

mgr inż. Ellina Łunarska-Borowiecka

WPLYW WODORU NA KRUCHOŚĆ I TARCIE WEWNĘTRZNE
FERRYTYCZNEJ STALI CHROMOWEJ

A-21-7

U-P-315

Praca doktorska wykonana pod kierownictwem
Prof. dr M. Smiałowskiego
w Instytucie Chemii Fizycznej PAN
w Zakładzie Elektrochemii i Korozji

Warszawa, 1972

Biblioteka Instytutu Chemii Fizycznej PAN

F-B.90/72



80000000078816



B 90 / 72

Wyrażam gorące podziękowanie Prof. dr
M. Śmiałowskiemu za kierownictwo pracą,
pomoc oraz okazywaną opiekę.

Dr W. Raczyńskiemu serdecznie dziękuję
za pomoc oraz cenne uwagi wypowiedziane
w dyskusji.

Mgr J. Pielaszкови dziękuję za pomoc
w przeprowadzeniu badań rentgenostruktu-
ralnych.

Inż. A. Szczerbakowiczowi dziękuję za
pomoc w uruchomieniu urządzenia do
pomiaru tarcia wewnętrznego.

SPIS TREŚCI

strona

1. WSTĘP /celowość podjęcia tematu w świetle prowadzonych badań na przyczyną kruchości wodorowej/	5
2. CZĘŚĆ TEORETYCZNA - przegląd wybranej literatury ..	5
2.1. Istota tarcia wewnętrznego	5
2.1.1. Miara tarcia wewnętrznego	7
2.2.1. Zachowanie się atomów wtrąconych/domieszek międzywęzłowych/ w metalach o sieci przestrzennej centrowanej i ich wpływ na tarcie wewnętrzne	9
2.2.2. Oddziaływanie atomów wtrąconych z dyslokacjami.	12
2.2.2.1. Istniejące modele oddziaływania	12
2.2.2.2. Maksimum tarcia wewnętrznego, związany z oddziaływaniem dyslokacji z atomami	19
2.2.2.3. Wzajemne oddziaływanie różnorodnych atomów wtrąconych jak w sieci tak i w polu dyslokacji	21
2.2.3. Wpływ stanu /rozmieszczenia/ atomów wtrąconych na tło tarcia wewnętrznego	22
2.3. Zachowanie węgla wodoru w α -Fe, nawodorowanym elektrolitycznie w warunkach nie powodujących powstawania nieciągłości materiału	23
2.3.1. Wodór sieciowy /wodorowy pik Snoeka/	25
2.3.2. Wiązanie wodoru z dyslokacjami w α -Fe	28
2.3.2.1. Dyslokacyjne maksimum tarcia wewnętrznego /CWP/ dla wodoru	29
2.3.2.2. Wpływ wodoru na tło tarcia wewnętrznego	35
2.3.2.3. Rozkład wodoru między siecią a dyslokacjami .	37
2.3.4. Dyslokacyjne teorie kruchości wodorowej	40

3. CEL I ZAKRES PRACY	45
4. METODYKA, URZĄDZENIA, I MATERIAŁY	48
4.1. Zastosowane badania pomocnicze	48
4.2. Badania tarcia wewnętrznego	52
4.2.1. Konstrukcja aparatury do pomiaru tarcia wewnętrznego w niskich i podwyższonych temperaturach ...	55
4.2.2. Konstrukcja i wykonanie próbek	59
4.2.3. Parametry urządzenia oraz uzyskane dokładności .	59
4.2.4. Przebieg pomiaru. Obliczenie współczynnika tarcia wewnętrznego	60
4.3. Własności materiału zastosowanego do badań	61
4.3.1. Wybór materiału i pomiar własności wyjściowych .	61
4.3.2. Dobór parametrów obróbki termicznej	64
5. WYNIKI POMIARÓW WSTĘPNYCH PRZEPROWADZONYCH NA NAWODOROWANYM MATERIALE PO DWÓCH RÓŻNYCH OBRÓBKACH TERMICZNYCH	70
5.1. Ustalenie roboczych zakresów nawodorowania	70
5.1.1. Dobór elektrochemicznych parametrów nasycania ..	70
5.1.2. Zmiany plastyczności materiału pod wpływem nasycania wodorem	72
5.2. Pomiaru pomocnicze przeprowadzone dla wybranych zakresów nawodorowania	74
5.2.1. Pomiaru szybkości desorpcji wodoru	74
5.2.2. Badania przebiegu drugiego etapu desorpcji	77
5.2.3. Zmiany skręcalności w czasie desorpcji wodoru ..	78
5.2.4. Wyniki prób rozciągania oraz mikroskopowych badań przełomów	79
5.2.5. Wyniki badań rentgenostrukturalnych	82
5.3. Analiza wyników pomiarów wstępnych	85

6. WYNIKI POMIARÓW TARCIA WEWNĘTRZNEGO	91
6.1. Wyniki niskotemperaturowych pomiarów tarcia wewnętrznego	91
6.1.1. Pomiar tarcia wewnętrznego materiału nienawodorowanego	92
6.1.2. Pomiar tarcia wewnętrznego materiału nasycy- nego wodorem	92
6.1.2.1. Temperaturowa zależność współczynnika tarcia wewnętrznego materiału nawodorowanego po obróbce cieplnej 2	94
6.1.2.2. Temperaturowa zależność współczynnika tarcia wewnętrznego materiału nawodorowanego po obróbce cieplnej 1	95
6.1.2.2.1. Określenie istoty maksimum krzywej zależ- ności tarcia wewnętrznego od temperatury ..	96
6.1.2.2.2. Zmiany parametrów maksimum dyslokacyjnego .	97
6.2. Analiza wyników niskotemperaturowych pomiarów tarcia wewnętrznego nawodorowanej stali	99
6.3. Wyniki pomiarów tarcia wewnętrznego w podwyższo- nych temperaturach	101
6.4. Analiza wyników pomiarów tarcia wewnętrznego w podwyższonych temperaturach	103
7. GŁÓWNE WNIOSKI Z PRZEPROWADZONYCH BADAŃ	105
8. PODSUMOWANIE WYNIKÓW	108

SPIS LITERATURY

FOTOGRAFIE

1. WSTĘP

Zjawisko obniżania mechanicznych własności żelaza i stali poddanych działaniu środowisk powodujących wnikanie wodoru do metalu /tzw. kruchość wodorowa/ znane jest metalurgom i mechanikom od dawna i jest szeroko badane w celu zgłębienia przyczyn i warunków powstawania tego zjawiska oraz opracowania efektywnych metod jego zwalczania.

Żelazo i stale mogą pochłaniać wodór, tak w temperaturach wysokich: przy wytapianiu, podczas obróbki cieplnej i plastycznej /z gazów piecowych/, cieplno-chemicznej /azotowanie/, jak i w niskich temperaturach: podczas chemicznej i elektrochemicznej obróbki powierzchni detali /trawienie, elektrolityczne nanoszenie warstw ochronnych, ługowanie, odtłuszczenie i in./, podczas eksploatacji detali w niektórych środowiskach, przy stosowaniu ochrony katodowej przed korozją i in. Bardziej niebezpieczne w skutkach jest nawodorowanie metalu w niskich temperaturach, ponieważ zachodzi ono już na gotowych detalach, lub nawet podczas ich pracy. Dlatego też badaniom procesów nawodorowania w tych warunkach poświęca się specjalnie dużo uwagi.

