (100) с атомами ванадия [5]. О растворимости водорода в твердом ванадии известно немного. Однако Сивертс [134, 135] показал, что процесс сорбции водорода, приводящий к образованию этого гидрида, подчиняется обычному закону  $\sqrt{p}$  (квадратный корень из величины давления). Это свидетельствует о том, что водород растворяется в атомарном состоянии.

Сивертс и Бергнер [136] установили, что при нагреве танталовой проволоки в вакууме до 1200 °С при температурах выше 500 °С начинается процесс абсорбции водорода, но протекает он очень медленно. Однако, если проволока насыщена

водородом при более высоких температурах, то при более низких температурах абсорбция происходит значительно быстрее [16]. Как и в случае ванадия, сорбция водорода танталом подчиняется закону  $\sqrt{p}$ . Имеются три известных фазы в системе тантал — водород. Согласно Дашмэну, твердый раствор водорода в тантале ( $\alpha$ -фаза) с о. ц. к. решеткой занимает область содержания водорода до 12% (ат.); в области содержания водорода между 31 и 35% (ат.) образуется  $\beta$ -фаза с плотноупакованной гексагональной решеткой и в области содержания водорода между 48 и 52% (ат.) образуется  $\gamma$ -фаза, имеющая слегка искаженную о. ц. к. решетку.

Относительно системы водород — ниобий известно немного. Изотермы для 300 и 400 °С не подчиняются закону  $\sqrt{p}$ . Этот закон применим (хотя и приближенно) к изотермам для 500 °С и выше [16, 37].

Как и в случае тантала, сорбция водорода происходит очень быстро, если металл предварительно нагреть в вакууме до 1100 °С и охладить. Согласно Дашмэну [16], максимальное количество абсорбированного водорода (соответствующее максимальной растворимости в гидриде) равно  $\sim 47\%$  (ат.), что является наименьшей величиной из всех полученных ранее значений для любого из экзотермических окклюдеров.

### Группа VIA (хром, молибден и вольфрам)

Хром, молибден и вольфрам являются эндотермическими окклюдерами, следовательно, растворимость водорода в них невелика и они не образуют гидридов. Пределы растворимости водорода в хrome и молибдене по Дашмэну [16] приведены в табл. 11.

Таблица 11

Температура, °С	Растворимость водорода в хrome (приблизительно)			Растворимость водорода в молибдене (приблизительно)		
	см <sup>3</sup> /100 г	% (вес.)	% (ат.)	см <sup>3</sup> /100 г	% (вес.)	% (ат.)
400	—	—	—	0,165	$0,15 \times 10^{-4}$	$0,6 \times 10^{-3}$
500	—	—	—	0,175	$0,15 \times 10^{-4}$	$0,7 \times 10^{-3}$
600	0,5	$0,45 \times 10^{-4}$	$1,1 \times 10^{-3}$	0,185	$0,17 \times 10^{-4}$	$0,7 \times 10^{-3}$
700	—	—	—	0,21	$0,19 \times 10^{-4}$	$0,8 \times 10^{-3}$
800	1,0	$0,9 \times 10^{-4}$	$2,2 \times 10^{-3}$	0,25	$0,23 \times 10^{-4}$	$0,9 \times 10^{-3}$
900	2,0	$1,8 \times 10^{-4}$	$4,3 \times 10^{-3}$	0,29	$0,26 \times 10^{-4}$	$1,1 \times 10^{-3}$
1000	3,0	$2,7 \times 10^{-4}$	$6,5 \times 10^{-3}$	0,50	$0,45 \times 10^{-4}$	$1,9 \times 10^{-3}$
1100	4,0	$3,8 \times 10^{-4}$	$9,1 \times 10^{-3}$	0,62	$0,56 \times 10^{-4}$	$2,3 \times 10^{-3}$

Эти величины получены путем пересчета первоначальных единиц ( $см^3/100 г$ ) в весовые и атомные проценты. Оригинальные работы были выполнены Мартином [138] для хрома, Сивертсом и Бранингом [139] для молибдена.

Хотя вольфрам отнесен к группе эндотермических окклюдеров, однако природа поверхностной химической сорбции водорода этим металлом такова, что никаких данных по растворимости водорода в металле не приводится. Можно ожидать, что растворимость водорода в вольфраме будет ниже, чем в молибдене.

#### Характеристика водородного охрупчивания металлов с объемноцентрированной кубической решеткой

Фольга и проволока из содержащего водород ванадия характеризуются в наклепанном или рекристаллизованном состоянии чередованием пластичного — хрупкого — пластичного разрушения с изменением температуры [5]. Образцы или отжигались в вакууме или подвергались термической обработке до тех пор, пока содержание водорода не становилось равным  $\sim 2\%$  (ат.), после чего они испытывались с малой скоростью деформации при  $-196$ ,  $24$  и  $160^\circ C$ . Данные по относительному сужению для проволоки с исходным диаметром  $0,9$  мм приведены в табл. 12. Содержащая водород проволока пластична при  $160^\circ C$ ; излом в этом случае имеет типично пластичный вид («чашки и конуса»). Однако при комнатной температуре она становится хрупкой, и разрушение происходит путем отрыва по плоскостям спайности, в то время как при температуре жидкого азота она снова становится пластичной, но в меньшей степени, чем при  $100^\circ C$ .

Таблица 12

Материал	Содержание водорода		Относительное сужение, %		
	% (вес.)	% (ат.)	$-196^\circ C$	$24^\circ C$	$160^\circ C$
Мелкозернистый ванадий	0,003	0,15	64	—	—
	0,042	2,1	33,29	0	80
Грубозернистый ванадий	0,003	0,015	60	77	89,90
	0,045	2,2	29	8,6	—

Для холоднопрокатанной ванадиевой фольги Робертс и Роджерс [5] установили, что образцы, содержащие  $0,1\%$  (вес.) водорода, разрушаются при комнатной температуре путем отрыва по плоскости (100); лист имел резко выраженную текстуру (100), (110). При содержании водорода около  $0,15\%$  (вес.) наступает хрупкое разрушение, которое происходит по плоскостям, расположенным произвольно по отношению к направлению прокатки листа.

Балдуин [132] исследовал изменение пластичности ванадия, содержащего 0,008% (вес.) водорода в зависимости от скорости деформации и температуры. Полученные им данные представлены на рис. 27, из которого видно, что водородное охрупчивание ванадия весьма похоже на водородное охрупчивание стали, а именно: степень охрупчивания возрастает с понижением скорости деформации и достигает максимального значения при промежуточных температурах.

Балдуин также сообщает, что по предварительным опытам подобный характер кривых пластичности можно ожидать и для вольфрама и молибдена. Поэтому он предположил, что все металлы с о.ц.к. решеткой склонны к водородному охрупчиванию при малой скорости деформации. Следует указать, что в соответствии с данными Балдуина оптимальной температурой водородного охрупчивания ванадия является  $-70^{\circ}\text{C}$ , тогда как для сталей эта температура близка к комнатной. Однако это скорее связано с различной степенью проявления водородного охрупчивания, чем с разницей в механизме самого явления. Это подтверждается также тем фактом, что проволока и фольга, испытанные Робертсом и Роджерсом [5], заметно охрупчиваются в присутствии водорода при комнатной температуре.

Обобщающий вывод Балдуина в отношении водородного охрупчивания металлов с о.ц.к. решеткой подтверждается последней работой о влиянии малой скорости деформации на эффект охрупчивания тантала и ниобия. Клаус и Форестьер [133] показали, что предел прочности танталовых проволок при комнатной температуре значительно уменьшается в присутствии водорода. Например, насыщение водородом снижает предел прочности дегазированных танталовых нитей (длиной 4 см и диаметром от 0,050 до 0,100 мм) примерно в 6 раз.

Аналогичный эффект был обнаружен ими также и для ванадия и ниобия, однако данных по этим металлам не приводится.

К сожалению, мало что известно о влиянии скорости деформации и температуры, либо обоих факторов вместе на водородное охрупчивание тантала и ниобия в условиях обычного растяжения. Однако из сопоставления выводов Балдуина [132], касающихся ванадия, молибдена и вольфрама с данными,

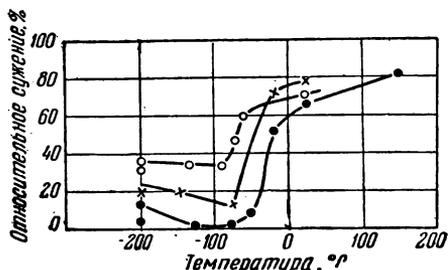


Рис. 27. Влияние температуры и скорости деформации на пластичность ванадия, содержащего 0,008% (вес.)  $\text{H}_2$  [0,04% (ат.)] [132]:

- — скорость деформации  $5 \cdot 10^{-2}$  мин<sup>-1</sup>;
- × — скорость деформации  $10^2$  мин<sup>-1</sup>;
- — скорость деформации  $19 \cdot 10^3$  мин<sup>-1</sup>

имеющимися в статье Клауса и Форестьера [133] по танталу и ниобию, можно сделать вывод, что каждый из этих металлов склонен к водородному охрупчиванию при малой скорости деформации, точно также, как и для стали.

