

С.Г. МАМЯН, А.В. АНДРИАСЯН

ИССЛЕДОВАНИЕ ВОДОРОДНОГО ОХРУПЧИВАНИЯ ПРИ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ТЕРМОМЕХАНИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКЕ (ВТМО) ПОРОШКОВЫХ СТАЛЕЙ

Установлено, что при прямой ВТМО порошковых сталей общее количество водорода, находящегося в виде твердого раствора и в молярном состоянии, аккумулированного в порах, может достигнуть 10...20 $\text{см}^3/100 \text{ г}$ металла. Это приводит к флокенообразованию и ухудшению механических свойств, особенно при жестких методах испытаний.

Ключевые слова: водородное охрупчивание, термомеханическая обработка, флокенообразование, интеркристаллитная хрупкость, обезводораживание.

При получении высокопрочных ($\sigma_{\text{в}}=1500\ldots2400 \text{ МПа}$) конструкционных деталей и инструментов из порошковых стальных заготовок путем спекания в водородной среде и последующей горячей пластической деформации (ковка, штамповка, экструзия, динамическое горячее прессование) часто встречаются явления водородного охрупчивания [1-4], в связи с чем исследование особенностей водородного охрупчивания при ВТМО порошковых сталей имеет важное научно-практическое значение.

Водород в сталях находится в твердом растворе или скапливается в порах – на границах зерен и на дислокациях. Хрупкость стали проявляется тем резче, чем выше ее прочность. Сильное охрупчивание наблюдается в закаленных сталях с мартенситной структурой [5].

Растворимость водорода в техническом железе зависит от состава сплава, температуры и давления водорода (рис. 1). При 910°C растворимость водорода в $\gamma\text{-Fe}$ составляет 6,5 $\text{см}^3/100 \text{ г}$, а при температуре спекания 1150°C – 8 $\text{см}^3/100 \text{ г}$. При обычных температурах, порядка комнатной, кажущаяся повышенная растворимость может быть обусловлена образованием соединений или выделением водорода в порах и на дефектах строения.

Из образцов сравнительно небольшого сечения, охлаждаемых медленно в печи или на воздухе, растворенный при высоких температурах водород удаляется почти полностью. В больших образцах, естественно, остается много водорода. О влиянии различных легирующих элементов на растворимость водорода имеется мало данных. Никель, марганец и кобальт повышают растворимость, а углерод, хром, алюминий и, по - видимому, кремний снижают ее.

Из всех известных элементов водород диффундирует в железо сравнительно быстро, т.к. атомный диаметр водорода наименьший. В [5] на основании вычислений даны следующие уравнения для коэффициента диффузии:

$$D_{\text{H}}(\alpha) = 2,2 \cdot 10^{-3} e^{-2900/RT} \text{ см}^2/\text{с}, \quad D_{\text{H}}(\gamma) = 1,1 \cdot 10^{-2} e^{-2900/RT} \text{ см}^2/\text{с}.$$