Obecność wodoru w żelazie, wprowadzonego elektrolitycznie lub chemicznie, wywołuje następujące zjawiska:

1. Powstawanie makropęknięć wewnętrznych, rozwarstwianie materiału połączone z katastrofalnym nieodwracalnym pogorszeniem się własności wytrzymałościowych i plastycznych materiału.

2. Nieodwracalne obniżenie plastyczności materiału występujące w szerokim zakresie temperatur, pozostające nawet po desorbcji wodoru z metalu. Materiał taki może nie wykazywać makronieciągłości.
3. Odwracalne obniżenie plastyczności materiału. Należy zaznaczyć, że określenie to nie jest w literaturze jednoznaczne. Część badaczy terminem odwracalnej kruchości nazywa stan materiału, przy którym obniżenie plastyczności spowodowane obecnością wodoru jest eliminowane przez desorbcję wodoru, po której parametry plastyczne metalu wracają do wartości wyjściowych. Wg innych autorów stan odwracalnej kruchości charakteryzuje metal nasycony wodorem, który wykazuje obniżenie własności plastycznych tylko w niskich /podzerowych/ temperaturach.

Oczywiste jest, że występowanie poszczególnych wymienionych wyżej zjawisk zależy przede wszystkim od zawartości wodoru w metalu oraz od warunków jego wprowadzenia. Dla większości gatunków żelaza i stali przejście od kruchości odwracalnej do powstania nieciągłości materiału jest gwałtowne i zachodzi już po wprowadzeniu kilku ppm wodoru, zaś stan kruchości nieodwracalnej /scharakteryzowany w p. 2/ nie może być stwierdzony w inny sposób jak tylko na podstawie badania własności plastycznych.

Aby można było przewidzieć skutki przebywania danego gatunku stali lub żelaza w określonym środowisku agresywnym konieczna jest znajomość mechanizmu przenikania wodoru do metalu oraz zachowania się wodoru w metalu.

Żaden z tych procesów nie jest dokładnie znany, a co ważniejsze, duża ilość poświęconych tym zagadnieniom badań, dając wyrywkowe informacje, potwierdza fakt, że przy pomocy tradycyjnych metod nie da się wyjaśnić natury tych zjawisk.

Jednocześnie wyniki badań prowadzonych na żelazie o wysokiej czystości i jego stopach nie zgadzają się z wynikami uzyskanymi na żelazie Armco i stalach handlowych, co świadczy dodatkowo o złożoności zjawiska.

Obecnie w literaturze można prześledzić kilka wyraźnych tendencji prowadzenia badań wpływu wodoru na własności żelaza i stali:

1. badania technicznych gatunków stali i żelaza w różnych środowiskach w celu otrzymania wskazówek praktycznych co do stopnia nasycenia wodorem i jego wpływu na zdolność przebywania określonego metalu w danym środowisku;
2. stosowanie jako obiektu badań żelaza i jego stopów o ultra wysokiej czystości, często w postaci monokrystalicznej, w celu uzyskania informacji odnośnie mechanizmu przenikania wodoru, bądź jego stanu w metalu, niezafałszowanych obecnością wtrąceń, zanieczyszczeń i defektów;
3. próby stosowania nowych metod badawczych, pozwalających wykryć nowe aspekty oddziaływania wodoru na metal. Są to przede wszystkim: badanie przenoszenia elektrycznego i badanie tarcia wewnętrznego. Szczególnie badania zmian tarcia wewnętrznego żelaza i stali pod wpływem wodoru rokują duże nadzieje, gdyż odnośnie

obserwacje rzucają światło na ruchliwość obcych atomów w sieci metalu, a uzyskane wyniki można powiązać z rezultatami badań mechanicznych.

Należy stwierdzić, że stosowanie w/w metod badawczych związane jest z dużymi trudnościami eksperymentalnymi. Z jednej strony, urządzenia do tego typu badań są skomplikowane, samo zaś prowadzenie pomiarów, jak i obróbka danych, są pracochłonne, a wyniki często niejednoznaczne. Z drugiej strony, ^{nie}możliwość uzyskania równomiernego rozmieszczenia wodoru w przekroju próbek i ścisłego obliczenia jego lokalnego stężenia powoduje obniżenie dokładności metod badawczych i pociąga za sobą duże trudności w interpretacji wyników.

W Polsce, aczkolwiek badania wpływu wodoru na własności żelaza i stali mają pewną tradycję, to jednak dotychczas metod pomiaru tarcia wewnętrznego nie zastosowano, podane zaś ostatnio w literaturze światowej wyniki, uzyskane tymi metodami, napawają optymizmem odnośnie celowości ich stosowania do badań wodoru w żelazie i stali.

2. PRZEGLĄD WYBRANEJ LITERATURY

2.1. Istota tarcia wewnętrznego

Występujące w obszarze sprężystym opóźnianie się w fazie odkształcenia materiału względem przykładanego naprężenia, czyli relaksacja, jest związane z rozpraszaniem energii w układzie. Względny ubytek energii za 1 okres przy cyklicznym przyłożeniu siły wyraża się wzorem: [1]

$$\frac{\Delta w}{w} = 2\pi \sin\varphi \approx 2\pi \operatorname{tg}\varphi \quad /1/$$

gdzie: Δw - ubytek energii za 1 okres

w - energia 1 okresu

φ - różnica faz

Rozpraszanie /dysypacja/ energii, czyli tarcie wewnętrzne, może być powodowane przebiegiem szeregu różnych procesów, zachodzących w realnych metalach pod wpływem naprężeń. Ponieważ w idealnej teoretycznej sieci krystalicznej relaksacja nie zachodzi, każdy proces relaksacji jest związany z obecnością w metalu określonych nieregularności lub defektów sieci.

Zjawiskami, powodującymi relaksację, a mającymi charakter dyfuzyjny są między innymi [1]:

- przemieszczanie się pod wpływem naprężeń defektów punktowych sieci /atomów wtrąconych, wakancji/,
- oddziaływanie defektów punktowych z dyslokacjami,
- rozproszenie energii przy drganiu sieci dyslokacji,
- tarcie plastyczne na granicach fragmentów i granicach ziaren,

- rozpraszanie energii przy przemianach fazowych.

Czasy relaksacji tych procesów τ_i są określone przez ich istotę i są stałymi materiałowymi. Zmieniając częstotliwość przyłożenia obciążenia ω można znaleźć szereg maksimów tarcia wewnętrznego, odpowiadających warunkowi $\omega \cdot \tau_i = 1$, czyli otrzymać widmo relaksacji metalu [1]. Poszczególne procesy relaksacyjne podlegają prawu superpozycji [2] o ile nie występuje wzajemne oddziaływanie poszczególnych defektów.

Z ogólnej teorii absolutnych prędkości procesów dyfuzyjnych wyprowadza się następującą zależność czasu relaksacji od temperatury [2]:

$$\tau = \tau_0 \exp \frac{H}{RT} \quad /2/$$

gdzie: τ_0 - stała dla danego procesu i materiału

T - temperatura

R - stała gazowa

H - energia aktywacji procesu.

