

На правах рукописи

ЯКОВЛЕВ ЮРИЙ АЛЕКСЕЕВИЧ

УДК 539.3

**ИЗМЕНЕНИЕ СТРУКТУРЫ И РАЗРУШЕНИЕ МАТЕРИАЛОВ, СОДЕРЖАЩИХ
ВОДОРОД**

Специальность : 01.02.04 - «Механика деформируемого твердого тела»

АВТОРЕФЕРАТ

**диссертации на соискание ученой степени
кандидата физики-математических наук**

Санкт-Петербург

2013

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте проблем машиноведения Российской академии наук (ИПМаш РАН).

Научный руководитель - доктор физико-математических наук, Беляев Александр Константинович

Научный консультант – доктор технических наук, Полянский Владимир Анатольевич

Официальные оппоненты:

Д.ф.-м.н. Бригаднов И.А., Горный университет

К.ф.-м.н. Суханов А.А., Санкт-Петербургский Государственный Политехнический Университет.

Ведущая организация: Санкт-Петербургский Государственный Университет

Защита состоится « ____ » сентября 2013г. в ____ часов

на заседании Диссертационного совета Д 002.075.01

Институт проблем машиноведения РАН по адресу:

199178, Санкт-Петербург, В.О., Большой пр., д.61. Актовый зал

С диссертацией можно ознакомиться в Диссертационном совете Д 002.075.01 по адресу: 199178, Санкт-Петербург, В.О., Большой пр., д.61.

Автореферат разослан « ____ » _____ 2013 г.

Ученый секретарь

диссертационного совета

доктор технических наук, профессор

Дубаренко В.В.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы.

Применение новых материалов и технологий, а также современные способы обработки способствуют снижению веса готовой продукции, повышению надежности и улучшению ее механических характеристик.

С усложнением и совершенствованием методов производства совершенствуется и контроль над выпускаемыми изделиями. Одной из важнейших характеристик отливки материала, из которой в дальнейшем изготавливаются элементы конструкций, является значение концентрации водорода. В некоторых случаях анализ содержания водорода проводится несколько раз: в расплаве и в готовом изделии. Предельно-допустимая концентрация водорода и технология проведения анализа для каждого сплава определены Техническими условиями. Предельно-допустимая концентрация водорода в сплавах невелика и не превосходит десятков миллионных массовых долей. Несмотря на столь малое значение концентрации водорода, он оказывает большое влияние на механические свойства материалов.

Водород в небольших количествах присутствует практически во всех металлических и неметаллических материалах. Основными источниками «естественного» водорода в металлах являются водородосодержащие жидкости (вода, масло) используемые при производстве металлов. Водород может накапливаться и из паров воды, содержащихся в воздухе. В случае вторичной переработки металлов, водород «приносится» в сплав с компонентами металлолома.

Эффекты, связанные с накоплением водорода, изучаются с XIX века и им посвящено множество работ. Большинство имеющихся работ посвящено изучению развития водородной хрупкости металлов. В силу низкой чувствительности традиционных методов определения концентрации водорода в твердой пробе применялось специальное насыщение материалов водородом. При этом концентрация водорода увеличивалась в 10-1000 раз. При таких концентрациях водорода могут проявляться специфические эффекты, которые не наблюдаются при реальной эксплуатации подавляющего большинства металлических изделий и конструкций. Такой подход не позволяет изучать реальные процессы накопления и переноса «естественного» водорода под действием тепловых и механических нагрузок. Предполагалось, что, когда количество водорода соответствует «естественным» значениям концентрации водорода, состояние развитой водородной хрупкости «еще далеко» и влияние водорода на механические свойства не является определяющим. Именно исследование малых значений концентраций водорода позволяет изучать начальные стадии процессов деградации механических свойств и изменения структуры, происходящих в «естественных» условиях эксплуатации.

Учет совместного влияния термомеханических нагрузок и естественных концентраций водорода на механические свойства и структуру материалов позволяет адекватно предсказывать поведение, срок эксплуатации и зоны критических напряжений материалов в условиях комплексного воздействия термомеханических и коррозионных факторов.

Эффекты, связанные с наличием водорода в материале, проявляются разнообразно. С прикладной точки зрения очень важно не только знать возможные проявления этих эффектов, но и использовать их, а также управлять ими. Для этих целей существуют модели, описывающие взаимодействие водорода с материалом.

Большинство известных механических моделей материалов, содержащих водород, описывают состояние материала, близкое к водородной хрупкости. При этом предполагается, что главным эффектом, определяющим свойства металла в присутствии водорода, является перенос атомов водорода движущимися дислокациями в процессе пластической деформации.

Для создания модели, описывающей влияние малых концентраций водорода необходимы новые экспериментальные данные о влиянии малых концентраций водорода на свойства и структуру различных материалов, что является отдельной, трудной экспериментальной задачей. Действительно, ведь необходимо не только точно измерить концентрации водорода на уровне $0,01-10$ [млн⁻¹], но и объяснить, как столь малые концентрации водорода влияют на свойства материала. Также необходимо определить, из-за чего и каким образом происходит накопление водорода при различных механических нагрузках.

Таким образом, изучение систем металл-водород выходит на новый уровень. Проблема влияния естественных концентраций водорода на механические свойства и структуру материалов является комплексной, требует разработки теоретических моделей и получения новых экспериментальных данных.

Цель работы – исследовать влияние малых концентраций водорода на структуру и механические свойства различных материалов. Провести математическое моделирование разрушения материалов под действием периодической и постоянной нагрузке с учетом перераспределения водорода как по объему образца, так и по энергиям связи.

Основные задачи работы:

1. Получение новой экспериментальной информации о влиянии водорода с различными энергиями связи на структуру и механические свойства материалов.
2. Построение математической модели, описывающей объемно-энергетическое перераспределение водорода при периодическом и постоянном нагружении.

Достоверность и обоснованность результатов. Полученные экспериментальные данные и выдвинутые гипотезы подтверждаются независимыми исследованиями. Разработанные теоретические модели влияния малых концентраций водорода на механические свойства материалов полностью адекватны экспериментальным данным, позволяют проводить их систематизацию, описание, прогнозировать свойства материалов и конструкций, их остаточный ресурс.

Положения, выдвигаемые на защиту:

1. Экспериментально обоснована гипотеза о том, что водород способствует измельчению структуры материалов.
2. Экспериментально установлено взаимосвязь характерного размера структуры и содержания в ней водорода. В структурах с меньшим характерным размером концентрация водорода выше.
3. Показано, что аккумуляция водорода, при периодической нагрузке, осуществляется в область максимальных растягивающих напряжений из прилегающих областей.
4. Разработана модель усталостного разрушения материала, учитывающая влияние малых концентраций водорода с различными энергиями связи, под действием периодической нагрузки.