#### **Механизм водородного охрупчивания металлов с объемноцентрированной кубической решеткой**

##### *Ванадий, ниобий, тантал, молибден, вольфрам и сталь*

Опубликованные до настоящего времени данные, касающиеся влияния водорода на механические свойства ванадия, ниобия, тантала, молибдена и вольфрама, ограничиваются несколькими статьями, рассмотренными выше [5, 132, 133]. Поэтому имеется очень мало непосредственных доказательств, подтверждающих отдельные детали механизма охрупчивания. Однако на основании приведенных выше данных кажется весьма вероятным, что влияние водорода на свойства этих металлов аналогично его действию на сталь. Следовательно, различные факты проявления водородного охрупчивания, рассмотренные ранее, также могут иметь место и в упомянутых выше металлах. В частности, можно ожидать, что пластичность образцов из любого перечисленного выше металла, содержащего водород, будет изменяться в зависимости от длительности старения после пластической деформации таким же образом, как и пластичность стали [81].

Поэтому весьма вероятно, что охрупчивание является результатом локальной концентрации водорода в участках с трехосным напряженным состоянием, расположенных вблизи несовершенств кристаллической решетки, т. е. результатом локального пересыщения кристаллической решетки. Поскольку удовлетворительное объяснение механизма, посредством которого такой пересыщенный раствор приводит к хрупкости, может способствовать дальнейшему развитию общей теории разрушения, представляется интересным рассмотреть, применимы ли факторы, влияющие на эту гипотезу, к различным металлам с о.ц.к. решеткой. Полагают, в стали такая локальная концентрация водорода создается благодаря выделению «газообразного» водорода из твердого раствора внедрения во внутренние «пустоты» в образце. Необходимо отметить, что этими пустотами [81] являются любые несовершенства решетки, размер которых превышает размеры элементарной ячейки. Отсюда возникает вопрос о природе участков, в которых происходит локальная концентрация водорода.

При рассмотрении влияния водорода на предел текучести армко-железа Роджерс [80] показал, что «атмосфера» Коттрелла из атомов водорода будет менее тесно связана с дислокацией, чем атмосфера из атомов углерода или азота. В этом случае нельзя ожидать, что водород будет вытеснять значи-

тельное количество атомов углерода или азота (или те и другие вместе) из их нормального положения вокруг дислокаций, скорее он присоединится только к тем немногим дислокационным петлям, которые благодаря термическим колебаниям или другим подобным факторам окажутся свободными от углерода или азота. Так как число «свободных» дислокаций будет в действительности очень мало, очевидно, что упомянутая выше локальная концентрация водорода с относительно высокой концентрацией водородных атомов будет создаваться (с любой скоростью в железе и стали) в обычном твердом растворе внедрения в участках металла с совершенной кристаллической решеткой. Поэтому уместно рассмотреть влияние такого раствора на напряженное состояние в образце.

Как указывают Юм-Розери и Рэйнон [34], исходя из геометрических соображений, о. ц. к. решетка (несмотря на ее более «открытую» структуру) не может содержать в своих промежутках такие большие шары, которые могли бы разместиться в плотноупакованных решетках, построенных из атомов такого же размера. Поэтому в плотноупакованной решетке октаэдрические «поры» могут содержать большие по размерам «внедряющиеся шары», тогда как в о. ц. к. решетке эти «поры» имеют чрезвычайно искаженную форму и могут содержать только шары, радиус которых составляет не более 0,154 радиуса атомов растворителя. Симметричные «поры» в такой структуре имеют тетраэдрическую форму и такой размер, что в них могут разместиться только шары, радиус которых составляет не более 0,291 радиуса атомов растворителя. Эти шары меньше шаров, которые могут находиться в октаэдрических «порах» плотноупакованной решетки, диаметр последних «шаров» составляет 0,41 диаметра атома металла [34].

В табл. 13 показаны наименьшие расстояния сближения [34] для каждого из металлов, имеющих структуру о. ц. к.

Таблица 13

Материал	Группа	Атомный диаметр $kX$	Диаметр тетраэдрического промежутка, $kX$	Характер поглощения водорода
$\beta$ -титан	IVA	2,86*	0,83*	Экзотермические окклюдеры, образующие гидриды
$\beta$ -цирконий	IVA	3,13**	0,91**	
Ванадий	VA	2,63	0,76	
Ниобий	VA	2,85	0,83	
Тантал	VA	2,85	0,83	
Хром	VIA	2,49	0,73	Эндотермические окклюдеры, не образующие гидриды
Молибден	VIA	2,72	0,79	
Вольфрам	VIA	2,74	0,80	
$\alpha$ -железо	VIIIA	2,48	0,72	

\* при 500°C; \*\* при 867°C

Эти значения могут быть приняты для данной структуры за диаметр атома и на этой основе можно подсчитать размер тетраэдрических промежутков (0,291 диаметра атома) для каждого из этих металлов.

Обычно принимается, что диаметр атома водорода равен  $1,05 \text{ \AA}$ ; следовательно, он значительно больше диаметра наибольшего шара, который может поместиться в тетраэдрических промежутках любого из упомянутых выше металлов с о. ц. к. решеткой (табл. 13). Поэтому предполагается, что локальная концентрация атомов водорода в тетраэдрических «порах» о. ц. к. решетки, совершенной в других отношениях, будет вызывать значительную внутреннюю деформацию в этой области. Кроме того, в соответствии с механизмом, предложенным Морлеттом и др. [81] для объяснения водородного охрупчивания стали, предполагают, что эти области пересыщенного водородом раствора образуются в участках, где создающееся во время испытания на растяжение трехосное напряженное состояние достигает максимальной величины. Следовательно, возможно, что хрупкое разрушение по плоскостям спайности может начаться в результате очень высокой локальной концентрации энергии деформации внутри решетки этих металлов. Такая область должна располагаться вблизи нормальных несовершенств решетки, имеющих во всех металлических кристаллах (но не в контакте с ними). Следует указать, что упомянутая выше концентрация энергии деформации является суммарным результатом действия двух факторов, а именно: несоответствия между размерами атома водорода и окружающими металлическими атомами и создания трехосного напряженного состояния в этих участках.

Можно ожидать, что гетерогенное распределение водорода не возникает до тех пор, пока металл не будет подвергнут пластической деформации, так как в недеформированном образце существует равновесное распределение водорода между твердым раствором и пустотами в металле. При деформировании пустоты будут увеличиваться и, следовательно, давление водорода в них будет уменьшаться. Вследствие этого распределение водорода между твердым раствором и «пустотами» нарушится. Водород будет диффундировать к пустотам и при этом притягиваться участками с трехосным напряженным состоянием, расположенными вблизи этих внутренних дефектов [81, 83]. Распределение напряжений будет способствовать сегрегации водорода в этих участках с трехосным напряженным состоянием [83]. В результате в них повышается энергия деформации, что способствует зарождению хрупкого разрушения в этих точках.

Последовательность событий, приводящая к хрупкому разрушению содержащих водород металлов с о. ц. к.-решеткой, основывается полностью на механизме, предложенном Морлет-

том, Джонсоном и Тройяно для объяснения водородного охрупчивания стали [81]. Если справедливо, что упомянутые выше металлы с о. ц. к. решеткой (V, Nb, Ta, Mo и W) охрупчиваются таким же образом, как и сталь, то тогда тот же механизм охрупчивания (в смысле последовательности событий) применим к ним. Образцы ванадия, содержащие водород, разрушались путем отрыва по плоскостям (100). Поэтому, вероятно, имеет значение тот факт, что тетраэдрические промежутки (содержащие вызывающие охрупчивание атомы водорода) располагаются в группы по четыре и лежат в плоскостях параллельных граням куба о. ц. к. решетки [34].

Ванадий, ниобий и тантал являются гидридообразующими экзотермическими окклюдерами, а молибден, вольфрам и железо — эндотермическими окклюдерами и не образуют поэтому никаких гидридных фаз. Из этой разницы во взаимоотношении с водородом следует, что охрупчивание последних металлов не может быть связано с образованием гидридной фазы. Следовательно, если водородное охрупчивание всех вышеперечисленных металлов происходит в основном по одному и тому же механизму, то точно также нельзя связывать и охрупчивание первых трех металлов с образованием гидридных фаз. Отсюда можно сделать вывод, что минимальное содержание водорода, необходимое для охрупчивания ванадия, ниобия и тантала, должно быть меньше предела растворимости водорода в этих металлах. Внутри этой области составов рассматриваемые металлы, вероятно, будут вести себя таким же образом, как эндотермические окклюдеры. Этот вывод согласуется с данными Балдуина [133], который установил, что водородное охрупчивание ванадия может происходить при содержании водорода порядка 0,008% (вес). Эта величина, весьма вероятно, должна быть меньше предела растворимости водорода в металлах, относящихся к группе экзотермических окклюдеров.

Общий вывод, который должен быть сделан из вышеизложенной теории в отношении металлов с о. ц. к. решеткой, заключается в том, что хотя охрупчивание происходит косвенным образом благодаря миграции водорода к увеличившимся (в процессе пластической деформации) «пустотам» внутри металла, однако, на самом деле, хрупкое разрушение вызывается водородом, оставшимся в твердом растворе внедрения.

### *Сплавы на основе $\beta$ -титана и $\beta$ -циркония*

Любая теория, предполагающая, что водородное охрупчивание металлов с о. ц. к. решеткой происходит по одному и тому же механизму (который является основным для этого типа структуры), естественно, должна быть применима ко всем металлам такого типа.