Z powyższego równania wynika, że zmieniając temperaturę przy stałej częstotliwości również otrzyma się widmo relaksacji.

W praktyce przeprowadza się badanie "temperaturowego" widma relaksacji przy stałej częstotliwości. Dla każdego procesu relaksacyjnego występuje charakterystyczne maksimum, które opisuje się zależnością [2].

$$\operatorname{tg} \varphi = \operatorname{tg} \varphi_{\max} \operatorname{sech} \left[\frac{H}{R} \left/ \frac{1}{T} - \frac{1}{T_m} \right/ \right] \quad /3/$$

gdzie: H - energia aktywacji danego procesu,

T_m - temperatura występującego maksimum.

Kształt krzywej odpowiada powyższemu równaniu w przypadku gdy proces jest opisywany przez jeden czas relaksacji.

Jeżeli otrzymana doświadczalnie krzywa nie może być opisana równaniem /3/ świadczy to o występowaniu szeregu czasów relaksacji dla jednego procesu. Nowick i Berry [3], zakładając gaussowski rozkład czasów relaksacji, obliczyli [4] parametr rozłożenia β dla opisywania krzywych eksperymentalnych.

Obliczając parametr β konkretnej krzywej i znając lub zakładając zależność rozkładu czasów relaksacji danych procesu od czynników strukturalnych, można jakościowo lub ilościowo określić te czynniki.

Przeprowadzając pomiar tarcia wewnętrznego metalu poddanego obróbce termicznej, plastycznej lub chemicznej, ze zmiany widma relaksacji /przesunięcie poszczególnych wierzchołków na osi temperatur T_m , zmiana ich wysokości $\operatorname{tg} \varphi_m$, rozmycie β / można sądzić o zmianach submikrostruktury, wywołanych tą obróbką.

2.1.1. Miara tarcia wewnętrznego

Rozpraszanie energii w procesie relaksacji przy zmiennym naprężeniu można badać podczas drgań swobodnych próbki. Zmniejszenie się amplitudy kolejnych drgań obrazuje ubytek energii w ciągu jednego okresu.

Rozwiązaniem równania drgań układu z jednym stopniem swobody w środowisku niekonserwatywnym [5]:

$$\ddot{x} + \frac{h}{m} \dot{x} + \frac{k}{m} x = 0 \quad /4/$$

jest zależność x od t w postaci:

$$x = De^{Q^{-1}} \cos /\omega t - \alpha/ \quad /5/$$

gdzie: x - odchylenie od położenia równowagi,

$h\dot{x}$ - siła tarcia,

kx - siła sprężystości układu,

D, α, m - parametry początkowe drgań,

Q^{-1} - współczynnik tłumienia drgań swobodnych.

Współczynnik tłumienia jest określany jako

$$Q^{-1} = \ln \frac{x_1}{x_{n+1}} \quad /6/$$

Wyraża on zmianę kolejnych amplitud w czasie drgań, czyli stopień rozpraszania energii. Jeżeli częstotliwość drgań i temperatura odpowiadają jakiegokolwiek procesowi relaksacyjnemu, następuje gwałtowny wzrost dekrementu zanikania drgań.

Miary stopnia relaksacji, czyli tarcia wewnętrznego, związane są między sobą w następujący sposób [6]:

$$\operatorname{tg} \psi = \psi = \frac{W}{2\Delta W} = Q^{-1} \quad /7/$$

2.2.4. Zachowanie się atomów wtrąconych w metalach o sieci
kubicznej, wewnątrznie centrowanej i ich wpływ
na tarcie wewnętrzne

Węgiel, azot, tlen, bor i wodór tworzą stałe roz-
twory z metalami rozmieszczając się prawdopodobnie ^wcał-
kowicie lub przynajmniej częściowo zjonizowanej^{postaci} w lu-
kach międzywęzłowych sieci krystalicznej metalu.

W sieci przestrzennie centrowanej / α -Fe, Ta, Nb, Ti/ istnieją dwa rodzaje luk: symetryczne luki tetra-
edryczne oraz znajdujące się na środku ścian i krawędzi
sześciastianu luki oktaedryczne. Są one niesymetryczne,
rozciągnięte w kierunku $\{100\}$. Luki oktaedryczne są
miejszem nałożenia się p- i d- orbitali jonów metalu
podstawowego $\llbracket 7 \rrbracket$. Jeżeli kation wtrącony znajduje się
w tym obszarze, to jest on otoczony parą elektronów, co
odpowiada obniżeniu jego ładunku. Innymi słowy, takie
rozmieszczenie atomów wtrąconych prowadzi do zmniejsze-
nia energii całego układu $\llbracket 7 \rrbracket$. Z przedstawionego w
tablicy 1 zestawienia wymiarów luk w α -Fe oraz pro-
mieni metalicznych domieszek wtrąconych, wynika że ka-
tion, wchodząc do luki oktaedrycznej, powodują jej te-
tragonalne odkształcenie. Ogranicza to rozpuszczalność
w/w pierwiastków w metalach oraz powoduje statystyczne
rozmieszczenie kationów w lukach.

Przyłożenie naprężeń wzdłuż jednej z osi $\{100\}$
rozszerza luki, wyciągnięte w kierunkach prostopadłych
i czyni je uprzywilejowanymi dla atomów wtrąconych.
Tzn. będzie zachodziła możliwość przeskoku atomów do

Tablica 1 [7]

domieszka wtrącona promień [Å]	C	N	O	B	luki tetraedr.	luki oktaedr.
					Å	Å
	1,1/4+ /	0,76/3+ /	0,60/4+ /	1,78/3+ /	0,78	1,57 wysokość 0,382 szerokość

rozszerzonych luk po przejściu bariery energetycznej. Po zdjęciu naprężeń zachodzi tendencja odwrotna, czyli dążenie do rozkładu statystycznego w lukach.

W trakcie pomiarów tarcia wewnętrznego przy zbliżeniu się częstotliwości przyłożonego obciążenia do częstotliwości drgań własnych atomu wtrąconego, wystąpi maksimum, gdyż energia drgań będzie zużywana na pokonanie bariery energetycznej między dwoma położeniami równowagi atomów. Proces ten został wyjaśniony przez Snoeka, [8].

Ponieważ przeskok atomu z jednego położenia równowaznego do drugiego jest elementarnym aktem dyfuzji, energia aktywacji tego procesu jest równa energii aktywacji dyfuzji atomu wtrąconego w sieci metalu. Wtedy czas relaksacji procesu wynosi [6]:

$$\tau = \tau_0 \exp \frac{E_D}{RT} \quad /8/$$

gdzie E_d - energia aktywacji dyfuzji.

Wysokość maksimum Snoeka jest proporcjonalna do odkształceń, które wnosi atom do sieci oraz do stężenia

atomów wtrąconych, czyli [6, 9]:

$$Q^{-1} = \frac{E_{\infty} V_0 c_0 \lambda^2}{RT} A \frac{\omega \tau}{1 + \omega^2 \tau^2} \quad /9/$$

c_0 - stężenie atomów,

V_0 - objętość molowa,

E_{∞} - współczynnik sprężystości,

λ - wielkość, charakteryzująca stopień odkształcenia sieci

A - wielkość charakteryzująca rodzaj naprężeń.