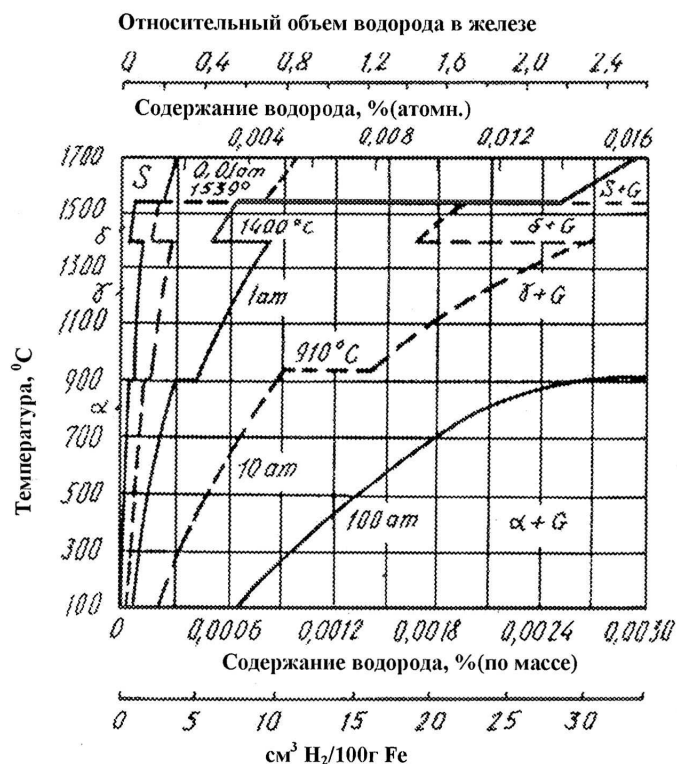


Рис. 1. Растворимость водорода в железе при различных давлениях

Следует различать диффузию и способность к проникновению (или выхода). Если для процесса диффузии определяющим является градиент концентрации внутри металла, то для способности к проникновению существенное значение имеют реакции на поверхности материала.

При обычных режимах спекания в водородосодержащих средах, кроме атомарного водорода, находящегося в твердом растворе, значительное его количество аккумулируется в порах. С точки зрения экономичности и технологичности, формирование деталей методом горячей деформации часто осуществляется непосредственно с температуры спекания (рис. 2). При этом происходит захлопывание пор, в которых имеется значительное количество водорода, что является причиной флокенообразования послековки, штамповки и экструзии, приводящего к резкому снижению пластичности и характерному интеркристаллитному излому.

С целью изучения проблемы водородного охрупчивания с исключением остальных факторов (чистоты и дисперсности порошков) и создания наилучших условий при рентгеноструктурных анализах тонкого строения мартенсита исследования проводились на сталях П25, П35, ПУ8А, П40Х, П40ХН, П40ХНМ, П12ХН3А, полученных на основе карбонильного железного порошка марок А2 и ЦНИИЧМ. С целью обеспечения гомогенности сталей шихта изготавливалась из

дисперсных порошков (<50 мкм) механическим высокоэнергетическим смешиванием в шаровых мельницах.

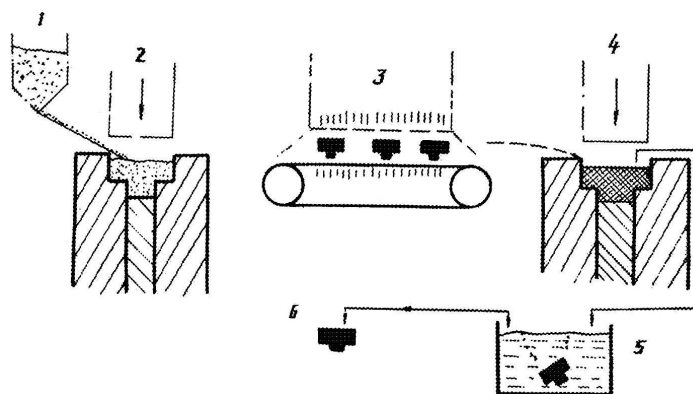


Рис.2. Схема получения высокопрочных порошковых деталей с применением ВТМО: 1-бункер с порошком, 2- прессование, 3 – нагрев заготовок в контролируемых атмосферах, 4 – горячая деформация (формирование деталей), 5- закалка, 6-отпуск

Спрессованные плоские и цилиндрические образцы пористостью 20...25% спекались в атмосфере водорода (точка росы – 27°C). Выбранные режимы обеспечивали получение гомогенных структур. Часть образцов пористостью 8...15% после спекания подсуживали до температуры 800...900°C и подвергали ВТМО экструзией с 6-кратным обжатием. Другую часть подвергали вакуумному отжигу при температуре 500...550°C (обезводораживание), после чего осуществляли ВТМО с аналогичными режимами. С целью выявления эффекта ТМО образцы после экструзии подвергали полному отжигу при 870°C в вакуумной печи с выдержкой 3 ч и дальнейшей закалке с отпуском – обычная термическая обработка (ОТО).