На основании имеющихся данных по водородному охрупчиванию металлов показано, что рассмотренная выше теория при-

менима к стали, ванадию, ниобию, танталу, молибдену и вольфраму. Насколько известно, влияние водорода на механические свойства хрома не изучено. Этот металл находится в той же самой химической группе, что молибден и вольфрам, и металлургически подобен этим металлам. Исходя из хрупкости хрома и известных данных Балдуина по молибдену и вольфраму [134], можно ожидать, что хром также будет охрупчиваться под влиянием водорода.

Однако имеется, по крайней мере, один металл с о. ц. к. решеткой, который, по-видимому, не охрупчивается под влиянием водорода. Этим аномальным материалом является стабилизированная молибденом  $\beta$ -фаза титана.

Крайгхэд, Леннинг и Джаффе [99] показали, что сплав титана с 13,1% Мо имеет относительное сужение 90% при 9% (ат.) водорода. Такое аномальное поведение трудно объяснить с позиций предложенного выше механизма. Возможно, что это происходит вследствие более высокой растворимости водорода в  $\beta$ -фазе чистого титана по сравнению с любым из рассмотренных выше металлов.

Испытание на растяжение молибденотитановых сплавов производилось при комнатной температуре с малой скоростью деформации. Эти условия являются оптимальными для водородного охрупчивания других металлов с о. ц. к. решеткой. Согласно данным, представленным в табл. 13, величина тетраэдрических промежутков в  $\beta$ -фазе чистого титана при 900°C такая же, как у ниобия и тантала при комнатной температуре. Отсюда можно предположить, что решетка упомянутых выше  $\beta$ -титановых сплавов не столь сильно отличается по своим параметрам от решетки чистого титана, чтобы можно было объяснить отсутствие охрупчивания (в этом случае) на основании лишь одного «размерного фактора».

Согласно Дашмэну [16], фаза тантала с о. ц. к. решеткой может растворять до 12% (ат.) водорода, тогда как растворимость водорода в геометрически подобной  $\beta$ -фазе титана [89] превышает 44% (ат.). Очевидно, что растворимость водорода в этих двух металлах определяется, помимо кристаллографических, некоторыми другими факторами (вероятно, химическими). Вполне возможно, что эти факторы также ответственны за отсутствие явления водородного охрупчивания в  $\beta$ -титане, так как вследствие высокой равновесной растворимости водорода в  $\beta$ -титане можно предполагать, что вызываемая деформацией локальная концентрация водорода не приведет к созданию локальных деформированных участков и, следовательно, к хрупкому разрушению, как это происходит в соответствии с механизмом охрупчивания у других металлов с о. ц. к. решеткой. В этом случае, вероятно, имеет значение тот факт, что эффект водородного охрупчивания более заметен в тех металлах, которые располагаются ближе к центру периодической таблицы

(как, например, железо) и у которых предел растворимости водорода (и также общее химическое сродство с водородом) является наименьшим.

## **ОБЩАЯ ТЕОРИЯ ВОДОРОДНОГО ОХРУПЧИВАНИЯ МЕТАЛЛОВ**

### *Введение*

Общая теория водородного охрупчивания металлов должна удовлетворять трем условиям. Во-первых, она должна объяснить характерные признаки проявления этого эффекта в различных металлах; во-вторых, она должна быть настолько общей, чтобы объяснить отсутствие водородного охрупчивания в тех случаях, где такой эффект не наблюдается, и, в-третьих, она не должна противоречить существующим в настоящее время общим взглядам на хрупкое разрушение металлов и их взаимодействие с водородом.

Цель наша состоит таким образом в том, чтобы показать, что механизмы, предложенные различными исследователями для отдельных случаев проявления водородного охрупчивания, сопоставимы с современными теориями хрупкого разрушения металлов и в соответствии с этим сформулировать общую теорию водородного охрупчивания, которая удовлетворяла бы перечисленным выше условиям.

### **Взаимодействие водорода с металлами и механизмы хрупкого разрушения металлов**

Природа взаимодействия водорода с металлами зависит в основном от химических характеристик металла. Щелочные и щелочноземельные металлы образуют солеподобные гидриды; металлы групп IVB, VB и VIB образуют гидриды с ковалентной связью, в то время как металлы групп IIB и IIIB вообще не взаимодействуют с водородом [16, 33] и поэтому не представляют никакого интереса с точки зрения проблемы водородного охрупчивания.

Остальные элементы могут быть разделены на два класса в зависимости от их взаимодействия с водородом. Во-первых, металлы групп IB, VIA, VIIA и VIII абсорбируют водород с поглощением тепла, образуя разбавленные твердые растворы, причем растворимость водорода увеличивается с повышением либо температуры, либо давления, либо того и другого вместе. Во-вторых, металлы групп IIIA (за исключением бора и алюминия), IVA и VA абсорбируют водород с выделением тепла, образуя «псевдометаллические» гидриды [16]. В последнем случае необходимо различать два процесса: растворение водорода в металле, которое происходит с поглощением тепла (как и в предыдущем классе металлов), и образование гидридной фазы, которое происходит с выделением тепла подобно химической

реакции. По характеру взаимодействия с водородом металлы первого класса называются «эндотермическими окклюдерами», в то время как металлы второго класса называются «экзотермическими окклюдерами» (см. рис. 1).

Диаметр атома водорода (который равен  $\sim 1,05 \text{ \AA}$ ) составляет менее половины диаметра наименьшего из металлических атомов (Be). Поэтому обычно считают, что водород образует в металлах твердые растворы внедрения. Смит [9] в своей последней монографии поставил под сомнение существование истинного твердого раствора водорода в металлах и предполагает, что водород присутствует внутри металла в «щелях» или дефектах решетки. Однако имеется значительное количество противников этой гипотезы. Во многих случаях различные виды взаимодействия водорода с металлом лучше всего объясняются более простыми гипотезами о растворении и диффузии водорода в решетке [27].

В общем деформация металлов происходит путем движения дислокаций в некоторых предпочтительных направлениях («направления скольжения») в отдельных кристаллитах металла. В этих условиях движущиеся дислокации стремятся собраться у барьеров (таких, как границы зерен или твердые выделившиеся частицы), расположенных на краях плоскостей скольжения. Отсюда легко себе представить, что такие «заторможенные дислокации» приведут либо к образованию зародыша микротрещины, либо к созданию интенсивной концентрации локальных напряжений (либо к тому и другому) у таких барьеров.

При высоких температурах сопротивление металла пластической деформации невелико и поэтому такие содержащие дислокации системы скольжения относительно легко распространяются. В этих условиях локальная концентрация напряжений способствует распространению другого ряда дислокаций (систем скольжения) в соседнем материале. Этот процесс продолжается до тех пор, пока не будет достигнута высокая степень пластической деформации, чем и определяется высокая пластичность материала.

Однако сопротивление пластической деформации увеличивается с понижением температуры, т. е. напряжение, требуемое для активации соседнего источника дислокаций (и создания скольжения, как только дислокации образуются), увеличивается с падением температуры. Следовательно, при низких температурах локальная концентрация напряжений (которая возникает при торможении дислокаций на концах плоскостей скольжения) может привести к образованию и распространению микротрещины в образце раньше, чем активируются соседние источники дислокаций. Поэтому металл разрушается хрупко после очень небольшой пластической деформации.

Следовательно, будет существовать какая-то температура, при которой сопротивление пластической деформации настолько

высоко, что локальная концентрация напряжений превысит прочность сцепления еще до того, как начнут действовать соседние системы скольжения. Выше этой температуры образец будет пластичным, так как скольжение будет происходить до образования микротрещин; ниже этой температуры происходит обратное явление и наступает хрупкое разрушение. Эта температура и есть критическая температура хрупкости.

Хрупкое разрушение может быть двух типов: разрушение, которое распространяется по границам зерен поликристаллического образца (межзеренное разрушение) и разрушение, которое распространяется по специфическим плоскостям внутри кристалла (внутризеренное разрушение путем отрыва). Однако в любом случае разрушение начинается с зарождения микротрещины, которая образуется вследствие наличия концентрации внутренних напряжений (обычно у заторможенных групп дислокаций) в образце. Следовательно, любое изменение состояния образца, увеличивающее концентрацию напряжений в нем, приведет, вероятно, к повышению критической температуры хрупкости, за счет более быстрого образования и развития микротрещин по сравнению с распространением дополнительных систем скольжения.

Типичным примером является влияние поверхностного надреза на образце. В этом случае вокруг надреза создается трехосное напряженное состояние, а у дна надреза — высокая локальная концентрация напряжений. В результате критическое напряжение образования хрупкой микротрещины может быть достигнуто при более низком приложенном напряжении, чем в случае отсутствия надреза. Ненадрезанный материал пластичен благодаря тому, что прочность сцепления не может быть превзойдена до того, как вступят в действие различные плоскости скольжения.

В каждом случае различные признаки проявления водородного охрупчивания должны объясняться исходя из расположения водорода в решетке и его влияния на способность металла противостоять пластической деформации.

### **Механизмы водородного охрупчивания**

#### ***$\alpha$ -титан и $\alpha$ -цирконий***

Одним из наиболее простых способов изменения состояния образца с целью изменения критической температуры хрупкости является получение в структуре образца твердых пластинок второй (выделенной) фазы. В таких случаях острые концы выделившихся частиц являются точками интенсивной концентрации внутренних напряжений и, следовательно, в этих участках зарождается микротрещина, приводящая к хрупкому разрушению при относительно низком приложенном напряжении. Кроме

того, выделившиеся частицы такого типа являются, очевидно, эффективными препятствиями движению дислокаций. В результате создается большое количество заблокированных групп дислокаций (что приводит к концентрации напряжений и образованию микротрещин).