5. Разработана модель деградации механических свойств стенок трубопроводов, накопления и перераспределения в них водорода с различными энергиями связи под действием механических нагрузок.
6. Экспериментально обнаружены ферромагнитные свойства у нержавеющей стали после барокриодеформирования.

Научная новизна

Получены новые экспериментальные данные о характере воздействия малых концентраций водорода на структуру и свойства материалов.

Установлено, что внедрение водорода в структуру материалов может привести к изменению размера структуры. Причем изменение носит обратимый характер – при удалении внедренного водорода структура восстанавливается.

Выявлены причины разрушения тонкопленочных интерфейсов при термо-механическом нагружении. Показано, что диффузия водорода из различных слоев интерфейса приводит к образованию водородных пузырей на поверхности, что приводит к отрыву интерфейса или разрушению защитной пленки. Показано, что более рыхлая защитная пленка ZrO_2 пропускает водород, в то время как пленка Al_2O_3 , имеющая лучшую адгезию, задерживает диффузию водорода.

Измерения концентраций водорода в образцах различных наноматериалов показали наличие корреляции между размером наноструктур и содержанием в них водорода. Обнаружено, что чем меньший размер имеют наноструктуры тем больше в них содержится водорода.

Показано, что барокриодеформирование приводит к изменению структуры материала, причем любые изменения структуры сопровождаются диффузией водорода. Впервые обнаружены ферромагнитные свойства у нержавеющей стали после барокриодеформирования.

Обнаружено особое распределение водорода по объему образца при периодическом нагружении.

Построена модель накопления и перераспределения водорода при циклическом нагружении материалов, которая позволяет интерпретировать процесс разрушения как неустойчивость системы при параметрическом резонансе. Применение этого подхода для случая постоянной нагрузки позволяет описать процесс образования усталостных трещин в трубопроводах.

Практическое значение

Водород оказывает сильное влияние на механические свойства материалов. Наличие водорода в материале может существенно изменить напряженно-деформированное состояние. Превышение «естественной» концентрации в 2 раза, как правило, необратимо и приводит к разрушению материала. Повышенная концентрация водорода является одной из главных причин холодного растрескивания сварных швов, охрупчивания стенок газо- и нефтепроводов, охрупчивания различных конструкционных материалов.

Полученные экспериментальные результаты позволяют по-новому взглянуть на проблему взаимодействия водорода с различными материалами. Для современных конструкционных материалов, обладающих специальными свойствами, влияние водорода оказывается значительно более сильным. Кроме того, использование водорода в качестве

источника энергии невозможно без четкого понимания процессов водородной деградации материалов используемых для изготовления устройств хранения и транспортировки водорода. Как правило, для этих целей используются сплавы железа. Полученные результаты можно использовать для разработки новых материалов, стойких к водородному охрупчиванию и для разработки принципиально новых методик диагностики.

Разработаны модели накопления и перераспределения водорода, которые позволяют производить более точные расчеты конструкций, так как учитывают взаимодействия материалов с водородом, а также его накопление и перераспределение по энергетическим уровням в процессе эксплуатации конструкций.

Апробация работы

Материал диссертационной работы докладывался и обсуждался на следующих российских и международных конференциях:

1. IHISM'07 Взаимодействие изотопов водорода с конструкционными материалами. Третья международная конференция и Третья международная школа молодых специалистов. г. С. -Петербург, 02-07 июля 2007г., Саров, 2007г.
2. V Международная научная конференция "Прочность и разрушение материалов и конструкций": Материалы конференции.- Т. 1. 12-14 марта 2008 г. Оренбург
3. RELMAS'2008 Assessment of reliability of materials and structures: problems and solutions Int. Conf., St.-Petersburg, Russia
4. Fourth European Conference on Structural Control St.-Petersburg, Russia, September 8-12 2008
5. VII международной конференции «Актуальные проблемы промышленной безопасности: от проектирования до страхования» 26-29 мая 2009г. Санкт-Петербург
6. II Всероссийская школа-семинар студентов, аспирантов и молодых ученых по направлению «наноматериалы», Рязань, 21-26 сентября 2009 г.
7. 26-th Danubia-Adria Symposium on Advances in Experimental Mechanics. September 23-26, 2009 Montanuniversitat Leoben Austria
8. XXXVII Summer School-Conference "Advanced Problem in Mechanics" July 1-5, 2010, St/-Petersburg (Repino), Russia IPME RAS 2010
9. VII Международной конференции посвященной памяти академика Г.В. Курдюмова, «Фазовые превращения и прочность кристаллов» Черноголовка, 30 октября -2 ноября 2012 г.
10. III Международной конференция "Актуальные проблемы прочности", Уфа 4-8 июня 2012 г.
11. X Всероссийский съезд по фундаментальным проблемам теоретической и прикладной механики, Нижний Новгород, 24-30 августа 2011 г.
12. 3rd Fatigue Symposium Leoben. Lightweight design. 18-19 April 2012 Leoben, Austria
13. 19th European Conference on Fracture/Fracture Mechanics for Durability, Reliability and Safety. Kazan, Russia, 26-31 August, 2012
14. 11-й Международной конференции «Пленки и покрытия-2013» 6-8 мая Санкт-Петербург 2013.

Публикации. Всего по материалам диссертации опубликовано 36 работ. В том числе 7 работ в рецензируемых журналах.

Структура и объем работы. Диссертация изложена на 130 страницах, содержит 34 рисунка, 5 таблиц, состоит из введения, обзора литературы, 3 глав и заключения.

Список использованной литературы включает 121 наименование работ отечественных и зарубежных авторов.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** дана характеристика проблемы, обоснована ее актуальность и практическая значимость, сформулированы основные положения, выносимые на защиту.

В обзоре литературы приведены основные результаты, полученные по данной тематике другими авторами, выявлена и обоснована недостаточность имеющихся экспериментальных данных и теорий.

Первая глава диссертационной работы состоит из трех параграфов.

В первом параграфе представлена двухконтинуальная модель. На основе этой модели проводились моделирование процесса диффузии водорода при постоянном и периодическом нагружении. Главной особенностью двухконтинуальной модели является учет водорода с различными энергиями связи. Сильно связанный водород считается прикрепленным к матрице твердого тела (первый континуум). Диффузно-подвижный водород перемещается внутри матрицы, взаимодействуя с ней (второй континуум).