Z powyższego wynika, że maksimum Snoeka może być miarą ilości atomów wtrąconych, znajdujących się w roztworze. Kształt i położenie maksimum zależy od czynników strukturalnych, tj. przede wszystkim od naprężenia, wielkości ziarna i struktury dyslokacyjnej metalu.

Wpływ uprzednio wprowadzonych naprężeń na parametry maksimum Snoeka dla C i N w α -Fe był szeroko badany, niemniej jednak dane są sprzeczne. Stephenson i Conord [10] przeprowadzili próbę zestawienia danych literaturowych i ich weryfikacji przez wykonanie odpowiednich doświadczeń. Stwierdzono, że wprowadzenie naprężeń wywołujących około 4 + 5% zgniotu zwiększa wysokość maksimum. Badania [11] wykazały, że pod wpływem silnych odkształceń /rzędu 80% zgniotu/ maksimum przesuwa się w stronę niższych temperatur. Domieszki typu śródwęzłowego, na przykład mała ilość Cr w α -Fe, zasadniczo nie wpływają na maksimum Snoeka. Duża zawartość tego składnika powoduje powstawanie nowych maksimum [12], energii aktywacji których odpowiadają ener-

giom oddziaływania atomu wtrąconego z parą Cr-Cr oraz parą Fe-Cr.

Eksperymentalne dane dotyczące energii aktywacji dyfuzji oraz temperatury maksimów Snoeka dla C,N,H w α -Fe i FeCr podane są w tablicy 2.

2.2.2. Oddziaływanie atomów wtrąconych z dyslokacjami

2.2.2.1. Istniejące modele oddziaływania dyslokacji z atomami wtrąconymi

Powstające wokół dyslokacji odkształcenia sieci, jak i zaburzenia potencjału pola sieci, mogą powodować "przyciąganie" atomów wtrąconych do dyslokacji i koncentrowanie się ich wokół dyslokacji, jako że rozmieszczenie atomów w miejscach sieci już zdeformowanych obecnością dyslokacji jest energetycznie bardziej uprzywilejowane, gdyż powoduje zmniejszenie dodatkowego odkształcenia sieci przez atom wtrącony.

Oddziaływanie atomów wtrąconych /międzywęzłowych/ z dyslokacjami w metalach przestrzennie centrowanych jest spowodowane [13, 14]:

- różnicą wymiarów atomów domieszki i luki sieci krystalicznej /atomy wtrącone dążą do zajmowania rozszerzonych luk w polu dyslokacji/; jest to oddziaływanie sprężyste,
- powstawaniem dipola elektrycznego w wyniku niejednorodnej dylatacji sieci wokół dyslokacji; powstaje wtedy tendencja skupiania się dodatnich jonów w miejscach o zwiększonych ładunkach ujemnych; jest to oddziaływanie elektrostatyczne.

Tablica 2

obmieszki	Promienie atomowe metalów	Potencjał jonizacji	Energia aktywacji dyfuzji E_D w			Temperatura maksimum Snoeka w			Energia wiązania atomów wtrąconych z dyslokacjami E_M w	Energia aktywacji CWP $= E_D + E_M$ w	Temperatura CWP			
			Fe	Cr	Fe-Cr	Fe	Cr	Fe-Cr				Fe	Fe	Fe
			kal/mol			°C						kal/mol	°C	
C	0,55/+4/ [57]	64,22 [7]	19400 [10] 20000 [2] 20100 [12] 20000+ [42] 28000		30000 [2]	39° [10] 38° [12]		dotatkowe maksimum 150°+200° [2] 220° [46]	11000+ [21] 12000	32000+ [2] 36000 30000+ [42] 40000	200° [2] 220° [42]			
N	0,38/4+/ [7]	47,4 [7]	18600 [42,12] 18300 [10] 16300 [20]	27000+ [46] 28000 17800+ [44] 21000 16200+ [12] 17000	20800 [12]	30° [48] 38° [12] 22° [10] 23° [2]	80° [44] -7°+5° [12]	49,5° [12] 57° [2]	∫=0,11 eV ↓=0,89 eV [32] średnia 0,47 eV [26]	32000+ [2] 36000 30000+ [42] 40000 38000 [26]	200° [2] 220° [42] 200+240° [26]			
B	0,89/3+/ [7]	37,75 [7]	13000 [45] 15000+ [2] 18000 18,8 [47]			-13° [45] +44° [47]								
P			46100 [42]											

Makroskopowe oddziaływanie atomów wtrąconych z dyslokacjami przejawia się między innymi/np. w starzonej stali miękkiej/, występowaniem granicy plastyczności, starzenia deformacyjnego, powracającej granicy plastyczności oraz występowaniem odpowiednich maksimów tarcia wewnętrznego.

Energia swobodna wzajemnego oddziaływania atomu wtrąconego z dyslokacją określa się pracą wprowadzenia jednego atomu w pole naprężeń dyslokacji [13].

Maksymalna energia oddziaływania jest energią wiązania atomu z dyslokacją.

Energia sprężystego oddziaływania [14, 15]:

$$E_S = -\frac{4}{3}\pi \epsilon R^3 \sum \sigma_{ii} \quad /10/$$

gdzie $R/(1+\nu)$ - promień obcego atomu,

R - promień luki w sieci,

σ_{ii} - naprężenie normalne w polu dyslokacji

μ - moduł poślizgu,

b - wektor Burgersa,

ν - współczynnik Poissona,

r, θ - współrzędna atomu względem osi dyslokacji

przy czym

$$\sigma_{ii} = \frac{\mu b}{\pi} \frac{1+\nu}{1-\nu} \frac{\sin \theta}{r}$$

Dla dyslokacji śrubowej $\sigma_{ii} = 0$. Dla dyslokacji krawędziowej energia oddziaływania przechodzi w energię wiązania przy $r = b$ i $\sin \theta = 1$.

Oszacowana przez różnych autorów energia wiązania elektrostatycznego atomu z dyslokacją jest proporcjonalna między innymi do różnicy wartościowości metalu macierzystego a wartościowością atomu domieszki [13, 14].

W warunkach równowagi termodynamicznej rozpuszczone atomy będą się skupiać wokół dyslokacji. Równoważny ich rozkład w polu dyslokacji, różniący się od statycznego w sieci nieodkształconej, wyraża się równaniem [14]:

$$C = C_0 \exp \left[- \frac{\sum E}{KT} \right] \quad /11/$$

gdzie: C_0 średnie stężenie atomów w sieci idealnej.

Stężenie atomów w pobliżu dyslokacji może osiągnąć graniczną wartość, odpowiadającą maksymalnemu wykorzystaniu objętości /stan nasycenia/. "Atmosfera" utworzona przez atomy skupione wokół dyslokacji blokuje ją, nie pozwalając przesuwać się w płaszczyźnie poślizgu. Jest to mechanizm blokowania dyslokacji atomami obcymi wg Cottrella [17]. Dla wprowadzenia dyslokacji w ruch należy oderwać ją od "atmosfery" przykładając odpowiednio wysokie naprężenia. Odblokowanie dyslokacji przez rozproszenie "atmosfery" następuje również przy podwyższaniu temperatury [13, 16].