Для определения количества водорода и кислорода образцы подвергали газовому анализу методом вакуум – плавления.

Анализ результатов механических испытаний порошковых сталей показал, что при всех режимах термомеханического упрочнения по сравнению с ОТО наблюдается резкое повышение прочностных и одновременно пластических характеристик на 40...60%. Например, для стали ПУ8К, несмотря на промежуточный вакуумный обезводораживающий отжиг, механические свойства после ОТО получаются очень низкими: при 300°C – $\sigma_{\text{в}}=1300 \text{ МПа}$, $\delta = 1...2\%$.

Согласно нашим исследованиям, а также по данным [2], содержание водорода в компактной высокопрочной порошковой стали после ВТМО с экструзией или динамического горячего прессования (при осуществлении горячей деформации непосредственно с температуры спекания) составляет в среднем 12...20 см³/100 г металла в зависимости от исходной пористости заготовки, в то время как содержание водорода в кислой мартеновской стали колеблется в пределах от 3...4 до 5...7 см³/100 г металла.

Проблема водородного охрупчивания заметно выявляется при изготовлении порошковых массивных деталей с использованием более жестких схем деформации: экструзии,ковки и штамповки.

Анализ механических свойств после ВТМО цилиндрических ($\Phi 40$ мм) образцов (экструзия с 6-кратным обжатием) с исходной пористостью 15% показал, что обезводороживание перед ВТМО приводит к резкому повышению комплекса механических свойств (табл. 1). При осуществлении ВТМО непосредственно после спекания (содержание водорода $16 \text{ см}^3/100\text{г}$) из-за водородного охрупчивания наблюдалось флокенообразование (рис.3), приводящее к интеркристаллитному разрушению вплоть до высоких температур отпуска ($400\ldots 500^\circ\text{C}$).

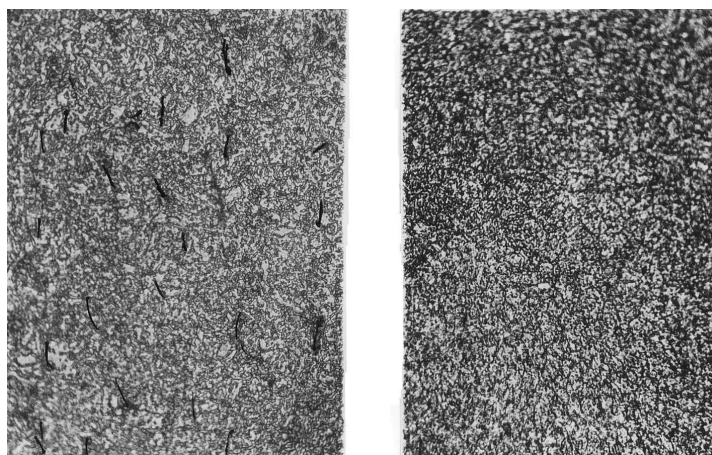


Рис. 3. Микроструктура порошковой стали ПУ8 после ВТМО:

- а - с температуры спекания (прессование + спекание при 1150°C + подстуживание до 900°C + закалка + отпуск при 200°C);
- б - включающей обезводороживающий отжиг (прессование + спекание + охлаждение до комнатной температуры + обезводороживающий отжиг при 550°C + ВТМО + отпуск при 200°C)

Как видно из табл. 1, после обезводороживания (содержание водорода не превышало $1,5 \text{ см}^3 / 100 \text{ г}$ металла) значительно повышаются как прочностные, так и пластические свойства, особенно ударная вязкость (КСУ) и работа распространения трещины (КСТ).

На примере У8К видно, что после ВТМО вне зависимости от содержания водорода отмечается значительное повышение механических свойств по отношению с ОТО. В данном случае резкое повышение комплекса механических свойств можно объяснить как процессом обезводороживания, так и формированием развитой дислокационной субструктуры мартенсита в результате ВТМО.