Для одномерного случая полная система уравнений имеет вид:

$$\begin{aligned} \frac{\partial S^{(1)}}{\partial x} &= r^{(1)} \frac{\partial v^{(1)}}{\partial t} + J_{12} v^{(1)} + R_{12}, \quad r^{(1)} = r^{(0)} + r_H^+, \quad r_H^+ = m_H N_H^+, \\ S^{(1)} &= \frac{K_0 K_H}{n_0 K_H + n^+ K_0} e, \quad n_0 = \frac{N_0}{N_0 + N_H^+}, \quad n_H^+ = \frac{N_H^+}{N_0 + N_H^+}, \\ -\frac{\partial p}{\partial x} &= r^{(2)} \frac{\partial v^{(2)}}{\partial t} + J_{12} v^{(2)} + R_{21}, \quad r^{(2)} = r_H^- = m_H N^-, \\ p - p_0 @ r_H^- \times C_H^2 &= m_H N^- \times C_H^2, \\ \frac{\partial r^{(0)}}{\partial t} + \frac{\partial (r^{(0)} v^{(1)})}{\partial x} &= 0, \quad \frac{\partial N_H^+}{\partial t} + \frac{\partial (N_H^+ v^{(1)})}{\partial x} = \frac{J_{12}}{m_H}, \quad \frac{\partial N^-}{\partial t} + \frac{\partial (N^- v^{(1)})}{\partial x} = \frac{J_{21}}{m_H}, \\ R_{12} = -R_{21} &= k \frac{N^- m_H}{D(e)} (v^{(2)} - v^{(1)}), \quad J_{12} = -J_{21} = a N^- - b N_H^+. \end{aligned}$$

Верхним индексами (1) и (2) обозначены величины относящиеся к первому (твердое тело) и второму континууму (подвижный водород) соответственно. N^- - число подвижных частиц водорода, N^+ - число частиц водорода присоединенных к матрице материала, N_0 - число частиц, соединенных неиспорченными связями. $J_{12} v^{(1)}$ - реактивная сила, связанная с присоединением к частицам материала решетки подвижных, практически безмассовых, частиц водорода. R_{12} - внутренняя сила, определяющая реакцию взаимодействия между первой и второй компонентами сплошной среды, p - давление, r - плотность, m_H - масса частиц водорода, v - скорость, r_H^- - плотность подвижных частиц водорода, a, b, C_H^2, k - некие константы материала, $D(e)$ - сечение канала диффузии, которое зависит от деформации e .

Во втором параграфе представлено моделирование процесса диффузии водорода при периодическом нагружении. Применение двухконтинуальной модели к случаю периодического нагружения приводит к уравнению баланса связанного и свободного водорода:

$$\frac{\partial^2 n_H^+}{\partial t^2} + (a + b) \frac{\partial n_H^+}{\partial t} - \frac{C_H^2}{k} D(e) \left[b \frac{\partial^2 n_H^+}{\partial x^2} + \frac{\partial^3 n_H^+}{\partial t \partial x^2} \right] = 0$$

Решение данного уравнения по методу Фурье приводит к уравнению для компоненты зависящей от времени:

$$\ddot{T} + 2G(1 + g + 2m \cos \omega t) \dot{T} + W^2(1 + 2m \cos \omega t) T = 0$$

где введены следующие замены:

$$D(e) = D_0 + D_1 e \cos(\omega t)$$

$$G_0 = g_x^2 \frac{C_H^2}{k} D_0, G_1 = g_x^2 \frac{C_H^2}{k} D_1 e, 2m = G_1 / G_0, 2G = G_0, g = (a + b) / G_0, W^2 = b G_0$$

Полученное уравнение может пониматься как обобщенное уравнение Матье. Дальнейшее решение уравнения позволяет получить функциональную зависимость $\mu = \mu(\omega)$, которая является границей области устойчивости.

$$\mu^2 = \frac{\left[\Omega^2 - \left(\frac{\omega}{2} \right)^2 \right]^2 + [\Gamma \omega (1 + \gamma)]^2}{\Omega^4 + \Gamma^2 \omega^2}$$

Часть зависимости $\mu = \mu(\xi)$ при $\xi \geq 0$ показана на рисунке 1.

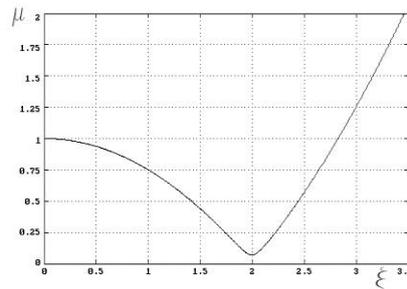


Рисунок 1. Граница области устойчивости.

Полученный результат позволяет интерпретировать усталостное разрушение в материалах, содержащих водород как проявление неустойчивости вследствие квазипараметрического резонанса. Полученные результаты хорошо согласуются с тем, что при усталостном нагружении всегда существует безопасный уровень нагрузок, при котором разрушение не происходит. Этот уровень дается формулой:

$$\mu^2 = \left(\frac{\Omega^2}{\beta^2} + \frac{\alpha + \beta}{\beta} \right) \left(\frac{\Omega^2}{\beta^2} + 1 \right)^{-1}$$

В третьем параграфе приведено моделирование диффузии водорода на примере трубы под внутренним давлением. Хорошо известно, что водород накапливается в стенках трубы и вызывает усталостные трещины. Такие трещины имеют характер продольных расслоений внутри трубы. Обычно наличие таких трещин объясняют образованием микродефектов в

процессе проката металла. Однако анализ показывает, что такие дефекты образуются из-за водорода.

Предполагается, что исследуемая труба находится в состоянии плоской деформации. Проблема плоской упругости рассматривается в осесимметричном случае. Предполагается, что переходные процессы в материале завершены и установлено стационарное распределение подвижного и связанного водорода. Уравнение равновесия сводится к одному уравнению, которое записано с помощью безразмерной радиальной координаты $\rho = r/R$.

$$\frac{d\sigma_r}{d\rho} + \frac{\sigma_r - \sigma_\phi}{\rho} = 0.$$

Закон Гука:

$$\sigma_r = \frac{E_+}{1-\nu_+^2} [\varepsilon_r + \nu_+ \varepsilon_\phi], \quad \sigma_\phi = \frac{E_+}{1-\nu_+^2} [\varepsilon_\phi + \nu_+ \varepsilon_r],$$

где параметры с нижним индексом «+» означают, что на них воздействует связанный водород.

Уравнение для осесимметричной нагрузки имеет чисто геометрическую природу, так как оно не зависит от концентрации водорода:

$$\varepsilon_r = \frac{du}{dr} = \frac{1}{R} \frac{du}{d\rho}; \quad \varepsilon_\phi = \frac{u}{r} = \frac{1}{R} \frac{u}{\rho}$$

где u означает радиальное смещение.