Водородное охрупчивание  $\alpha$ -титана и  $\alpha$ -циркония происходит в результате выделения такой гидридной фазы. В обоих случаях растворимость водорода в  $\alpha$ -фазе в твердом состоянии резко увеличивается с повышением температуры. Например, равновесная растворимость водорода в  $\alpha$ -титане равна  $\sim 0,1\%$  (ат.), тогда как при  $300^\circ\text{C}$  [89] она повышается до  $8\%$  (ат.); растворимость водорода в  $\alpha$ -цирконии составляет  $0,3$  и  $1,0\%$  (ат.) соответственно [111]. В обоих случаях технически чистый металл обычно содержит значительное количество гидридов.

Было показано, что в случае  $\alpha$ -титана этот гидрид выделяется в форме очень узких пластинок по некоторым плоскостям габитуса титанового кристалла [96]. При исследовании четырех различных  $\alpha$ -титановых сплавов, включая и титан высокой чистоты, было найдено, что в числе плоскостей, по которым происходило выделение гидрида, всегда присутствует плоскость  $(10\bar{1}1)$ , которая является одной из основных плоскостей скольжения в этом металле. Кроме того, при электронномикроскопическом исследовании образцов  $\alpha$ -циркония [11] и  $\alpha$ -титана [96], содержащих гидридную фазу и испытанных на растяжение с высокой скоростью деформации, никаких признаков скольжения не было обнаружено. Более того, во многих случаях двойники оканчивались у этих выделившихся пластинок и в некоторых случаях на границе раздела двойник — гидрид были обнаружены трещины.

Вероятно, что большие скорости деформации (например, ударные испытания, либо очень высокие скорости растяжения, либо то и другое вместе) увеличивают вероятность хрупкого разрушения в образцах с поверхностными дефектами, так как последние повышают приложенное напряжение. Кажется несомненным, что эффект водородного охрупчивания в  $\alpha$ -титане и  $\alpha$ -цирконии (который увеличивается с повышением скорости деформации) вызывается наличием гидридной фазы, поскольку образцы, не содержащие второй фазы, обладают значительной пластичностью в тех же самых условиях.

Влияние температуры на водородное охрупчивание  $\alpha$ -титана и  $\alpha$ -циркония является косвенным результатом изменения растворимости водорода с изменением температуры. С повышением температуры растворимость водорода увеличивается; следовательно, можно ожидать, что температура, при которой происходит выделение гидридной фазы, будет повышаться с увеличением содержания водорода. Отсюда следует, что эффект охрупчивания распространяется до более высоких температур с увеличением содержания водорода.

## $\alpha$ — $\beta$ -титановые сплавы

Влияние водорода на механические свойства  $\alpha$  —  $\beta$ -титановых сплавов противоположно его влиянию в  $\alpha$ -титане. Интенсивное охрупчивание наблюдается при малых скоростях деформации и комнатной температуре. Степень охрупчивания уменьшается с увеличением скорости деформации или при отклонении температуры от комнатной в сторону понижения или повышения. Во всех случаях наблюдается внезапное падение пластичности (при испытании на растяжение) при критическом содержании водорода, величина которого зависит от температуры, скорости деформации и состава сплава.

Механизм этого явления заключается в том, что напряжение вызывает диффузию водорода из твердого раствора в  $\beta$ -фазе (растворимость водорода в которой весьма велика) и ликвацию его по границам раздела  $\alpha$  —  $\beta$ -фаз [101]. В этой связи необходимо отметить, что последняя работа, основанная на совместном использовании электронного микроскопа и метода авторыдиографии, показала, что в сложном сплаве с 2,7% (ат.) водорода на границах между  $\alpha$  —  $\beta$ -фазами имеются небольшие количества водородсодержащей фазы [104]. В ходе этого исследования было установлено, что водородсодержащая фаза образуется в результате термического старения. Можно себе представить, что подобная водородная сегрегация может иметь место в результате деформационного старения при деформации сплава такого типа.

Тот факт, что степень охрупчивания уменьшается с увеличением скорости деформации (так как в этом случае уменьшается время, в течение которого может осуществляться вызванная напряжением диффузия водорода), и понижением температуры (ниже комнатной), свидетельствует о том, что эффект охрупчивания определяется диффузионными процессами. Полагают, что уменьшение эффекта охрупчивания с повышением температуры выше комнатной происходит вследствие облегчения процесса термического выравнивания градиента концентрации водорода, полученного в результате приложения напряжения [101].

Зарождение хрупкого разрушения в этом случае, вероятно, происходит вследствие увеличения эффекта «блокировки дислокаций» границами  $\alpha$  —  $\beta$ -зерен благодаря присутствию богатой водородом фазы, образование которой определяется диффузионным процессом. В этой связи необходимо отметить, что хрупкое разрушение такого содержащего водород сплава происходит по границам зерен, как и следовало ожидать в соответствии с механизмом, рассмотренным выше. Наконец этот механизм предполагает, что накопление критического количества водородсодержащей фазы происходит раньше, чем сможет осуществиться внутриверенное (хрупкое) разрушение за счет распространения дислокационных источников (способствующих пластичности) в окружающем материале. Поэтому с помощью этого

механизма можно объяснить, почему охрупчивание не происходит до тех пор, пока не будет превышено критическое содержание водорода, а также почему последующее увеличение содержания водорода не приводит к дальнейшему понижению пластичности.

### *Водородное охрупчивание $\alpha$ -урана*

Уран, подобно титану и цирконию, принадлежит к группе гидридообразующих «экзотермических окклюдеров». Однако в отличие от  $\alpha$ -титана и  $\alpha$ -циркония водородное охрупчивание  $\alpha$ -урана не связано с выделением видимых частиц гидридной фазы. Имеющиеся данные по влиянию водорода на механические свойства  $\alpha$ -урана весьма ограничены и поэтому невозможно с уверенностью решить вопрос о механизме его охрупчивания.

Важно, что охрупчивание урана происходит внезапно (и полностью) при концентрации водорода, совпадающей с той концентрацией, при которой наблюдается резкое изменение наклона кривой давления — растворимость водорода [129]. Предполагается, что изменение наклона кривой связано с предпочтительной абсорбцией водорода примесями (которые присутствуют в технически чистом металле) и последующим постепенным растворением водорода в самом уране. В этом случае охрупчивание вероятнее всего происходит вследствие предпочтительного растворения водорода в примесях (располагающихся по границам зерен), что может привести к образованию охрупчивающей фазы. Следовательно, зарождение разрушения в  $\alpha$ -уране может вызываться той же причиной, что и в  $\alpha$ - $\beta$ -титане, т. е. блокировкой дислокаций фазой, богатой водородом, располагающейся по границам зерен. В этом случае разрушение опять-таки происходит по границам зерен.

Однако факторы, приводящие к образованию этой охрупчивающей фазы, различны для этих двух металлов. В  $\alpha$ -уране фаза образуется в результате предпочтительного растворения водорода в примесях. Поэтому следует ожидать, что эта фаза присутствует до приложения внешнего напряжения. Действительно, характер охрупчивания в этом случае (хотя он полностью и соответствует предложенному выше механизму) отчетливо показывает, что оно не определяется вызванной напряжением диффузией водорода в процессе испытания. Однако охрупчивание все же происходит при критическом содержании водорода, как это и следует ожидать из образования охрупчивающей фазы по границам зерен.

### *Металлы с объемноцентрированной кубической решеткой, включая сталь*

Установлено, что в случае металлов с о. ц. к. решеткой наибольший эффект водородного охрупчивания наблюдается при малой скорости деформации в условиях растяжения при ком-

натной температуре. Разница в пластичности между образцами, содержащими водород, и образцами, не содержащими водород, уменьшается, если температура отклоняется от комнатной, повышаясь или понижаясь. Предполагают, что в таких металлах еще до их деформации, некоторое количество водорода присутствует в газообразном виде в микроскопических несовершенствах кристаллической решетки. Полагают также, что газообразный водород находится в состоянии термодинамического равновесия с водородом, присутствующим в твердом растворе внедрения в решетке металла.

В результате пластической деформации несовершенства увеличиваются и тогда водород диффундирует по направлению к ним для установления второго равновесного распределения. Однако такие несовершенства являются источниками концентрации внутренних напряжений в металле и, следовательно, приводят к созданию внутри решетки участков с трехосным напряженным состоянием. Считают, что в результате создающегося в областях с трехосным напряженным состоянием распределения напряжений водород притягивается к таким областям во время диффузии в металле [83]. Полагают, что хрупкое разрушение происходит в результате концентрации водорода в областях с трехосным напряженным состоянием [81].

В стали водород не притягивается к дислокациям так сильно, как углерод или азот [80], и поэтому предполагают, что такие области трехосного напряженного состояния с высокой концентрацией водорода должны образовываться в локальных участках о. ц. к. решетки с совершенной структурой. Если этот механизм водородного охрупчивания применим для всех металлов с о. ц. к. решеткой (которые охрупчиваются при сходных температурах и ведут себя аналогичным образом в зависимости от скорости деформации), то можно ожидать, что подобные участки с локальной концентрацией водорода будут возникать во всех случаях. Исходя из геометрии о. ц. к. решетки, было показано, что такие пересыщенные водородом участки в твердом растворе внедрения могут привести к значительной локальной деформации в металлах с о. ц. к. решеткой. Поэтому вполне вероятно, что такое явление может вызвать разрушение путем отрыва; этот тип разрушения обычно и наблюдается в случае водородного охрупчивания этих металлов.