Таблица 1

Механические свойства порошковых сталей после ВТМО с экструзией

Марка порошковой стали	$t_{отп.},$ °C	$\sigma_B,$ МПа	$\sigma_{0.2},$ МПа	$\delta,$ %	$\psi,$ %	KCU, МДж/м ²	KCT, МДж/м ²
У8К	300	$\frac{2050}{1900}$	$\frac{1730}{1610}$	$\frac{8}{2,5}$	$\frac{20}{10}$	$\frac{0,35}{0,15}$	$\frac{0,09}{0,02}$
	400	$\frac{1400}{1250}$	$\frac{1220}{1050}$	$\frac{12}{6,0}$	$\frac{35}{10}$	$\frac{0,55}{0,20}$	$\frac{0,15}{0,02}$
40Х	200	$\frac{1980}{1800}$	$\frac{1700}{1500}$	$\frac{8}{3}$	$\frac{24}{12}$	$\frac{0,62}{0,36}$	$\frac{0,21}{0,05}$
40ХН	200	$\frac{2200}{1900}$	$\frac{1910}{1670}$	$\frac{6}{3}$	$\frac{20}{10}$	$\frac{0,60}{0,35}$	$\frac{0,20}{0,04}$
40ХНМ	200	$\frac{2400}{2100}$	$\frac{2190}{1870}$	$\frac{6}{1,2}$	$\frac{20}{8}$	$\frac{0,52}{0,32}$	$\frac{0,24}{0,12}$
	300	$\frac{1920}{1860}$	$\frac{1760}{1710}$	$\frac{10}{6}$	$\frac{40}{20}$	$\frac{0,60}{0,35}$	$\frac{0,28}{0,18}$
30	200	$\frac{1800}{1750}$	$\frac{1650}{1}$	$\frac{10}{5}$	$\frac{30}{10}$	$\frac{0,45}{0,14}$	$\frac{0,15}{0,10}$
	300	$\frac{1400}{1370}$	$\frac{1210}{1200}$	$\frac{16}{10}$	$\frac{40}{15}$	$\frac{0,8}{0,4}$	$\frac{0,35}{0,65}$

Примечание: в числителе – с обезводороживанием до ВТМО, в знаменателе – ВТМО непосредственно после спекания в водороде.

Установлено, что ВТМО снижает влияние водородного охрупчивания, однако обезводороживание спеченных заготовок приводит к значительному повышению комплекса механических свойств в высокопрочном состоянии.

Все исследованные стали после обезводороживания и термомеханической обработки имели более высокую вязкость по сравнению с контрольной обработкой во всем изученном интервале температур отпуска (200...600°C). Прирост KCU достигает 0,3 ... 0,4 МДж/м², а KCT – 0,2 ... 0,3 МДж/м².

Водородное охрупчивание значительно сказывается и на усталостную прочность, причиной которой является флокенообразование в процессе горячей деформации. Результаты влияния водородного охрупчивания на усталостную прочность цементованных сталей показали (табл. 2), что чем больше углерода в сердцевине, тем больше проявляется водородное охрупчивание на предел выносливости. Так, для стали П12ХН3А предел выносливости снижается от 720 до 650 МПа, т.е. на 70 МПа, а для стали П30ХН3А – от 960 до 790 МПа, т.е. на 170 МПа.

Микроструктурный анализ (рис. 3а) показал, что после ВТМО с температуры спекания (при увеличении x340) образуются многочисленные флокены. О причинах водородной хрупкости стали нет еще ясного представления.

Результаты многочисленных исследований в связи с образованием флокенов не всегда сравнимы и противоречивы. Известные на сегодня механизмы, посредством которых водород ухудшает свойства конструкционных сталей, можно разделить на следующие категории: 1) взаимодействие с дислокациями; 2) взаимодействие с межатомными связями в решетке; 3) создание очагов внутреннего давления; 4) образование гидридов.