Уравнение равновесия в перемещениях принимает вид:

$$u'' + \alpha \left[\frac{u'}{\rho} - \frac{u}{\rho^2} \right] = 0$$

где $\alpha = n_+ + (1 - n_0) \frac{1 + n_+}{1 + n_0} \frac{K_0}{K_+} = n_+ + (1 - n_+) \frac{1 + n_+}{1 + n_0} \frac{E_0}{E_+}$.

Рассмотрена труба под внутренним давлением при следующих граничных условиях

$$\rho = 1, \quad \sigma_r = -p_i; \quad \rho = \Gamma/R = \gamma, \quad \sigma_r = p_e$$

и приведены выражения для напряжений в случае $p_e = 0$:

$$S_r = p_i \frac{1}{1 - g^{-(a+1)}} \left(g^{-(a+1)} - r^{-(a+1)} \right),$$

$$S_\phi = p_i \frac{1}{1 - g^{-(a+1)}} \left[g^{-(a+1)} - \frac{1 - n_+ a}{n_+ - a} r^{-(a+1)} \right].$$

Результаты моделирования представлены на рисунках 2-3. Все фигуры изображают зависимость безразмерного напряжения S/ρ от безразмерного радиуса ρ .

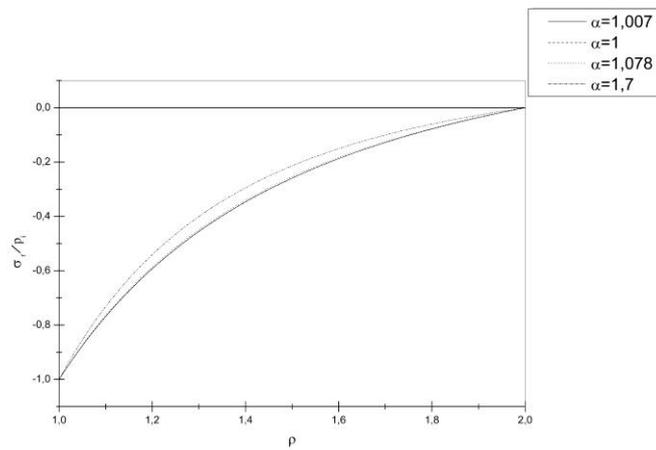


Рисунок 2. Радиальные напряжения. Труба с толстой стенкой.

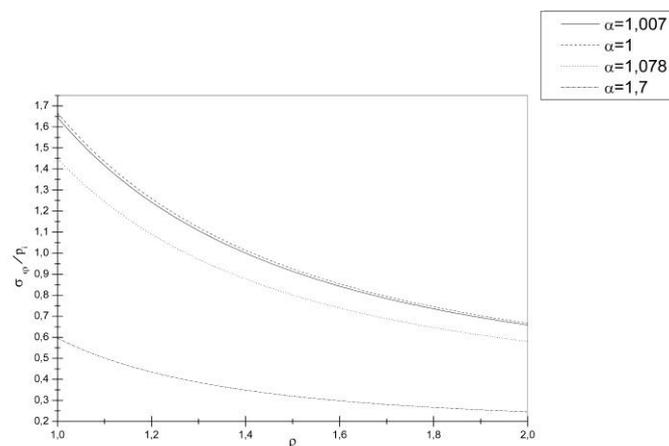


Рисунок 3. Окружные напряжения. Труба с толстой стенкой.

Как видно из рисунков, в основном, радиальные напряжения не зависят от содержания водорода в материале (рисунок 2). Действительно, разница в напряжениях не более 5% в случае трубы с толстой стенкой. Следует обратить внимание, что радиальные напряжения сжимающие и согласно гипотезе Горского водород движется в область растягивающих напряжений. Это приводит к увеличению связанного водорода, который понижает модуль упругости.

В отличие от радиальных напряжений наблюдается сильное влияние водорода на окружные напряжения. Для небольших концентраций водорода этот эффект невелик. Однако для больших концентраций водорода разница между окружными напряжениями в материале с водородом и чистом материале достигает 6 раз.

Проведенное исследование показало, что идет процесс диффузии водорода из транспортируемой среды, который приводит к накоплению водорода в теле трубы и изменению механических свойств материала, что в свою очередь приводит к образованию расслоений и трещин.

Выводы по главе 1.

В главе 1 проведено численное моделирование процесса периодического нагружения материала с учетом влияния водорода. Получены условия разрушения материала, содержащего водород при приложении периодической нагрузки. Изучена область

устойчивости решений. Полученный результат позволяет интерпретировать усталостное разрушение, как проявление неустойчивости при параметрическом резонансе. Исходя из формы границы устойчивости, получен уровень безопасной нагрузки, при котором разрушение не происходит. Построенная модель адекватно описывает усталостное разрушение.

Проведено моделирование процесса диффузии водорода при постоянном напряжении. Применение двухконтинуальной модели позволяет объяснить эффект перераспределения водорода и накопление дефектов в трубе. На примере трубы под внутренним давлением получены поля напряжений. Показан эффект наличия водорода. Проведенное исследование, показало, что водород практически не влияет на радиальные напряжения, но оказывает сильное влияние на окружные напряжения. Установлено, что происходит накопление водорода в теле трубы, которое приводит к образованию трещин.

Вторая глава диссертации посвящена экспериментальному исследованию влияния водорода на структуру и свойства материалов. Глава состоит из 4 параграфов. В первом параграфе приведены результаты исследования пружинной стали 70 после гальванического оцинкования. Целью настоящей работы было выявление причин разрушения пружин и установление закономерностей влияния водорода на структуру и свойства, как самой гальванически оцинкованной углеродистой стали, так и ее цинкового покрытия, после его нанесения и последующего отжига для удаления водорода из материала пружины и покрытия.

Для исследования были взяты образцы стали 70 до гальванического оцинкования, после оцинкования, после оцинкования и термообработки и после оцинкования и механически удаленным покрытием.

Экспериментальное исследование показало неэффективность термообработки, ведь значительная часть водорода при гальваническом оцинковании проникает в основной металл и остается там после термообработки. Причем исходная концентрация водорода в металле не прошедшем оцинкование составляет 1 [млн⁻¹], а после оцинкования 8 [млн⁻¹]. После термообработки концентрация водорода снижается всего до 7 [млн⁻¹]. Для данного типа стали такая концентрация является предельной, поэтому и происходило разрушение пружин.