Очевидно, образование таких пересыщенных водородом локальных областей требует наличия диффузии водорода. Тот факт, что такая диффузия имеет место только после того, как несовершенства решетки увеличатся в результате пластической деформации (так как в недеформированном металле распределение водорода в твердом растворе внедрения будет однородным), используется для объяснения уменьшения эффекта охрупчивания с увеличением скорости деформации или понижением температуры ниже комнатной. Тот факт, что эффект охрупчива-

ния также понижается с повышением температуры выше комнатной, объясняется увеличением скорости диффузии (при повышенных температурах), что препятствует возникновению гетерогенного распределения водорода, которое, как полагают, необходимо для охрупчивания.

Однако, если принять этот механизм, то отсутствие эффекта охрупчивания в однофазных  $\beta$ -титановых сплавах является аномальным, так как размер промежутков в решетке  $\beta$ -титана такой же, как в тантале и ниобии, которые охрупчиваются в соответствии с этим механизмом. Тот факт, что водород растворяется в  $\beta$ -титане до 44% (ат.), показывает, что образование большой области твердого раствора внедрения в этом металле определяется некоторыми другими факторами (возможно, химическими), помимо кристаллографического. Однако, возможно, что такая высокая растворимость водорода в  $\beta$ -титане является ответственной за отсутствие в этом случае эффекта водородного охрупчивания, так как она затрудняет образование участков с локальной концентрацией растворенного водорода (не вызывая высокой внутренней деформации), которые, как полагают, обуславливают охрупчивание других металлов с о. ц. к. решеткой. Например, растворимость водорода в железе составляет  $\sim 0,1\%$  (ат.), в то время как растворимость его в  $\beta$ -титане порядка 44% (ат.).

#### *Влияние водорода на механические свойства металлов с плотноупакованной кристаллической решеткой*

Выше предполагалось, что присутствие водорода в металлах с о. ц. к. решеткой может вызвать хрупкое разрушение (в условиях, при которых не содержащий водорода металл разрушается пластичным образом) путем создания высокой внутренней энергии деформации в некоторых участках решетки металла в результате, вызванной напряжением, диффузии водорода к дефектам кристаллической решетки и располагающимся рядом областям с трехосным напряженным состоянием. Это объясняется геометрией о. ц. к. решетки и, в частности, тем фактом, что атом водорода гораздо больше промежутков решетки, в которые он внедряется. Поэтому уместно рассмотреть влияние величины атома водорода на внутренние напряжения, возникающие в участках, окружающих область с внедренными атомами водорода в плотноупакованных металлических решетках.

Юм-Розери и Рэйнон [34] показали, что с точки зрения размеров промежутков плотноупакованная гексагональная решетка и г. ц. к. решетка геометрически подобны друг другу. В каждом случае наибольшим промежутком является промежуток, окруженный шестью атомами металла, образующими углы октаэдра. Если считать, что решетка построена из плотноупакованных шаров с радиусом  $r$ , то в октаэдрической «поре» сможет поместить-

ся шар с радиусом, равным  $0,41r$ . Эти решетки также содержат ряд других промежутков, которые окружены четырьмя атомами металла, расположенными по тетраэдру. В них могут поместиться шары радиусом  $0,225r$ . С другой стороны, геометрия о. ц. к. решетки такова, что октаэдрические промежутки имеют весьма искаженную форму.

В результате наибольший шар, который может разместиться в о. ц. к. решетке, должен иметь радиус порядка  $0,291r$  и он будет занимать тетраэдрические промежутки [34]. Таким образом, несмотря на более открытую структуру о. ц. к. решетки, в ее промежутках не могут разместиться такие большие шары, как в плотноупакованной решетке, построенной из атомов того же размера. Считают, что этой разницей можно объяснить различие в изменении механических свойств металлов этих двух типов в присутствии растворенного водорода.

В металлах с плотноупакованной кристаллической решеткой диаметр октаэдрического промежутка больше  $1,00 \text{ кХ}$  (исключая бериллий, у которого диаметр октаэдрического промежутка составляет  $0,92 \text{ кХ}$ ). Следовательно, с точки зрения «размерного фактора» водород способен размещаться в октаэдрических промежутках плотноупакованных металлических решеток, не вызывая значительной деформации, которая, как полагают, ответственна за охрупчивание металлов с о. ц. к. решеткой. Следовательно, нельзя ожидать, что малая скорость деформации вызовет эффект водородного охрупчивания (того типа, что наблюдался в стали) в любых металлах, имеющих либо плотноупакованную гексагональную, либо г. ц. к. решетки (возможно, лишь за исключением бериллия).

Тот факт, что единственные случаи водородного охрупчивания металлов с плотноупакованной кристаллической решеткой, описанные в литературе, относятся к  $\alpha$ -титану и  $\alpha$ -цирконию, охрупчивание которых вызывается выделением гидридной фазы, можно рассматривать как доказательство, подтверждающее эту гипотезу. Диаметры октаэдрических промежутков в этих металлах равны  $1,2$  и  $1,3 \text{ кХ}$  соответственно, в то время как диаметры тетраэдрических промежутков равны соответственно  $0,66$  и  $0,72 \text{ кХ}$ . Отсюда следует, что водород может растворяться в значительных количествах с образованием твердого раствора внедрения без создания внутренних напряжений в решетке, при условии, если он занимает октаэдрические промежутки. Следовательно, локальная концентрация водорода в октаэдрических промежутках не вызовет охрупчивания того типа, которое предполагается для металлов с о. ц. к. решеткой, даже если вызванная напряжением диффузия водорода к «пустотам» создает гетерогенное распределение водорода.

Предполагается, что в  $\alpha$ -цирконии водород занимает скорей тетраэдрические, чем октаэдрические промежутки [2]; однако убедительных доказательств этому нет. Следует указать, что

в  $\alpha$ -цирконии эти промежутки меньше, чем такие же промежутки в стали, в которой, как полагают, образование такого раствора приводит под действием приложенного напряжения к хорошо известному эффекту охрупчивания. Если с помощью механизма, предложенного Морлеттом [81], можно объяснить явление охрупчивания стали, то есть основания предполагать, что аналогичный механизм будет иметь место и в  $\alpha$ -цирконии в том случае, если принять, что растворяющийся водород занимает только тетраэдрические промежутки. Однако такого эффекта не наблюдается. Этот факт можно объяснить, если вызываемая напряжением локальная концентрация водорода происходит в больших октаэдрических, а не в меньших по размеру тетраэдрических промежутках, так как в этом случае имела бы место меньшая деформация решетки и не создавались бы условия, способствующие хрупкому разрушению. Хрупкое разрушение может происходить только в том случае, когда содержание водорода превысит предел растворимости, вследствие чего имело бы место выделение гидрида, как это отмечалось выше.

#### **Общая теория водородного охрупчивания металлов**

Современная теория хрупкого разрушения металлов исходит из образования и распространения микротрещин внутри металла. Считается, что микротрещины образуются в результате общего сплотивления металлов пластической деформации при рассматриваемых температурах, а их распространение наблюдается тогда, когда энергия упругой деформации, освобождающаяся в области, прилегающей к трещине, достаточна для того, чтобы покрыть расход энергии на образование новой поверхности (т. е. поверхности сторон трещины) и на увеличение кинетической энергии развивающейся трещины [40].

Выше было показано, что любой из механизмов, предложенных для объяснения эффекта водородного охрупчивания, не противоречит условиям, необходимым для образования и распространения микротрещин при хрупком разрушении. Следует отметить, что хотя механизм и признаки проявления водородного охрупчивания в различных металлах отличаются друг от друга в деталях, однако, имеются две общие черты, присущие всем видам водородного охрупчивания. Это, во-первых, то, что охрупчивание всегда происходит при температурах несколько выше критической температуры хрупкости соответствующих материалов, не содержащих водород, и, во-вторых, то, что степень охрупчивания (т. е. потеря пластичности по сравнению с пластичностью не содержащего водород образца, испытанного в аналогичных условиях) уменьшается с увеличением температуры.

Эти два обстоятельства наводят на мысль, что существует связь между водородным охрупчиванием и дислокационной теорией критической температуры, на основании чего можно сфор-

мулировать общую теорию водородного охрупчивания металлов. Было показано, что при температурах несколько выше критической температуры хрупкости деформация металла происходит путем распространения рядов дислокаций вдоль различных возможных систем скольжения, чем и объясняется пластичность металлов.

Рассмотрим теперь металл, который содержит определенное количество водорода и должен быть подвергнут растягивающей деформации. До приложения внешнего напряжения к такому металлу в нем устанавливается равновесное состояние между водородом в растворе внедрения и газообразным водородом, находящимся в «пустотах», которые существуют в металле. Морлетт [81] определяет «пустоту» как любое несовершенство решетки, превосходящее по своей величине размеры элементарной ячейки.

В начале пластической деформации размеры этих «пустот» будут увеличиваться. Следовательно, давление водорода в них будет уменьшаться и может оказаться ниже равновесного. Тогда водород будет диффундировать по направлению к «пустотам» для установления нового равновесного распределения. Однако природа этих «пустот» такова, что в некоторой точке вблизи них внутри кристаллической решетки возникает трехосное напряженное состояние. Показано, что при таких условиях водород будет диффундировать не только по направлению к «пустотам», но также и к этим участкам с трехосным напряженным состоянием; при этом возникает градиент концентраций водорода, соответствующий вызванному градиенту напряжений [83].