Blokowanie dyslokacji w metalach o sieci przestrzennie centrowanej może być też spowodowane uporządkowaniem się atomów wtrąconych w polu naprężeń dyslokacji, ponieważ uprzywilejowanymi miejscami będą te, dla których naprężenie jest równoległe do osi $\{001\}$ [18, 19]. W tym przypadku /blokowanie Snoeka/, aby zburzyć uporządkowanie i przesunąć

dyslokację, należy również przyłożyć dodatkowe naprężenia.

Blokowanie dyslokacji może być spowodowane wydzielającymi się fazami międzywęzłowymi [13, 15]. W przypadku drobnych wydzielen, dość gęsto ułożonych wzdłuż linii dyslokacji, niemożliwe jest rozróżnienie wpływu blokowania tymi wydzieleniami od blokowania nasycenymi "atmosferami" Cottrella [13]. Prace [20, 21, 22, 23] wykazały, że dla C i N w α -Fe model blokowania zależy od temperatury. W temperaturze poniżej 180°K powyższego oddziaływania nie stwierdzono. W zakresie temperatury 180-263°K blokowania wg Snoeka i Cottrella są kolejnymi etapami tworzenia się "atmosfer" wokół dyslokacji, wprowadzonych do metalu z domieszkami.

Makroskopową charakterystyką siły wiązania dyslokacji przez atmosfery jest amplituda oderwania, czyli graniczna wartość amplitudy naprężenia, powodującej gwałtowny wzrost dekrementu hamowania drgań w danej temperaturze [24]. Przebadano zależności amplitudy oderwania [25] dla żelaza Armco o zawartości 0,008%C oraz stali o zawartości 0,015 i 0,20%C zahartowanych w wodzie od 1200°C oraz starzonych w temperaturze pokojowej przez 20 dni jak również w temperaturze 450-550°K przez 1 godz. Okazało się, że w wyniku naturalnego starzenia blokowanie dyslokacji jest znacznie słabsze i proces ten nie doprowadza do nasycenia. W przypadku sztucznego starzenia proces stopowania osiąga stan nasycenia. Utwardzenie stopów w tym przypadku autorzy wyjaśniają sumarycznym efektem blokowania dyslokacji i

tworzenia się wysokodispersyjnej fazy zwłaszcza przy większej zawartości węgla.

Omówione wyżej modele, jak i uzyskane na ~~ich~~ ^{ich} podstawie analizy zależności matematyczne, nie uwzględniają całego szeregu okoliczności, mających znaczny wpływ na oddziaływanie atomów wtrąconych z dyslokacjami, oraz nie dają jednoznacznego wytłumaczenia niektórych danych eksperymentalnych.

W przedstawionych teoriach rozpatruje się tylko blokowanie krawędziowej składowej dyslokacji, brak natomiast ogólnie zaakceptowanego modelu oddziaływania atomów ze składową śrubową dyslokacji [13]. Jednakże ilość dyslokacji śrubowych w kryształach ocenia się na około 54%, [26]. Dyslokacje te mają większą ruchliwość [13, 14]. Makroskopowe efekty, związane z blokowaniem dyslokacji świadczą o tym, że wszystkie dyslokacje muszą być stopowane domieszkami. Wg [23, 27] granica plastyczności oraz naprężenie płynięcia określane są energią, którą należy zużyć na wprowadzenie śrubowej składowej dyslokacji w poślizg poprzeczny.

Rozpatrzono oddziaływanie dyslokacji śrubowej z atomami wtrąconymi dla przypadku, gdy symetria odkształceń wokół atomu wtrąconego jest niższa niżeli symetria sieci krystalicznej. W takim przypadku zachodzi oddziaływanie atomu z odkształceniami stycznymi, powstającymi wokół dyslokacji śrubowej [14, 28, 29, 30]. Jednak trudność praktycznego zastosowania powyższego modelu polega na tym, że nie są znane ani stopień symetrii odkształceń wnoszonych do sieci przez poszczególne atomy

[31], ani współczynniki, określające stopień odkształceń stycznych wokół dyslokacji śrubowej [14]. Dla azotu określono [32] energię oddziaływania z dyslokacjami śrubowymi i krawędziowymi /tablica 2/, przy czym okazało się, że dopiero wartość uśredniona odpowiada wartościom energii wiązania obliczonym z pomiarów tarcia wewnętrznego [26].

- Teoretycznie obliczone zachowanie się atomów wtrąconych często nie znajduje potwierdzenia eksperymentalnego. Tak np. dla węgla i azotu w żelazie określona eksperymentalnie energia wiązania z dyslokacjami jest prawie jednakowa /tablica 2/, jednakże występują duże różnice w procesie blokowania dyslokacji [26, 33]. Stwierdzono, że za stopień blokowania dyslokacji w żelazie jest odpowiedzialny prawie wyłącznie azot [33].

- Brak energetycznego opisu jądra dyslokacji nie pozwala określić jego wpływu na zachowanie się atomów wtrąconych, co w niektórych przynajmniej przypadkach należałoby brać pod uwagę [14].

- Istnieje zbyt mało danych dla przewidywania możliwości powstawania wiązań kowalencyjnych w polu dyslokacji, jak i tworzenia się kompleksów atomów wtrąconych, chociaż tymi efektami tłumaczy się różnice w zachowaniu się poszczególnych domieszek [14, 33, 34, 35, 140].

2.2.2.2. Maksimum tarcia wewnętrznego, związane z oddziaływaniem atomów wtrąconych z dyslokacjami

Każdy z przedstawionych w 2.2.2.1 modeli oddziaływania atomów wtrąconych z dyslokacjami przewiduje możliwość rozpraszania energii przy przyłożeniu naprężenia, a tym samym możliwość powstawania procesu relaksacyjnego. Przy przyłożeniu okresowego naprężenia dyslokacja zaczyna drgać w swojej płaszczyźnie poślizgu, równocześnie jednak odczuwa ona hamujące oddziaływanie swojej "atmosfery" /rozd. 2.2.2.1/. Jeżeli częstotliwość przyłożonego naprężenia pozwala na przebudowę "atmosfery" wokół nowego położenia dyslokacji, to występuje maksimum tarcia wewnętrznego /określane w literaturze angielskiej jako "cold-work peak", w skrócie CWP/. Dla modelu "atmosfery" wg Snoeka CWP spowodowany jest reorientacją atomów wtrąconych w polu dyslokacji przy jej ruchu /Köster, 36/.

Dla modelu stopowania dyslokacji przez łańcuch atomów rozmieszczonych wzdłuż jej osi CWP jest spowodowany "ciągnięciem" tego łańcucha przy poruszaniu się dyslokacji /Schoeck, 37/.