Таблица 2

Влияние водородного охрупчивания на предел выносливости квазицементированных сталей

Обработка после спекания	σ_{-1} на базе 107 циклов, МПа				
	Материал сердцевинны				
	П20	П30	П12ХН3А	П20ХН3А	П30ХН3А
Обезводороживание, ВТМО	740	820	720	870	960
ВТМО с температу- ры спекания	630	690	650	700	790
КТО	590	620	620	680	740

При определенных условиях водород может пагубно влиять на характеристики разрушения большинства конструкционных сплавов. Классический пример – водородное охрупчивание высокопрочной мартенситной стали, являющееся результатом высокой концентрации водорода в металле. Со временем этот водород образует пузыри и трещины по внутренним поверхностям раздела границ зерен или включений и вызывает замедленное разрушение.

Этот вид охрупчивания, вызываемого водородом, находящимся в период пребывания сплава под действием внешней нагрузки (например, при горячей деформации в процессе ВТМО), называют внутренним водородным охрупчиванием. Оно характерно для большинства сплавов, используемых в машиностроении.

Неизбежность и специфика водородного охрупчивания при прямой ВТМО (деформация непосредственно с температуры спекания) заключается в следующем: при спекании (1150...1200°C) спрессованного брикета с пористостью 15...30% при избыточном атмосферном давлении водород растворяется в аустените (Fe_γ) и одновременно в молекулярном состоянии аккумулируется в порах.

Влияние водорода становится заметным в начальный момент пластической деформации и не сказывается в упругой области. Следует принять за основу явления, происходящие в результате совместного действия диффузии водорода и движения дислокаций. Водород образует твердый раствор внедрения, атомы его, подобно атомам углерода, располагаются в решетке преимущественно в местах ее нарушения, особенно в дислокациях. Пластическая деформация при комнатной температуре настолько ускоряет диффузию водорода, что он мигрирует за дислокациями и концентрируется в местах их скопления. При высоких напряжениях (нагрузках) водород выделяется в молекулярное состояние, причем давление его достигает большой величины. Таким путем водород облегчает в этих участках развитие разрыва металла до образования шейки на образце. В соответствии с этим с повышением содержания водорода относительное сужение уменьшается. Из табл. 1 видно, что для исследуемых сталей относительное сужение уменьшается в среднем в два раза.

Наиболее вероятными местами зарождения трещин считаются области объемного растяжения, сконцентрированные в вершинах мартенситных кристаллов, которые являются водородными ловушками с повышенной энергией взаимодействия по сравнению с границами зерен и дислокациями [6].

На флокеночувствительность сталей существенное влияние оказывают структурное состояние матрицы, в которой происходит распад остаточного аустенита, и содержание в ней водорода. Наиболее благоприятной структурой для образования микротрещин является мартенсит. В нем сохраняется наибольшее количество водорода, растворенного в стали при высоких температурах, а также обеспечивается максимальная подвижность при комнатной температуре. Вследствие этого напряженные объемы в мартенситной структуре, какими могут быть области объемного растяжения и другие дефекты, легко обогащаются водородом. Разрушение в таких случаях, как правило, происходит по границам зерен, где в основном концентрируются эти дефекты.

Эти гипотезы позволяют объяснить зависимость охрупчивания от температуры и скорости деформирования.

Если скорость деформирования настолько велика, что атомы водорода не могут больше следовать за распространением дислокаций, то охрупчивание не должно проявиться. При испытаниях, например, литых – компактных сталей на ударный разрыв охрупчивание вообще едва заметно.

Механизм водородного охрупчивания и его воздействие на структуру и свойства порошковых высокопрочных сталей имеет свои особенности и резко отличается от существующих закономерностей литых сталей. Основное воздействие на свойства оказывает не водород, находящийся в твердом растворе, а молекулярный водород, аккумулированный в порах. Естественно, механизм водородного охрупчивания порошковых сталей требует дальнейшего глубокого изучения.