Основой настоящей теории является то, что перераспределение водорода, вызванное приложением напряжения, приводит к образованию внутри металлической решетки небольших областей с высокой концентрацией водорода в максимально напряженных участках (с трехосным напряженным состоянием). Последствия такого перераспределения водорода зависят от геометрических характеристик металлической структуры. Было показано, что в случае металлов с о. ц. к. решеткой образование такого раствора внедрения приводит к возникновению значительной локальной деформации. Поэтому предполагается, что такая внутренняя деформация совместно с наличием трехосной системы напряжений приведет к возникновению в данной точке микротрещины внутри металлического кристалла. Это в свою очередь вызовет преждевременное разрушение металла благодаря распространению разрушения путем отрыва по плоскостям спайности.

Такой механизм объясняет известные в настоящее время особенности явления водородного охрупчивания металлов с о. ц. к. решеткой и в том числе тот факт, что разрушение в этих металлах обычно происходит по плоскостям спайности. Если этот механизм правильно объясняет ход событий в случае водород-

ного охрупчивания, то с его помощью можно объяснить отсутствие подобного эффекта в металлах с плотноупакованной решеткой, если допустить, что локальное повышение концентрации водорода происходит в этих металлах в октаэдрических промежутках кристаллической решетки. Это предположение представляется достоверным, исходя из того факта, что внутренняя энергия системы, в которой образование твердого раствора происходит путем внедрения водорода в октаэдрические промежутки решетки, будет значительно ниже из-за отсутствия энергии деформации решетки, чем энергия системы, в которой предполагается локальная концентрация водорода создается посредством заполнения меньших по размеру тетраэдрических промежутков.

Отсюда можно сделать вывод, что принятая природа эффекта водородного охрупчивания в металлах с о. ц. к. решеткой исключает возможность подобного явления в металлах с плотноупакованной структурой. Однако можно ожидать, что механические свойства последних будут сильно изменяться благодаря наличию второй (богатой водородом) фазы, препятствующей движению дислокаций по системам скольжения металла. Это наводит на мысль, что механизм водородного охрупчивания  $\alpha$ -титана,  $\alpha$ -циркония,  $\alpha$  —  $\beta$ -титановых сплавов и  $\alpha$ -урана хотя и значительно различается в деталях, но по существу может быть отнесен к этому последнему типу.

В случае  $\alpha$ -титана и  $\alpha$ -циркония хрупкость возникает из-за присутствия гидридной фазы при содержаниях водорода, превышающих равновесный предел растворимости. В случае  $\alpha$  —  $\beta$ -титановых сплавов хрупкость возникает благодаря вызванной напряжением диффузии водорода с образованием неравновесной обогатщенной водородом фазы на границах зерен  $\alpha$  —  $\beta$ -фаз, в то время как хрупкость  $\alpha$ -урана связана с образованием примесями, содержащимися в металле, равновесной гидридной фазы (вероятно, на границах зерен) в процессе поглощения водорода.

Следует признать, что пользуясь этой гипотезой, нельзя объяснить отсутствия эффекта охрупчивания в  $\beta$ -титановых сплавах с о. ц. к. решеткой. Считается, однако, что неизвестные факторы, обуславливающие высокую растворимость водорода в  $\beta$ -титане, обуславливают также и отсутствие эффекта водородного охрупчивания в этом металле, поскольку в этом случае трудно получить локальное повышение концентрации водорода в растворе внедрения, которое, как полагают, вызывает охрупчивание металлов с о. ц. к. решеткой.

Предполагается поэтому, что присутствие водорода в металле будет вызывать эффект охрупчивания, если характеристики его растворимости и диффузии таковы, что увеличивают способность скоплений дислокаций образовывать микротрещины (и вызывать хрупкое разрушение) за счет общей способности

материала сопротивляться пластической деформации. Условия, способствующие охрупчиванию, могут создаваться двумя способами: во-первых, в результате увеличения внутренней деформации металлической решетки с последующим образованием водородом плотноупакованного раствора внедрения; во-вторых, благодаря присутствию частиц обогащенной водородом фазы, которые могут служить препятствием для движения дислокаций, вызывая тем самым местную концентрацию напряжений и способствуя хрупкому разрушению.

Применимость этих двух типов водородного охрупчивания показана сравнением поведения  $\alpha$ -титана (группа IVA) и ванадия (группа VA). Каждый из этих металлов принадлежит к классу экзотермических окклюдеров; поэтому оба они образуют псевдометаллические гидриды, выделение которых, вероятно, вызывает сильное охрупчивание;  $\alpha$ -титан имеет плотноупакованную гексагональную решетку, в результате чего образуемый водородом раствор внедрения не вызывает сильных внутренних напряжений, даже если водород распределен неравномерно. Следовательно, обусловленная присутствием водорода хрупкость не наблюдается в  $\alpha$ -титане до тех пор, пока содержание водорода не будет достаточно высоким для того, чтобы вызвать выделение гидридной фазы.

Однако в случае ванадия, имеющего о. ц. к. решетку, образование в растворе внедрения (внутри кристаллической решетки) участков с локальной концентрацией водорода ведет к возникновению сильных внутренних напряжений вследствие несоответствия между размерами атома водорода и того промежутка, который он занимает. Следовательно, в этом случае водородная хрупкость возникает благодаря внутренней деформации решетки при содержании водорода намного ниже того, которое необходимо для выделения гидридной фазы. Поэтому охрупчивание ванадия происходит таким же образом, как охрупчивание эндотермических окклюдеров с о. ц. к. решеткой.

Наконец, следует указать, что водородное охрупчивание всегда имеет место при температурах чуть выше температуры перехода не содержащего водород металл из пластичного состояния в хрупкое. Ясно, что при температуре ниже критической металл остается хрупким при любом содержании водорода, в то время как при повышении температуры выше критической образование и развитие хрупких микротрещин до того, как в окружающем их материале произойдет пластическая деформация, будет непрерывно затрудняться. На основе развитой выше гипотезы общий эффект присутствия водорода заключается в создании дополнительных источников микротрещин, которые могут привести к развитию хрупкого разрушения. Следовательно, можно ожидать, что влияние водорода будет наиболее четко выявляться при температурах чуть выше критической для металла, не содержащего водород.

Настоящая гипотеза поэтому представляет собой распространение теории Морлетта, Джонсона и Тройяно [81] о механизме водородного охрупчивания стали на более широкую группу металлов в целом (а не иллюстрацию отдельных случаев). Она разработана не только для объяснения эффекта водородного охрупчивания ряда металлов, но и для толкования отсутствия такого эффекта во многих металлах с плотноупакованной решеткой. Сущность этой теории заключается в следующем: «Водородное охрупчивание наблюдается при таких составах, температурах и скоростях деформации, при которых присутствие водорода ведет к образованию и распространению микротрещин, которые не образовывались бы при аналогичных условиях в отсутствие водорода. Если эти условия не соблюдены, то присутствие водорода не приводит к охрупчиванию».

### *Выводы*

Полагают, что в металлах, которые поглощают водород, не теряя своих металлических свойств (так называемые эндотермические и экзотермические окклюдеры), последний присутствует в одной из двух возможных форм. Во-первых, в случае эндотермических окклюдеров водород образует в металле нормальный раствор внедрения. Этот раствор существует также и в экзотермических окклюдерах, когда содержание водорода ниже предела его растворимости. Во-вторых, в случае экзотермических окклюдеров водород при содержании его сверх предела растворимости присутствует в форме псевдометаллических гидридов. Однако зависимость растворимости водорода от давления позволяет заключить, что природа твердого раствора на основе любого окклюдера такова, что устанавливается термодинамическое равновесие между водородом в растворе внедрения и газообразным водородом, который находится в микропорах, имеющих обычно в металле.

Максимальный эффект водородного охрупчивания наблюдается как у металлов с о. ц. к. решеткой (исключая растворы на основе  $\beta$ -титана и, возможно,  $\beta$ -циркония), так и в  $\alpha$ - и  $\beta$ -титановых сплавах при комнатной температуре. В каждом случае степень охрупчивания уменьшается с ростом скорости деформации и с отклонением температуры от комнатной в сторону понижения или повышения. В каждом случае охрупчивание связано с вызванной напряжениями диффузией водорода в предпочтительные участки в решетке этих металлов. Считается, что в металлах с о. ц. к. решеткой сегрегация водорода имеет место в растворе внедрения внутри решетки, а в  $\alpha$ — $\beta$ -титановых сплавах сегрегация происходит по границам  $\alpha$ — $\beta$ -фаз.

Водородное охрупчивание  $\alpha$ -циркония и  $\alpha$ -титана наблюдается при больших скоростях деформации в результате непосредственного повышения температуры перехода из пластичного

состояния в хрупкое, благодаря присутствию гидридной фазы при содержаниях водорода выше равновесного предела растворимости при любой температуре. Влияние водорода на охрупчивание  $\alpha$ -урана исследовано менее полно, чем в случае упомянутых выше металлов. Однако указывается, что в этом случае охрупчивание происходит в результате преимущественного растворения водорода в примесях, которые содержатся в металле промышленной чистоты.

Общее рассмотрение существующих теорий порога хладноломкости в металлах наряду с детальным исследованием ряда частных случаев (упомянутых выше) позволило сформулировать общую теорию водородного охрупчивания. Эта теория позволила объяснить как отдельные случаи проявления водородного охрупчивания, так и отсутствие этого эффекта во многих металлах с плотноупакованной решеткой.