Każdy z tych procesów jest uwarunkowany przemieszczeniem się atomów wtrąconych w polu dyslokacji. Czas relaksacji jest określany maksymalną energią oddziaływania atom-dyslokacja oraz energią dyfuzji atomów wtrąconych w sieci. W przypadku silnego oddziaływania dla nienasyconych atmosfer teoretycznie otrzymuje się dla czasu relaksacji następującą zależność [6]:

$$\tau = A \frac{C_0 l_0^2}{E_M} \exp \frac{E_D + E_M}{KT} \quad /12/$$

gdzie: A - współczynnik,

E_D - energia aktywacji dyfuzji,

E_M - energia wiązania atomu z dyslokacją,

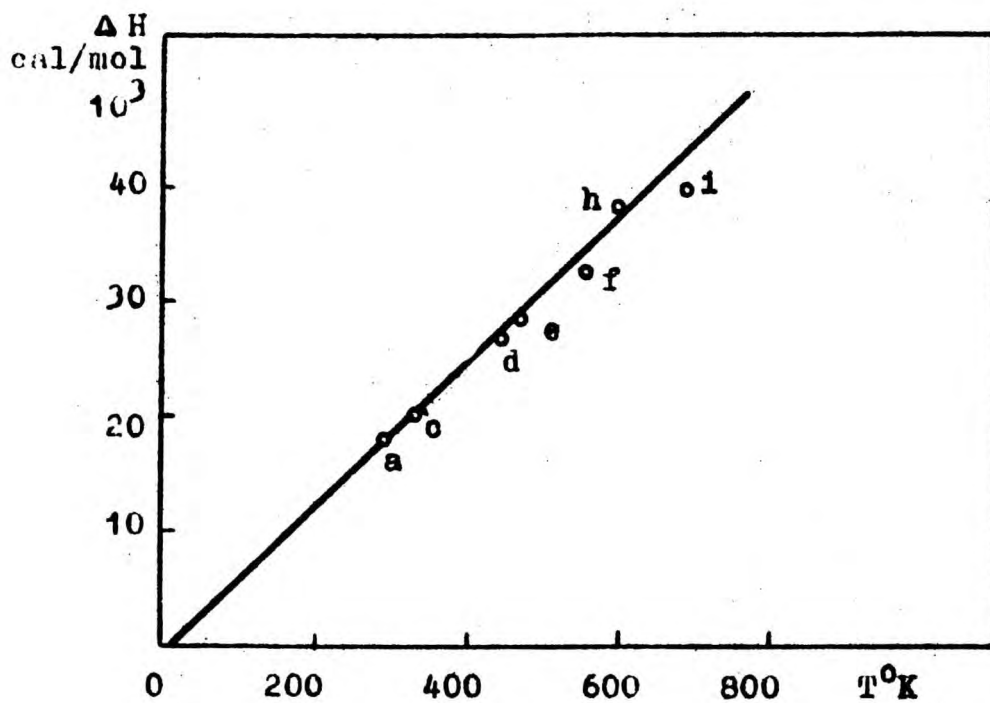
T - temperatura występowania maksimum,

C_0 - średnie stężenie domieszek,

l_0 - odcinek dyslokacji między dwoma punktami silnego stopowania /gałąź sieci dyslokacyjnej względnie odcinek między atomami typu śródwęzłowego, lub wydzieleniami i in./.

Rozpatrywanie innych modeli prowadzi praktycznie do podobnych zależności [6]. W pracach [34, 35] wykazano, że w niektórych przypadkach energia aktywacji omawianego maksimum zawiera dodatkowy człon, określający energię aktywacji tworzenia się kompleksów atomów w polu dyslokacji. Należy stwierdzić, że żaden z zaproponowanych modeli nie wyjaśnia zadowalająco wszystkich zależności CWP zaobserwowanych eksperymentalnie.

Na podstawie wielu doświadczeń /przeglądy 2, 6, 14, 38, 39, prace 26, 34, 40 i in./ stwierdzono, że wysokość maksimum CWP rośnie do określonej granicy ze zwiększeniem się stężenia atomów wtrąconych i gęstości dyslokacji. Zwiększenie stopnia odkształcenia przesuwa maksimum w kierunku niższych temperatur. Wpływ odkształceń strukturalnych jest analogiczny do wpływu odkształceń mechanicznych [36].



rys.1. Zależność ciepła aktywacji procesów relaksacyjnych od temperatury występowania odpowiadających im maksimów /częstotliwość 1 Hz/ /41/

a - N w α -Fe

o - C w α -Fe

d - C w Ta i Nb

e - O w Ta i Nb

f - C w odkształconym α -Fe

h - N w Nb

i - N w Ta

Stopień rozmycia maksimum CWP /tzn. stopień rozmycia czasów relaksacji β / określany jest nierównoważnym stężeniem atomów wtrąconych $/C_0/$, nierównomiernością długości odcinków dyslokacji zdolnych do poruszania się $/l_0/$ lub niejednorodnością energii oddziaływania atom-dyslokacja $/E_M/$.

Wert i Marx [41] rozpatrując zależność między ciepłem aktywacji procesów relaksacji spowodowanych obecnością atomów wtrąconych w sieci przestrzennie centrowanej i temperaturą maksimum tarcia wewnętrznego, odpowiadających tym procesom stwierdzili, że we współrzędnych $\Delta H = f/T^0K/$ zależność ta jest prostoliniowa, /rys. 1/. Jednocześnie stwierdzono, że entropia aktywacji tych procesów jest nieznaczna /rzędu $1+5$ cal/mol. stopień/.

Energia aktywacji oraz temperatury występowania CWP /przy częstotliwości 1 Hz/ dla ważniejszych domieszek w α -Fe, Cr i Fe-Cr przedstawione są w tablicy 2.

2.2.2.3. Wzajemne oddziaływanie atomów wtrąconych w sieci i w polu naprężeń dyslokacji

W realnych metalach, nawet o stosunkowo wysokiej czystości, znajduje się szereg różnych domieszek typu atomów wtrąconych. Ich wzajemne oddziaływanie, tak w sieci krystalicznej, jak i w polu dyslokacji, ma istotny wpływ na własności metalu. W wielu przypadkach ujawnionego oddziaływania nie udaje się wytłumaczyć na podstawie istniejących modeli.

Stwierdzono [49], że obecność N w α -Fe przyspiesza wydzielanie węgla. Bor [50] także wypiera węgiel z roztworu. Przy czym energia aktywacji dyfuzji azotu i boru w α -Fe jest niższa aniżeli węgla /tablica 2/. W polu naprężeń dyslokacji również wykazano istnienie wzajemnego oddziaływania atomów wtrąconych.

Zostało stwierdzone, że azot wypiera węgiel z "atmosfer" wokół dyslokacji i zajmuje jego miejsce [26]. Istnieje też możliwość powstawania kompleksów jednorodnych atomów w polu dyslokacji [35, 40]. Efekty takie nie mogą być wyjaśnione na podstawie zmierzonych i obliczonych energii wiązania atom-dyslokacja i są wyjaśniane tworzeniem się wiązań chemicznych w polu dyslokacji [26], różnym stopniem niesymetryczności atomów wtrąconych [6, 33], możliwością zajmowania luk tetraedrycznych przez niektóre atomy [26, 31] i in.

2.2.3. Wpływ rozmieszczenia atomów wtrąconych na tło tarcia wewnętrznego

Prócz omówionych w rozdziale 2.1 maksimum tarcia wewnętrznego temperaturowa zależność Q^{-1} wykazuje obecność tła, które nie jest stałe w całym zakresie stosowanych temperatur pomiarowych /od temperatur helowych do temperatur topnienia danego metalu/. W pierwszym przybliżeniu przyjmuje się, że do temperatury rzędu $2/3$ temperatury topnienia metalu tło zwiększa się monotonicznie, a powyżej tej temperatury następuje gwałtowny jego wzrost [39].