Исследования с применением микроскопии показали, что диффузия водорода из материала при термообработке приводит к разрушению целостности цинкового покрытия. Дальнейшие исследования с применением микроскопа показало, что при гальваническом оцинковании на глубине до 15-20 мкм исходная структура стали претерпевает заметные изменения, а именно дисперсность структуры заметно повышается. Нужно отметить, что изменение структуры металла наблюдается только у образца прошедшего гальваническое оцинкование, приводящее к наводороживанию. Причем это не связано с какими-либо химическими изменениями в составе металла, кроме повышенной концентрации водорода. После обезводороживания структура стали восстановилась, т.е. избавившись от лишнего водорода структура стали восстановилась. Таким образом, можно сделать вывод о том, что наводороживание способствует измельчению структуры или чем больше водорода содержится в металле тем мельче размер его структуры, причем этот эффект обратим.

Во втором параграфе проведено исследование причин отслоения пленок систем O_x-Si-O_x, где O_x – оксиды Al₂O₃ или ZrO₂. Данные образцы представляют собой многослойное покрытие на основе из кремния с толщиной слоев порядка 100 – 200 нм и служат для

передачи информации о параметрах плазмы в объеме реактора проекта ИТЕР. Отражающий слой - чистый алюминий. Сверху этот слой покрыт защитным прозрачным слоем окислов алюминия или циркония. Образцы с различным типом покрытия подвергались воздействию пучков ионов дейтерия с различной начальной энергией. Это воздействие сопровождается очень быстрым прогревом поверхности зеркала. После облучения на поверхности зеркал наблюдались блистерные отслоения, как защитного покрытия, так и зеркального слоя. Такой характер разрушения не сводится к температурным напряжениями, так как они должны быть равномерными по плоскости зеркала. Отколы, напротив, происходили в отдаленных друг от друга областях очень небольшой площади.

Были проведены отдельные измерения потоков водорода и дейтерия из подложек образцов с различным покрытием. Экспериментально установлено, что именно диффузия остаточного водорода, находящегося в подложке монокристаллического кремния приводит к расслоениям интерфейсов. Эти расслоения фактически являются результатом разрушения интерфейса под действием внутреннего давления водорода, диффундирующего из кремниевой подложки. Нагревание приводит к ускорению процесса диффузии водорода в полупроводниковых элементах и именно это приводит к быстрому перераспределению водорода и разрушению структуры тонких пленок зеркала и защитного слоя.

В третьем параграфе приведено исследование платиновых наноструктурных катализаторов. На основе анализа содержания водорода сделан вывод, о том, что наноструктурные образцы, сделанные по одинаковой технологии, существенно отличаются. О чем свидетельствует различная каталитическая активность данных образцов. На основе экспериментов, проведенных с наноструктурными объектами, сделан вывод, о том, что чем меньше размер структуры, тем больше в ней содержится водорода.

В четвертом параграфе проведено исследование влияния водорода при больших пластических деформациях металлов. Проведено измерения концентраций водорода в образцах нержавеющей стали после барокриодеформирования (БКД). Анализ экспериментальных данных показал, что образцы прошедшие БКД отличаются распределением водорода по энергиям связи от исходного, недеформированного образца. Главное отличие – наличие дополнительного энергетического состояния водорода в образцах, прошедших БКД. Дальнейшие исследования диффузии водорода показали, что разрушение образовавшейся структуры происходит при нагревании до 500 °С и сопровождается эмиссией водорода. Устойчивость структуры до 500 °С подтверждается результатами сторонних исследований с использованием других методов. На основе полученных данных сделан вывод, что перестройка структуры, образовавшейся при БКД, происходит одновременно с эмиссией водорода. Сделан вывод, что водород можно использовать как индикатор состояния структуры металлов.

В процессе экспериментов были обнаружены ферромагнитные свойства у образцов нержавеющей стали прошедших БКД. После нагревания до 500 °С, одновременно с укрупнением структуры, происходит разрушение образовавшихся упорядоченных наноструктур и сталь теряет ферромагнитные свойства.

Выводы по главе 2.

В главе 2 приводятся экспериментальные данные, полученные в процессе исследования распределения водорода в различных материалах, и анализ полученных экспериментальных данных. Установлено, что водород изменяет структуру материала. Это, в свою очередь, может привести изменению механических свойств материала и его

разрушению. Используя стандартный метод определения содержания водорода в твердом теле, получена связь между структурой материала и величиной концентрации водорода. Установлено, что во многих случаях водород можно использовать как индикатор состояния структуры материалов.

Глава 3 состоит из двух параграфов, в которых описаны результаты экспериментального исследования влияния периодического нагружения на распределение водорода.

В первом параграфе рассматриваются пластины из алюминий-магниевого сплава 1424 толщиной $h = 4$ мм. В пластинах при циклическом нагружении образовались усталостные трещины. Были измерены потоки водорода из различных частей пластины. Обнаружено, что значение концентрации водорода на уровне трещины примерно в 2 раза превышает фоновые значения. Повышенное содержание водорода наблюдается не только на линии трещины, но и на ее продолжении, где она не видна.

Дополнительным индикатором разрушения является распределение водорода по ловушкам различной природы, оцениваемое по числу и соотношению площадей пиков экстракционной кривой. Экстракционная кривая это временная зависимость потока водорода выделившегося из образца при нагреве в вакууме. Форма экстракционной кривой на линии усталостной трещины имеет характерные особенности (рисунок 4).

Эти особенности связаны с изменением распределения водорода по энергиям связи в зоне разрушения.

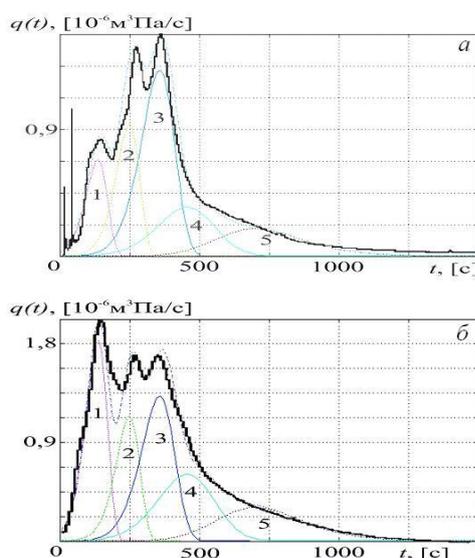


Рисунок 4. экстракционная кривая и ее аппроксимация для алюминий-магниевого сплава АМг-5 в исходном, ненагруженном, состоянии (а) и после циклического нагружения до трещинообразования (б), образец вырезан на линии усталостной трещины

Изменения концентрации водорода при усталостном нагружении происходят в основном в ловушках с высокой диффузионной подвижностью (пик № 1, энергия связи водорода 0,46 эВ), накапливается также и более связанный водород (пик № 5, энергия связи 0,6 эВ). В остальных ловушках содержание водорода изменилось в значительно меньшей степени.