ВЫВОДЫ

1. Исследованы механизм и кинетика водородного охрупчивания при создании высокопрочных порошковых сталей, в частности цементованных.

2. Установлено, что при прямой ВТМО порошковых сталей общее количество водорода, находящегося в виде твердого раствора внедрения и в молярном состоянии, аккумулированного в порах, может достигнуть 12...20 $\text{см}^3/100 \text{ г}$ металла. Это приводит к флокенообразованию (что подтверждают металлографические исследования) и ухудшению механических свойств, особенно при жестких методах испытаний:

П35 после КТО – $\text{KCU} = 0,25 \text{ МДж/м}^2$, $\text{KCT} = 0,08 \text{ МДж/м}^2$,

После ВТМО – $\text{KCU} = 0,4 \text{ МДж/м}^2$, $\text{KCT} = 0,2 \text{ МДж/м}^2$,

ВТМО после обезводороживания – $\text{KCU} = 0,6 \text{ МДж/м}^2$, $\text{KCT} = 0,4 \text{ МДж/м}^2$.

Аналогичные результаты получены для стали ПУ8.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Дорофеев Ю.Г., Гасанов Б.Г.** и др. Промышленная технология горячего прессования порошковых изделий. – М.: Металлургия, 1990.- 206 с.
2. **Дорофеев Ю.Г.** Динамическое горячее прессование пористых порошковых заготовок. – М.: Металлургия, 1977. – 216 с.
3. **Баглюк Г.А.** Уплотнение пористого материала при горячей штамповке в закрытом штампе с компенсатором // Порошковая металлургия.- 1998.- N 5 / 6.
4. **Johnson P.K.** Powder metallurgy technology review – 1991 //Int. I. Powder Metallurgy. – 1991. - V. 27, N 2.- P.163-167.
5. **Гудреман Э.** Специальные стали. Т. 1, 2. – М.: Металлургия, 1966. – 1273с.
6. **Декаменко В.М.** Механизм локального разрушения конструкционных сталей, содержащих водород //Интеркристаллитная хрупкость сталей и сплавов: Сб. науч. трудов / УНЦАН СССР. – Свердловск, 1987. –С. 145-149

ГИУА. Материал поступил в редакцию 4.11.2003.

Ս.Գ. ՄԱՄՅԱՆ, Ա.Վ. ԱՆԴՐԻԱՍՅԱՆ

ՋՐԱՇՆԱՅԻՆ ԲԵԿՈՒՆՈՒԹՅԱՆ ՀԵՏԱԶՈՏՈՒՄԸ ՓՈՇԵՊՈՂՊԱՏՆԵՐՈՒՄ ԲԱՐՁՐ ԶԵՐՄԱՄԵԽԱՆԻԿԱԿԱՆ ՄՇԱԿՄԱՆ (ԲԶՄՄ) ԺԱՄԱՆԱԿ

Սահմանված է, որ փոշեպողպատների անմիջական ԲԶՄՄ ժամանակ պինդ լուծույթում գտնվող և ծակոտիներում մոլեկուլյար վիճակում կուտակված ջրածնի ընդհանուր քանակությունը մետաղում կարող է հասնել $10...20 \text{ սմ}^3/100$ գրամ, ինչը հանգեցնում է ֆրկենագոյացմանը և մեխանիկական հատկությունների վատացմանը՝ հատկապես կոշտ փորձարկման պայմաններում:

S.G. MAMYAN, A.V. ANDRIASYAN

INVESTIGATION OF CRISPING IN POWDER STEELS

It is established that in direct HTTMT powder steels the whole amount of hydrogen as a solid solution and in the molar state, accumulated in pores may reach $10 \cdot 20 \text{ cm}^3/100\text{g}$ of metal. It results in formation of flakes and decrease of mechanical properties, especially with rigid test methods.