Szczegółowe badania wykazały bardziej skomplikowane temperaturowe zależności tarcia wewnętrznego. Stwierdzono nieoczekiwane zmiany tła pod względem obróbki termicznej, plastycznej lub chemicznej. Próby matematycznego opisanie tła na drodze doboru szeregu czasów relaksacji nie przyniosły praktycznych wyników [6].

Ogólnie tło tarcia wewnętrznego objaśnia się nieskoordynowanymi wahaniami pętli poszczególnych dyslokacji wokół położenia równowagi pod wpływem okresowego przyłożenia naprężenia. Zwiększenie ilości swobodnych dyslokacji w materiale powoduje wzrost tła, gdyż energia drgań jest zużywana na przemieszczenie dyslokacji [26, 34, 51]. Zwiększenie ilości zanieczyszczeń oraz stopnia hamowania dyslokacji pociąga za sobą zmniejszenie tła [52]. Z drugiej strony zwiększenie ilości atomów wtrąconych w metale o sieci wewnętrznie centrowanej zdeformowanych lecz nie zestarzonych zmniejsza tło blokując płaszczyzny poślizgu dyslokacji [51].

2.3. Zachowanie się wodoru w α -Fe, nawodorowanym elektrolitycznie w warunkach nie powodujących nieciągłości metalu

Wodór jako składnik stopowy żelaza zajmuje pozycję wyjątkową. Mimo szczegółowych badań, nie został opracowany układ Fe-H w szerokim zakresie współrzędnych P-T-x. Rozpowszechnionej opinii o tym, że wodór występuje w postaci protonowej w lukach międzywęzłowych α -Fe [7] i in. nie odpowiadają wyniki wielu badań, które

sugerują istnienie wodoru zjonizowanego i atomowego jednocześnie [53], lub wbudowanie zjonizowanego wodoru do warstw elektronowych żelaza, wywołujące głębokie zmiany natury fizycznej materiału [54, 55, 56].

W przeciwieństwie do innych domieszek międzywęzłowych /C, N, B/, promień wodoru w α -Fe nie został wyznaczony. Podawane przez różnych autorów wartości wahają się od $0,1 \text{ \AA}$ [7] poprzez $0,3 \text{ \AA}$ [57] do $0,48 \text{ \AA}$ [58], $0,57 \text{ \AA}$ [59] a nawet do $0,83-0,95 \text{ \AA}$ [60]. Kwestia rozmieszczenia wodoru w sieci α -Fe również budzi wątpliwości. Rozmieszczenie wodoru w lukach oktaedrycznych przyjęte przez szereg badaczy [7, 61, 62] z punktu widzenia energetycznego, nie wydaje się w przypadku wodoru jednoznacznie określone. Pewne badania wskazują na możliwość rozmieszczenia wodoru w lukach tetraedrycznych [63] lub w defektach w płaszczyźnie 112 [64, 65].

Możliwość skupiania się wodoru na dyslokacjach i dyslokacyjnych granicach bloków również była dyskutowana [62, 66].

Na podstawie wyników badań przenikania wodoru /m.in. 61, 66/, wpływu wodoru na własności mechaniczne [67 i in.] tarcia wewnętrzne [62, 68, 69 i in.] oraz badań przenoszenia w polu elektrycznym [53] przyjmuje się, że wodór w α -Fe po nasyceniu elektrolitycznym znajduje się w trzech postaciach; a mianowicie jako:

- wodór sieciowy,
- wodór związany z dyslokacjami,
- wodór cząsteczkowy w mikro i makronieciągłościach metalu.

W materiałach o wysokiej czystości zawierających wodór w małym stężeniu, wprowadzony do żelaza i jego stopów w sposób niezbyt gwałtowny, tj. ze źródła o niezbyt wysokim potencjale chemicznym, można rozpatrywać obecność tylko pierwszych dwóch postaci wodoru.

2.3.1. Wodór sieciowy /maksimum Snoeka/

Jeżeli wodór chociaż częściowo znajduje się w sieci w stanie rozpuszczonym i powoduje jej odkształcenie sprężyste, wtedy należy oczekiwać występowania odpowiedniego maksimum tarcia wewnętrznego.

Weiner i Gensamer [69], Heller [68], Hewitt [70] znaleźli dla elektrolitycznie nawodorowanego Fe-armco i stali maksimum, występujące w zakresie $30-60^{\circ}\text{K}$ /dla częstotliwości 1 Hz/. Odpowiada to w granicach błędu prostoliniowej zależności Werta i Marxa [41], rys. 1. Gibala [71] stwierdził występowanie maksimum Snoeka w $\alpha\text{-Fe}$ przy 48°K dla częstotliwości 80 kHz. Heller [68] badając żelazo o zawartości 0,02 - 0,04% /C+N/ znalazł maksimum dla wodoru po elektrolitycznym nasyceniu w temperaturze 30°K , a dla deuteru w 35°K . Wysokość maksimum nie różniła się dla próbek wyżarzonych oraz próbek odkształconych i następnie zestarzonych, jak również nie zależała od ilości wodoru. Niezgodność otrzymanej temperatury maksimum z wartością obliczoną wg równania /8/ /przyjmując energie aktywacji dyfuzji 3050 kal/mol/, wynoszą^{ca} dla wodoru 47°K , autor tłumaczy efektem kwantowo-mechanicznym, tzn. możliwością

przemieszczania się wodoru w niskich temperaturach między równoważnymi pozycjami drogą tunelowania. Należy jednak zaznaczyć, że w świetle rozbieżności wartości energii aktywacji dyfuzji, podawanych przez różnych autorów /tabl. 3/, trudności z dokładnym ustalaniem temperatury dyfuzyjnego maksimum dla wodoru [62, 69] oraz błędów wynikających ze stosowania wartości energii aktywacji, uzyskanych w temperaturze rzędu 20-150°C, do zakresu niskich temperatur, powyższą niezgodność można uznać za nieistotną, a tym samym hipotezę Hellera za zbędną.

Hermant [59] przeprowadził skrupulatne badania tarcia wewnętrznego elektrolitycznie nawodorowanego żelaza o czystości podobnej do stosowanej przez Hellera i wyższej w niskich temperaturach i nie znalazł maksimum Snoeka. Obliczona przez niego wysokość maksimum Snoeka dla wodoru wynosi $Q^{-1} = 10^{-8}$ przy założeniu, że wodór działa analogicznie jak węgiel i ma promień 0,57Å, podczas gdy tło tarcia wewnętrznego jest rzędu 10^{-4} . Zmierzone lub obliczone wysokości maksimumów Snoeka dla wodoru, przedstawione w tablicy 4, świadczą o trudnościach związanych z badaniem tego maksimum.