Таким образом, при механическом циклическом нагружении происходит как накопление водорода в зоне разрушения, так и его перераспределение по энергиям связи.

Во втором параграфе были измерены потоки водорода из образцов алюминиевого сплава после усталостных механических испытаний на одноосное растяжение-сжатие. Образцы изготовлены из сплава алюминий-медь-свинец и имели гантелеобразную форму.

Гантели испытывались с разной нагрузкой и разным количеством циклов нагружения. У части испытываемых образцов после механических испытаний произошло разрушение в области шейки. После испытаний на одноосное растяжение было измерено содержание водорода в различных частях каждой гантели. Схема нарезки образцов представлена на рисунке 5, а параметры нагружения и результаты исследования содержания водорода приведены в таблице №1.

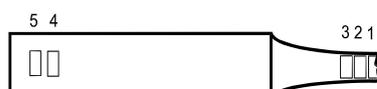


Рисунок 5. Схема нарезки образцов для анализа содержания водорода.

Таблица 1. Параметры нагружения и результаты измерений.

номер образца	Амплитуда, МПа	количество циклов нагружения, млн	состояние	Q ₁ , [млн-1]	Q ₂ , [млн-1]	Q ₃ , [млн-1]	Q ₄ , [млн-1]
1	140	10	целый	0,49	0,47	0,46	0,6
2	160	5,44	целый	0,5	0,52	0,44	0,57
3	180	3,21	разрушен	0,94	0,73	0,44	0,62
4	180	0,84	разрушен	0,93	0,79	0,82	0,8
5	180	0,35	целый	0,74	1,04	0,84	0,81
6	0	0	исходный	0,4	0,6	0,58	0,57

Проведя серию экспериментов, я измерил концентрации водорода в различных частях гантели. На рисунке 6 приведены результаты данного исследования - диаграмма распределения концентраций водорода по длине гантели

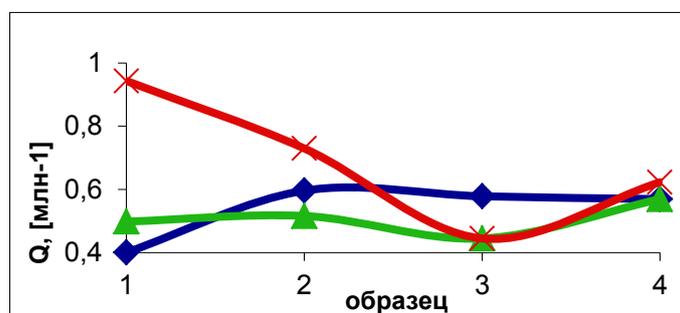


Рисунок 6. Распределение концентраций водорода по длине гантели.

Синим цветом на рисунке 6 изображена кривая распределения водорода для исходного образца с 0 количеством циклов нагружения. Видно, что распределение концентраций водорода по длине образца практически равномерное, за исключением точки

№1 (область шейки). Снижение концентрации водорода в данной области можно объяснить прогревом образца, а следовательно, и потерей части водорода, при проточке гантели на токарном станке.

Зеленым цветом обозначена кривая для образца прошедшего 5,44 млн. циклов нагружения с амплитудой 160 МПа и при этом он не разрушился. Сравнивая с исходным образцом, заметно, что в недеформируемой области (область 4) концентрация осталась на том же уровне, но дальше в областях 2 и 3 произошло обеднение, но при этом наблюдается рост концентрации водорода в области шейки. Происходит некий гармонический процесс, в результате которого идет накопление водорода в области шейки, при этом обедняются соседние области. Отсюда можно сделать вывод, что при периодическом нагружении накопление водорода в одних областях происходит за счет обеднения соседних областей, а не за счет аккумуляирования водорода из атмосферы.

Аналогичный процесс, но в более яркой форме, можно увидеть на примере образца прошедшего 3 млн. циклов с амплитудой 180 МПа (кривая красного цвета). При усталостных испытаниях образец разрушился. Для всех разрушенных образцов характерны значения концентраций водорода, в несколько раз превышающих исходное значение.

Заключение к главе 3.

Измерены потоки водорода из образцов, прошедших усталостное, периодическое нагружение. Установлено, что при действии периодической нагрузки происходит перераспределение водорода не только по объему материала, но и по энергиям связи.

Установлено, что количество циклов и параметры нагружения образцов влияют на перераспределение концентраций водорода.

Заключение

В результате проведенных разработок, теоретических и экспериментальных исследований установлено, что даже при малых концентрациях водорода, он может стать причиной разрушения материалов, даже если явных признаков традиционной водородной хрупкости не наблюдается. Изменение структуры, образование микродефектов, рост микротрещин связаны с перераспределением водорода, как по энергиям связи, так и по объему материала.

На базе двухконтинуальной модели описаны процессы деградации механических свойств материалов при постоянной и периодической нагрузке. В процессе моделирования периодического нагружения было получено уравнение, связывающее значение концентрации водорода в нагружаемом материале и параметры внешнего воздействия. При решении этого уравнения получена область устойчивости решений. Полученные результаты позволяют интерпретировать усталостное разрушение в материалах, содержащих водород, как проявление неустойчивости вследствие квазипараметрического резонанса. Результаты хорошо согласуются с тем, что при усталостном нагружении всегда существует безопасный уровень нагрузок, при котором разрушение не происходит. Анализ области устойчивости решений позволяет определить этот уровень.

При моделировании постоянного нагружения, материала содержащего водород, получены результаты, объясняющие образование трещин в трубопроводах. Образование трещин в трубе обычно объясняют наличием дефектов при производстве трубы. Однако, проведенное исследование показало, что идет процесс диффузии водорода из транспортируемой среды в материал трубы, который приводит к накоплению водорода и, как

следствие, к изменению механических свойств материала, что, в свою очередь, приводит к образованию расслоений и трещин.

Проведенные исследования влияния малых концентраций водорода показали, что наличие водорода может существенно изменить структуру и свойства материала. Показано, что чем меньше размер зерен структуры, тем больше в ней содержится водорода. Изменение состояния структуры происходит одновременно с изменением состояния водорода в этой структуре. Поэтому водород может быть использован в качестве индикатора свойств структуры.