Водородное охрупчивание является результатом образования микротрещин (приводящих к хрупкому разрушению) в металле, содержащем водород. Эти микротрещины образуются одним из двух способов: во-первых, благодаря значительным внутренним деформациям, обусловленным напряжением, вызванным локальным повышением концентрации водорода в растворе внедрения (для металлов с о. ц. к. решеткой); во-вторых, благодаря охрупчивающему действию фаз, богатых водородом, располагающихся внутри зерен ( $\alpha$ -титана или  $\alpha$ -циркония) или по границам зерен ( $\alpha$  —  $\beta$ -титановые сплавы или  $\alpha$ -уран). Считается, что отсутствие эффекта первого типа в металлах с плотноупакованной решеткой связано с наличием, в решетке этих металлов октаэдрических промежутков, в которых атомы водорода могут размещаться, не вызывая искажения решетки металла.

---

## ЛИТЕРАТУРА

1. Pfeil L. B. Proc. Roy. Soc., 1926, A 112, 182.
2. Rylski O. Z. Dept. of Mines and Technical Surveys, Mines Branch Ottawa, Canada, PM. 203 (CAN).
3. Schwartz C. M. and Mallett M. W. Trans. Amer. Soc. Metals, 1954, 46, 640—654.
4. Marsh L. L., Muhlenkamp G. T. and Manning, G. K. U.S.A.E.C. Report No. B. M. 1 980, unclassified.
5. Roberts B. W. and Rogers M. C. J. Metals, 1956, 8 (10), 1213—1215.
6. Roberts B. W., Sears G. W. and Zemaný P. D. Trans. Met. Soc. Amer. Inst. Mech. Engrs. 212(i), 71—73.
7. Cupp C. R. Progress in Metal Physics, 1954, 4, Pergamon Press, 105—167.
8. Smithells C. J. Gases and Metals, John Wiley (New York) and Chapman and Hall (London), 1937. Русский перевод: К. Смиттеллс. Газы и металлы. Metallurgizdat, 1940.
9. Smith D. P. Hydrogen in Metals, University of Chicago Press, 1948.
10. Barrer R. M. Diffusion in and through solids, Cambridge University Press, 1941.
11. Eastwood L. W. Gases in Light Alloys, John Wiley (New York), 1946.
12. Fast J. D. Phillips Technical Review, 1941, 6, 365; 1942, 7, 72.
13. Smithells C. J. Roy. Soc. Arts., 1938, 86 (4472), 36, (4473), 951, (4474), 971.
14. Smithells C. J. Metal treatment, 1935, 1, 165.
15. Rhines N. F. Trans. Amer. Soc. Metals, 1951, 43A, 174.
16. Dushman S. Scientific foundations of vacuum technique, John Wiley (New York), 1950. Русский перевод: С. Дэшман. Научные основы вакуумной техники. ИЛ, 1950.
17. Frankenburg W. G. J. Amer. Chem. Soc., 1944, 66, 1827.
18. Langmuir I. J. Amer. Chem. Soc., 1918, 40, 1361.
19. Langmuir I. J. Chem. Soc., 1940, 511. The 17th Faraday Lecture.
20. Volmer M. Z. Physik. Chem., 1925, 115, 235.
21. Fowler R. H. Proc. Camb. Phil. Soc., 1935, 31, 260; 1936, 32, 144.
22. Laidler K. J., Glasstone S. and Eyring H. J. Chem. Phys., 1946, 8, 659.
23. Benton A. F. and White T. A. J. Amer. Chem. Soc., 1930, 52, 2335.
24. Taylor H. S. J. Amer. Chem. Soc., 1931, 53, 578.
25. Kingdom K. H. and Langmuir I. Phys. Review, 1924, 24, 510.
26. Roberts J. K. Proc. Roy. Soc., 1935, A 152, 445.
27. Ransley C. E. Metallurgical Abstracts, 1949, 16, 858.
28. Speiser R., Spretnak J. W. and Taylor J. W. Trans. Amer. Soc. Metals, 1954, 46, 1168—1175.
29. Smithells C. J. and Ransley C. E. Proc. Roy. Soc., 1935, A 150, 172—197.
30. Seith Z. Electrochem., 1933, 39, 538.
31. Seith and Hofer Z. Electrochem., 1934, 40, 318.
32. Laidler K. J. Pittsburgh Internat. Conf. on Surface Reactions, Corrosion Publishing Co. Ltd., Pittsburgh, U. S. A., 1948.

33. Hurd D. T. *Chemistry of the Hydrides*, John Wiley (New York); Chapman and Hall (London), 1952.
34. Hume-Rothery W. and Raynor, G. V. *The Structure of Metals and Alloys*, Inst. Metals, 1954, 216—218.
35. Petch N. J. *Progress in Metal Physics*, 1954, 5, Pergamon Press 1—52.  
Русский перевод: Успехи физики металлов. Металлургиядат, 1958, II.
36. Griffiths A. A. *Phil. Trans.* 1920, A 221, 163—198.
37. Inglis C. E. *Trans. Inst. Naval Arch.*, 1913, 55, 219.
38. Sack R. A. *Proc. Phys. Soc.*, 1948, 58, 729.
39. Elliott H. A. *Proc. Phys. Soc.*, 1949, 59, 208.
40. Orowan E. *Welding Research Supplement*, 1955, 1575—1605.
41. Orowan E. *Trans. Inst. Engrs. Shipbuilding in Scotland*, 1945, 165.
42. Zener C. *Fracturing of Metals*, Amer. Soc. Metals, 1948, 3.
43. Chang H. C. and Grant N. J. *J. Metals N. Y.*, 1956, 8 (5), 544—551.
44. Stroh A. N. *Phil. Mag.* 46 (380), 968—972.
45. Stroh A. N. *Proc. Roy. Soc.*, 1954, A 223, 404.
- 42, 351.
46. Eshelby J. D., Frank F. C. and Nabarro F. R. N. *Phil. Mag.*, 1951, 42, 351.
47. Petch N. J. *J. Iron St. Inst.*, 1953, 174, 25.
48. Greenwood G. W. and Quarrell A. G. J. *Inst. Metals*, 1954, 82, 551.
49. Gilman J. J. *J. Appl. Phys.*, 1956, 27 (11), 1262—1269.
50. Mott N. F. *Engineering*, 16 (Jan. 2nd, 1948)
51. Gilman J. J. *Trans. Amer. Inst. Min. (Metall.) Engrs.*, 1955, 1252.
52. Wessel E. T. *Proc. Amer. Soc. Test. Mater.*, 1957, 49, 149—169.
53. Bechtold J. H. *Acta Met.*, 1955, 3 (2), 249.
54. Roberts C. S., Carruthers R. C. and Averbach B. L. *Trans. Amer. Soc. Metals*, 1952, 44, 1150.
55. Vreeland T., Wood D. S. and Clark D. S. *Trans. Amer. Soc. Metals*, 1953, 45, 650.
56. Geil G. W. and Corville N. L. *Trans. Inst. Min. (Metall.) Engrs.*, 1953, 197, 213.
57. Wessel E. T. *J. Metals N. Y.*, 1957, 9 (7), 930—935.
58. Cottrell A. H. and Bilby B. A. *Proc. Roy. Soc.*, 1949, A 62, 49.
59. Cottrell A. H. *Dislocations and Plastic flow in metals*, Clarendon Press, Oxford, 1953. Русский перевод: А. Коттрелл. Дислокации и пластическое течение в металлах, Металлургиядат, 1958.
60. Sieverts A. Z. *Metallkunde*, 1929, 21, 37.
61. Armbruster M. J. *Amer. Chem. Soc.*, 1943, 65, 1043.
62. Sieverts A., Zapfe G. and Moritz H. Z. *Physik. Chem.*, 1938—1939, A 183, 19.
63. Buzzard R. W. and Cleaves H. E. *Dept of Commerce. Nat. Bur. Standards*, N. B. S. circular, 1951.
64. Seabrook J. B., Grant N. J. and Carney D. *Trans. Amer. Inst. Min. (Metall.) Engrs.*, 1950, 188, 1317—1321.
65. Hobson J. D. and Sykes C. J. *J. Iron St. Inst.*, 1951, 169, 209—220.
66. Sims C. E. *Amer. Inst. Mech. Engrs. Tech. Pub.*, 1948, 2454,
67. Rogers H. C. *Acta Met.*, 1954, 2, 617.
68. Cracknell A. and Petch N. J. *Acta Met.*, 1955, 3, (2), 200.
69. Cottrell C. L. M. *Nature*, London, 1952, 170, 4338, 1079—1080.
70. Zapffe C. A. *Materials and Methods*, 1950, 32, 58—62.
71. Barnett W. J. and Troiano A. R. *J. Metals N. Y.*, 1957, 9 (4), 486—494.
72. Bell W. A. and Sully A. H. J. *J. Iron St. Inst.*, 1954, 178, 15—18.
73. Petch N. J. and Stables P. *Nature*, London, 1952, 169, 842—843.
74. Petch N. J. *Phil. Mag.*, 1956, 1 (8th Series No. 4), 331—337.
75. De Kazinsky F. J. *J. Iron St. Inst.*, 1954, 177 (1), 85—92.
76. Vaughan H. G. and De Morton M. E. J. *J. Iron St. Inst.*, 1956, 182, (4), 389.