Исследования диффузии водорода из многослойных тонкопленочных интерфейсов на кремниевой подложке позволили понять причины образования блистерных отслоений пленок. Показано, что в результате диффузии водорода защитные пленки имеющие лучшую адгезию к подложке отслаиваются быстрее, чем более рыхлые пленки.

Выполнено исследование влияния периодического нагружения на перераспределение водорода. Обнаружено, что периодическое нагружение приводит к особому перераспределению водорода по объему образца. Увеличение концентрации в области с максимальными напряжениями происходит за счет уменьшения концентрации в соседних областях. Причем количество циклов нагружения до разрушения образца связано с величиной концентрации водорода. Установлено, что периодическое нагружение приводит не только к объемному перераспределению водорода, но и к перераспределению водорода по энергиям связи.

Список публикаций автора по теме диссертации.

Публикации в журналах рекомендованных ВАК РФ:

1. А.М. Полянский, В.А. Полянский, Ю.А. Яковлев. Исследование процессов усталости и разрушения металлических материалов с привлечением метода определения энергии связи водорода в твердом теле. Деформация и разрушение материалов №3 2009, с. 39-43.
2. Черняева Е.В. , Полянский А.М., Полянский В.А., Яковлев Ю.А. „Естественный“ водород и акустическая эмиссия в стали X18H10T после барокриодеформирования. Журнал технической физики. - 2010. - том 80, вып. 7. - с.143-146.
3. Е.В. Черняева, П.А. Хаймович, А.М. Полянский, В.А. Полянский, Д.Л. Мерсон, Е.Г. Замлер, Ю.А. Яковлев, Влияние барокриодеформирования на содержание водорода и акустическую эмиссию в техническом титане ВТ1-0// Журнал технической физики, 2011, том 81, вып 4. с. 131-134
4. А.М. Полянский, В.А. Полянский, Ю.А. Яковлев, Исследование полноты дегазации образцов при анализе содержания водорода в алюминиевых сплавах// Металлург 2011 №4 с. 87-92
5. Яковлев Ю.А. Параметрическая неустойчивость материалов, накапливающих водород, при циклическом механическом нагружении// Вестник Нижегородского Университета им. Н.И. Лобачевского №4 часть 4, Нижний Новгород ИНГ 2011, с1890-1891.

6. Беляев А.К., Полянский А.М., Полянский В.А., Яковлев Ю.А. Параметрическая неустойчивость при циклическом нагружении как причина разрушения материалов, содержащих водород // Изв. РАН. МТТ. 2012. № 5. С. 53-57.
7. АСТА МЕCHANICA А.К.Belyaev, V.A.Polyanskiy, Yu.A.Yakovlev. Stresses in pipeline affected by hydrogen. Acta Mechanica, vol. 224, No. 3-4, pp. 176-186, 2012.

Публикации в других источниках:

1. А.М. Полянский, В.А. Полянский, Ю.А. Яковлев. Методы определения энергий связи водорода в твердом теле, реализованные на базе анализатора водорода АВ-1. IHISM'07 Взаимодействие изотопов водорода с конструкционными материалами. Третья международная конференция и Третья международная школа молодых специалистов. г. С. -Петербург, 02-07 июля 2007г., Саров, 2007г. с.342-244.
2. А.М. Полянский, В.А. Полянский. Ю.А. Яковлев. Методы определения энергий связи водорода в твердом теле, реализованные на базе анализатора водорода АВ-1. Сборник докладов Третьей международной конференции и Третьей международной Школы молодых ученых и специалистов «Взаимодействие изотопов водорода с конструкционными материалами»(IHISM – 07) г.С. -Петербург, 02-07 июля 2007г., Саров, 2007г. с.343-351.
3. Черняева Е.В. , Полянский А.М., Мерсон Д.Л., Полянский В.А., Яковлев Ю.А. Влияние термообработки на концентрацию водорода и параметры акустической эмиссии в стали 20. V Международная научная конференция "Прочность и разрушение материалов и конструкций": Материалы конференции.- Т. 1. 12-14 марта 2008 г. Оренбург, Россия/Науч. ред. С.Н. Летута, Г.В. Клевцов: Изд-во ГОУ ОГУ, 2008. Стр.292-298.
4. V.A. Polyanskiy, A.M. Polyanskiy, Yu. A. Yakovlev. Influence of the low hydrogen concentration to the fatigue and destruction process. RELMAS'2008 Assessment of reliability of materials and structures: problems and solutions Int. Conf., St.-Petersburg, Russia, June 17-20, 2008 ISBN 978-5-7422-1856-2, St.-Petersburg State Polytechnic University, 2008, V.1. p.297-301
5. А.М. Полянский, В.А. Полянский. Ю.А. Яковлев. Анализ водорода как индикатора не идеальности структур. Аморфные и микрокристаллические полупроводники. Сборник трудов VI Международной конференции 07-09 июня 2008г. Санкт-Петербург. с. 178-179.
6. V.A. Polyanskiy, A.M. Polyanskiy, D.A. Indeitcev, Yu. A. Yakovlev. Investigation of hydrogen indicators of the materials brittleness, fatigue and destruction. Proceedings of the Fourth European Conference on Structural Control St.-Petersburg, Russia, September8-12 2008, V 2, p 613-621.
7. А.М. Полянский, В.А. Полянский. Ю.А. Яковлев. Применение нового измерительного комплекса по определению содержания водорода и его распределения по энергиям связи к исследованию и контролю свойств наноматериалов, металлов и полупроводников. Высокие технологии – стратегия XXI века. Материалы десятого юбилейного международного форума «Высокие технологии XXI века» 21-24 апреля 2009г. Москва. с.37-41.
8. Индейцев Д.А., Полянский А.М., Полянский В.А., Яковлев Ю.А. Водород как основная причина аварийного разрушения и индикатор накопления повреждений.

- Материалы VII международной конференции «Актуальные проблемы промышленной безопасности: от проектирования до страхования» 26-29 мая 2009г. Санкт-Петербург, с.173-183.
9. Беляев А.К., Полянский А.М., Полянский В.А., Яковлев Ю.А. The Determination of the Small Hydrogen Traps as Nucleus of Fatigue and Destruction. Advances in materials science editors: D. Kusnezov, O.N. Shubin ISBN 978-1-61584-923-9 p. III-12, III-16, 2009.
 10. Черняева Е.В., Полянский А.М., Полянский В.А., Яковлев Ю.А. Hydrogen diagnostics of microdefects and nanostructures in materials. 26-th Danubia-Adria Symposium on Advances in Experimental Mechanics. September 23-26,2009 Montanuniversitat Leoben Austria p. 179.
 11. Беляев А.К., Индейцев Д.А., Полянский В.А., Яковлев Ю.А. Two-continuum models of the dissolved hydrogen influence on strength of materials. APM 2010 Book of abstracts. XXXVII Summer Schoool-Conference “Advanced Problem in Mechanics” July 1-5, 2010, St-Petersburg (Repino), Russia IPME RAS 2010, p.26.
 12. Индейцев Д.А., Полянский В.А., Яковлев Ю.А. The hydrogen material interaction during cyclic mechanical loading. APM 2010 Book of abstracts. XXXVII Summer Schoool-Conference “Advanced Problem in Mechanics” July 1-5, 2010, St/-Petersburg (Repino), Russia IPME RAS 2010, p.47.
 13. Черняева Е.В. , Полянский А.М., Полянский В.А., Яковлев Ю.А. „Smart hydrogen” and its determination in micro and nanosructures in materials. APM 2010 Book of abstracts. XXXVII Summer Schoool-Conference “Advanced Problem in Mechanics” July 1-5, 2010, St-Petersburg (Repino), Russia IPME RAS 2010, p.79.
 14. Беляев А.К., Индейцев Д.А., Полянский В.А., Яковлев Ю.А. Two-continuum models of the dissolved hydrogen influence on strength of materials. Proceedings of the XXXVIII Summer School – Conference “Advanced Problem in Mechanics” APM 2010 July 1-5, 2010, St-Petersburg (Repino), Russia IPME RAS St.-Petersburg, 2010, p.67-71.
 15. Полянский В.А., Яковлев Ю.А. The hydrogen material interaction during cyclic mechanical loading. Proceedings of the XXXVIII Summer School – Conference “Advanced Problem in Mechanics” APM 2010 July 1-5, 2010, St/-Petersburg (Repino), Russia IPME RAS St.-Petersburg, 2010, p.756-763.
 16. Черняева Е.В. , Полянский А.М., Полянский В.А., Яковлев Ю.А. „Smart hydrogen” and its determination in micro and nanosructures in materials. Proceedings of the XXXVIII Summer School – Conference “Advanced Problem in Mechanics” APM 2010 July 1-5, 2010, St/-Petersburg (Repino), Russia IPME RAS St.-Petersburg, 2010, p.545-550.
 17. Яковлев Ю.А. Водородная диагностика наноматериалов. Труды второй всероссийской школы-семинара студентов, аспирантов и молодых ученых по направлению «наноматериалы», Рязань, РГРТУ 2009.- Том1.- стр.90-91.
 18. Яковлев Ю.А. Параметрическая неустойчивость материалов, накапливающих водород, при циклическом механическом нагружении// X Всероссийский съезд по фундаментальным проблемам теоретической и прикладной механике. Вторая Всероссийская школа молодых ученых-механиков. Современные Методы механики. Нижний Новгород ИНГ 2011 с. 219-220.
 19. E. V. Chernyaeva, P. A. Khaimovich, A. M. Polyanskii, V. A. Polyanskii, D. L. Merson, E. G. Zamler, and Yu. A. Yakovlev, Influence of Barocryodeformation on the Hydrogen

Concentration

and Acoustic Emission in VT1-0 Commercial Titanium// TECHNICAL PHYSICS Vol. 56 No. 4 2011 p.560-563

20. V.Polyanskiy, A.Polyanskiy, Y.Yakovlev. The material interaction with the solute hydrogen during fatigue failure //W. Eichlseder, F. Grun, 3rd Fatigue Symposium Leoben. Lightweight design. 18-19 April 2012 Leoben, Austria. Conference transcript. ISBN: 978-3-902544-03-02.-Leoben:Montanauniversitat.-2012.-p.191-201.
21. Индейцев Д.А., Полянский В.А., Семенов Б.Н., Стерлин М.Д., Яковлев Ю.А. Диффузия водорода в металлах при усталостном разрушении. "Математическое моделирование и биомеханика в современном университете", Тезисы докладов VII Всероссийской школы –семинара. Пос.Дивноморское, 28 мая - 1 июня 2012 г., Ростов-на-Дону, Изд-во Южного федерального университета, 2012 г., 120 с., с.60-61.
22. Яковлев Ю.А. Водородный мониторинг дефектной структуры материалов // Труды ЛП Международная конференция "Актуальные проблемы прочности" 4-8 июня 2012г., -Уфа.- 2012. с. 95
23. Полянский А.М., Полянский В.А., Яковлев Ю.А. Водородный мониторинг для исследований и технологического контроля кремния и структур на его основе //Книга Тезисов IX Международной конференции и VIII Школы молодых ученых «Кремний - 2012» 9-13 июля 2012 г. Санкт-Петербург ФГБУН ФТИ РАН им А.Ф. Иоффе-2012-с.139
24. Dmitry Indeitsev , Vladimir Polyanskii , Boris Semenov , Mikhail Sterlin and Yury Yakovlev. Hydrogen Diffusion in Metals under fatigue failure 19th European Conference on Fracture/Fracture Mechanics for Durability,Reliability and Safety.Kazan, Russia, 26-31 August, 2012. Book of Abstracts, p.185
25. Полянский А.М., Полянский В.А., Яковлев Ю.А., Создание системы метрологического обеспечения измерений концентрации водорода в металлах - основа повышения безопасности нефтегазовой отрасли//Вторая всероссийская конференция «Метрология и стандартизация нефтегазовой отрасли -2012» Тезисы докладов. 3-5 октября 2012г. Санкт-Петербург, ФГУП «ВНИИМ им. Д.И. Менделеева»-2012-с.54-55.
26. Яковлев Ю.А. Процессы диффузии водорода и образования дефектов при циклическом нагружении// VII Международной конференция фазовые превращения и прочность кристаллов. Черноголовка. 30октября-2 ноября 2012г. тезисы. С. 132
27. Мухин Е.Е., Полянский А.М., Полянский В.А., Яковлев Ю.А. Исследование разрушения интерфейсов тонкопленочных структур при термомеханическом нагружении// VII Международной конференция фазовые превращения и прочность кристаллов. Черноголовка. 30октября-2 ноября 2012г. тезисы. С. 133
28. A.K. Belyaev, A.M. Polyanskiy, V.A. Polyanskiy and Yu.A. Yakovlev, "Parametric Instability in Cyclic Loading as the Cause of Fracture of Hydrogenous Materials," Mech. Solids. 47 (5), 533-537 (2012).
29. А.М. Полянский, В.А. Полянский, Яковлев Ю.А. «Водородная диагностика покрытий», тезисы докладов, 11-я Международная конференция «Пленки и покрытия 2013», Санкт-Петербург 6-8 мая 2013, Издательство Политехнического университета. С. 63-65