77. Vaughan H. G. and De Morton M. E. *British Welding Journal*, 1957, 4 (1), 40—61.
78. Bastien P. and Azou P. *Proc. First World metallurgical Congress, Amer. Soc. Metals*, 1951, 535.
79. Plusquellec J., Azou P. and Bastien P. *C. R. Acad. Sic. Paris*, 1957, 1195—1197.
80. Rogers H. C. *Acta Met.*, 1955, 4, 114—117; 1957, 5, 112—113.
81. Morlet J. G., Johnson H. H. and Troiano A. R. *J. Iron St. Inst.*, 1958, 37—44.
82. Sims C. E. *Trans. Amer. Inst. Mech. Engrs.*, 1950, 188.
83. Morlet J. G., Johnson H. H. and Troiano A. R. *Trans. Met. Soc. Amer. Inst. Mech. Engrs.*, 1958, 529—538.
84. Chang P. L. and Bennett W. D. *J. Iron St. Inst.*, 1952, 170, 208—213.
85. McQuillan A. D. *Proc. Roy. Soc.*, 1950, A 204, 309—325.
86. Gibb F. D., and Kruschwitz H. W. *Inr. J. Amer. Chem. Soc.*, 1950, 72, 5365—5369.
87. Gibb F. D. and Kruschwitz H. W. *Inr. J. Amer. Chem. Soc.*, 1951, 73, 1751—1755.
88. McQuillan A. D. *J. Inst. Metals*, 1951, 8, 1355.
89. Lenning G. A., Craighead C. M. and Jaffee R. I. *J. Metals*, 1954, 6, 367—376.
90. Hägg R. M. and Shipko F. J. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1956, 78, 5155—5159.
91. Gibb P. D. D., McSharry J. J. and Bragdon R. W. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1951, 73, 1751.
92. Hägg R. M. *Z. Phys. Chem.*, 1931, 433—454.
93. Gulbransen E. A. and Andrew K. F. *J. Metals N. Y.*, 1949, 1, 741.
94. Jaffee R. I. *J. Metals N.-Y.*, 1955, 2, 247.
95. Craighead C. M., Myler W. S. and Martin D. C. *J. Metals N. Y.*, 1952, 1317—1319.
96. Liu T. S. and Steinberg M. A. *Trans. Amer. Soc. Metals*, 1958, 50, 455—477.
97. Berger L. W., Williams D. N. and Jaffee R. I. *Trans. Met. Soc. A. I. M. M. E.*, 1958, 212 (4), 509—513.
98. Burte H. M. *Metal Progress*, 1955, 115—119.
99. Craighead C. M., Lenning G. A. and Jaffee R. I. *J. Metals N.-Y.*, 1956, 8 (8), 923—928.
100. Ripling E. J. *J. Metals N. Y.*, 1956, 8 (4), 502—503.
101. Jaffee R. I., Lenning G. A. and Craighead C. M. *J. Metals N. Y.*, 1956, 8, 907—913.
102. Williams D. A. and Jaffee R. I. *Materials and Methods*, 1956, 96—97.
103. Burte H. M. *U. S. A. E. C. Report No. WADC-TR-54-616* (unclassified).
104. Huber O. J., Gates J. E., Young A. P., Pobereskin M. and Frost P. D. *J. Metals N. Y.*, 1957, 9 (5), 918—923.
105. Brown J. T. and Baldwin W. M. *Inr. J. Metals N. Y.*, 1954, 6 (2).
106. Hägg G. *Z. Phys. Chem.*, 1930, 11, 439.
107. Sieverts A. and Gotta A. *Z. Anorg. Chem.*, 1930, 187, 155.
108. Hall M. N., Martin S. L. and Rees A. L. *Trans. Faraday Soc.*, 1945, 41, 306.
109. Martin S. L. and Rees A. L. *G. Trans. Faraday Soc.*, 1954, 50, 343—352.
110. Gulbransen E. A. and Andrew K. F. *Electrochem. Soc.*, 1954, 101 (11), 560—566.
111. Gulbransen E. A. and Andrew K. F. *J. Metals N. Y.*, 1955, 7 (1), 136—144.
112. Mallet M. W. and Albrecht W. H. *Electrochem. Soc.*, 1957, 104 (3), 142—146.

113. Edwards R. K., Levesque P. and Cubicciotti D. J. Amer. Chem. Soc., 77 (5.3.55) 1307—1311.
  114. Edwards R. K. and Levesque P. J. Amer. Chem. Soc., 77, (5.3.55), 1312—1316.
  115. Bevington C. F., Martin S. L. and Mathews D. H. Proc. Internat. Conf. of Pure and Applied Chemistry, 1947, 1.
  116. Muhlenkamp G. T. and Schwarpe A. D. U. S. A. E. C. Report No. BMI 845 unclassified.
  117. Young A. P. and Schwartz C. M. U. S. A. E. C. Report No. BME 1100 unclassified.
  118. Sidhu S. S. and McGuire J. C. J. Appl. Phys., 1952, 23, 1237.
  119. Young A. P. and Schwartz C. M. Trans. Met. Soc. Amer. Inst. Mech. Engrs., 1958, 309—310.
  120. Frost B. R. J. Inst. Met., 1953—1954, 82, 456—462.
  121. Frost B. R. and Maskrey J. T. J. Inst. Met., 1953—1954, 82, 171—180.
  122. Rundle R. E. Amer. Chem. Soc., 69, 1947.
  123. Spedding F. H., Newton A. S., Warf J. C., Johnson O., Notorff R. M., Johns I. S. and Deane A. H. Nucleonics, 1949, 4, 4.
  124. Burke J. E. and Smith C. S. Amer. Chem. Soc., 1947, 69, 2500.
  125. Gueron J., Yaffe L. Nature. London, 1947, 160, 575.
  126. Gibb P. R., McSharrey J. J. and Kruschwitz H. K. J. Amer. Chem. Soc., 1952, 74, 6203—6207.
  127. Mulford R. N., Ellinger F. and Zacharissen W. H. Amer. Chem. Soc., 1954, 76, 297.
  128. Matraw H. C. Phys. Chem., 59, 93—94.
  129. Davies W. U. S. A. E. C. Report No. KAPL 1548, 1956 unclassified.
  130. Shulman N., Anderson J. S. and Blakey R. E. U. K. A. E. A. Report No. A. E. R. E. C/R 846 declassified.
  131. Mallett M. W. and Trzeciak M. J. Trans. Amer. Soc. Metals 50, pre—print no. 36.
  132. Baldwin W. M. Inr. The Metal Molybdenum, A. S. M., 1957, 279.
  133. Clauss A. and Forestier H. C. R. Acad. Sci., Paris 246, 1958, 3241—3243.
  134. Huber H., Kirschfeld L. and Sieverts A. Ber. dtsh. chem. Ges. 59 B, 1926, 2891.
  135. Kinchfield L. and Sieverts A. Z. Electrochem., 1930, 36, 123.
  136. Sieverts A. and Bergner E. Ber. dtsh. chem. Ges., 1911, 44, 2934.
  137. Hagen H. and Sieverts A. Z. Anorg. Chem., 1930, 185, 225.
  138. Martin E. Arch. Eisenhüttenw., 1929—1930, 3, 407.
  139. Sieverts A. and Brunig K. Arch. Eisenhüttenw., 1933—1934, 7, 641.
  140. Petch N. J. Phil. Mag., 1958, 3, 1089.
  141. Cottrell A. H. Trans. Amer. Inst. Mech. Engrs., 1958, 212, 192.
  142. Petch N. J. Fracture, Technology Press of Massachusetts Institute of Technology, John Wiley and Sons (N. Y.) and Chapman and Hall, London, 1959. Русский перевод: Атомный механизм разрушения. Metallurgиздат, 1963.
  143. Kunz F. W. and Bibb, A. E. U. S. A. E. C. Report No. KARL 2002, 1959 unclassified.
-

Редактор *В. И. Саррак*  
Редактор издательства *Е. И. Левит*  
Технический редактор *В. В. Михайлова*  
Обложка художника *В. М. Аладьева*

---

Сдано в производство 6/II 1963 г.

Подписано в печать 25/IV 1963 г.

Бумага 60 × 90<sup>1</sup>/<sub>16</sub> бум. л. = 3,75 печ. л. 7,5

Уч.-изд. л. 7,03

Тираж 2900

Заказ 1208

Цена 49 коп.

---

Металлургиздат,  
Москва Г-34, 2-й Обыденский пер., 14  
Типография Metallургиздата,  
Москва, Цветной б., 30

### ЗАМЕЧЕННЫЕ ОПЕЧАТКИ

Стр.	Строка	Напечатано	Должно быть	По чьей вине
54	Рис. 10	88%	8,8%	Перев.
64	20 сн.	0,1%	1,0%	»
65	Подпись к рис. 17	— — — скорость де- формации 0,508 мм/мин; — — — скорость дефор- мации 2,54 мм/мин	— — — скорость де- формации 2,54 мм/мин; — — — скорость дефор- мации 0,508 мм/мин	»
66	Рис. 18, ось абсцисс	Содержание водорода, % (ат.): 10; 20; 30; 40; 50; 60	Содержание водорода, % (ат.): 1,0; 2,0; 3,0; 4,0; 5,0; 6,0	»
76	Табл. 7	Значения энергии разрушения даны для случая испытаний с ударной скоростью деформации		Считч.
78	2 сн.	(1000)	(1000)	»
95	Табл. 13, графа 1	Вольфрам	$\alpha$ -вольфрам	Перев.

Цена 49 коп.