Tablica 3

Energia aktywacji przenikania E_p , dyfuzji E_D i ciepło rozp. ΔH wodoru

Materiał	E_p kal/mol	E_D kal/mol	ΔH kal/mol	Autor	Lit.
α -Fe	8400	1900	6500	Oriani	[61]
α -Fe	-	2000		Gibala	[71]
α -Fe	-	3000	5200	Hill	[128]
α -Fe	7000	2000	4800	Stugars Miodownik	[62]
Fe /0,045%C 0,002%N/	13000	3100	-	Choi	[75]
α -Fe		3000		Raczyński	[76]
α -Fe	-	9000	5200	Barth Steigerwald	[77]
Stopy 0-30% Cr	11670	5350	6320	Schwartz Zitter	[78]
27,45% Cr	12960	6500	6450	Geller Tak Ho	[73]
OH 13	9000	4900	4100	Lasocka Raczyński	[72]
2% Cr	21000	-	-	Geld	[74]

Tablica 4

Wysokość maksimum dyfuzyjnego /Snoeka/
dla wodoru w α -Fe

Q^{-1}		Autor	Literatura
$\sim 1,5 \cdot 10^{-4}$	eksperyment.	Heller	[68]
$\sim 1 \cdot 10^{-8}$	obliczenie	Hermant	[59]
$0,1 \div 0,4 \cdot 10^{-4}$	eksperyment.	Gibala	[71]
$\sim 0,1 \cdot 10^{-6}$	eksperyment.	Sturges Miodownik	[62]
$\sim 5 \cdot 10^{-5}$	obliczono dla pozycji oktaedrycznej	Lord	[63]
$\sim 1,6 \cdot 10^{-6}$	obliczono dla pozycji tetraedrycznej		
$4 \cdot 10 \cdot 10^{-5}$	eksperyment.		

2.3.2. Wiązanie wodoru z dyslokacjami w α -Fe

Wielu badawczy, między innymi Brown i Baldwin, [79], Rogers [67], Vaughan i de Morton [80], Adair i Hook [81], Farrell [82] stwierdziło, że obecność wodoru w α -Fe analogicznie do C i N, wpływa w odpowiednich warunkach na pojawianie się granicy plastyczności na krzywej rozciągania α -Fe i stali, co wg wymienionych autorów jest makroskopowym efektem oddziaływania wodoru z dyslokacjami.

2.3.2.1. Dyslokacyjne maksimum tarcia wewnętrznego
/CWP/ dla wodoru

Znalezienie maksimum tarcia wewnętrznego typu CWP dla wodoru, oraz przebadanie wpływu nań ilości wodoru, obróbki termicznej oraz wprowadzonego naprężenia jest jedną z metod określenia natury oddziaływania dyslokacji z wodorem. Badania tarcia wewnętrznego przeprowadzone przez szereg badaczy [40, 59, 62, 68, 69, 70, 71, 83, 84 i in.] wykazały występowanie CWP w nawodorowanym i naprężonym żelazie i stali /tablica 5/.

Hermant [59] przebadał wpływ warunków nasycenia oraz naprężenia na występowanie i zmiany maksimum tarcia wewnętrznego. Badania przeprowadzono na drutach o średnicy 0,3 mm wykonanych z żelaza o zawartości węgla 0,0005-0,001% wag. w zakresie temperatur 70-300°K. Nasycenie przeprowadzano elektrolitycznie w 1 N H₂SO₄ z dodatkiem 0-40 mm³/l CS₂ przy gęstości prądu 100-500 mA/cm², czas nasycania wynosił 1-840 min. Przed nasycaniem druty naprężano przez rozciąganie. Maksymalny stopień odkształcenia wynosił ok. 7%. Część drutów po nasycaniu była miedziowana w celu zmniejszenia szybkości desorpcji wodoru. W temperaturze 130-170°K stwierdzono występowanie maksimum bardzo rozmytego, szczególnie od strony wysokotemperaturowej. Maksimum występowało tylko w próbkach z pęknięciami, lecz bardzo nieregularnie, oraz w próbkach odkształconych i miedziowanych. Występowanie zależności maksimum od stopnia odkształcenia i zawartości wodoru przekonało autora, że ma do czynienia z CWP dla wodoru w α -Fe. O ile wpływ odkształceń i

Tablica 5

Temperatura dyslokacyjnego maksimum /CWP/ dla wodoru
w α -Fe i stali

Material	Temperatura	Stosowana częstotliwość	Autor	Lit.
α -Fe Ferrovac	140°K	1 Hz	Maringer i in.	[83]
α -Fe Ferrovac E	145-220°K	80 kHz	Gibala	[71] [40]
Fe + 0,02-0,03% C	150°K	1 Hz	Heller	[68]
Fe + 0,018%C+ 0,001%N	120°K	1 Hz	Sturges, Miodownik	[62]
Fe+0,2% C	110°K	1 Hz	Weiner, Gensamer	[69]
Fe+0,0005%C	125°K 170°K	1 Hz	Hermant	[59]
Fe+0,12% C	-30°C	35 kHz	Hewitt	[70]
35 HMJA	100-200°C	1 Hz	Kê i Yung	[84]
38 HA	100-190°C	1 Hz	Kê i Yung	[84]

zawartości atomów wtrąconych na CWP dla azotu i węgla można badać oddzielnie, o tyle dla wodoru wpływu obu czynników w omawianej pracy nie udało się oddzielić, gdyż wprowadzenie wodoru przy stosowanych parametrach nasycenia powodowało powstawanie naprężeń i odkształceń w α -Fe.

Próby zbadania maksimum w próbkach odkształconych i łagodnie nasyconych nie dały pozytywnych wyników, ponieważ w celu uchwycenia efektu konieczne okazało się zastosowanie gęstości prądu rzędu 100 mA/cm^2 oraz zabezpieczenie próbek przed ucieczką wodoru przez elektrolityczne miedziowanie, które w sposób niekontrolowany zmieniało zawartość wodoru.

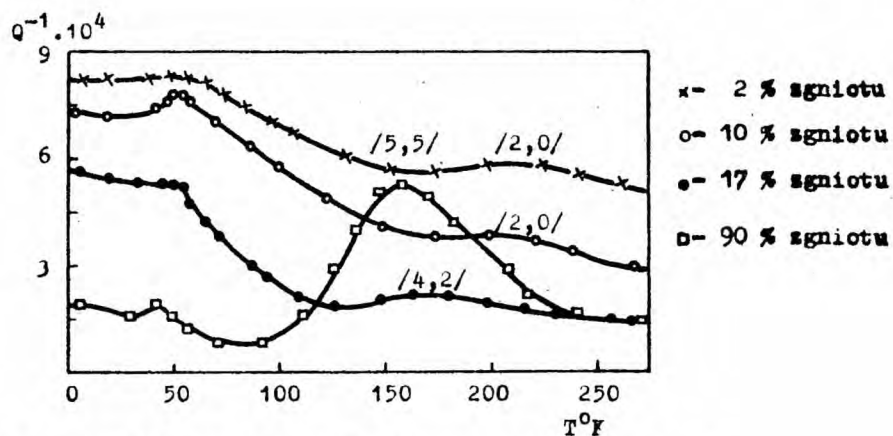
Hermant rozkłada otrzymane maksimum na dwie składowe:

- z energią aktywacji 7350 kal/mol / 125°K /,
- z energią aktywacji rzędu $10\ 000 \text{ kal/mol}$ / 170°K /.

Pierwsze maksimum autor przypisuje procesom oddziaływania wodoru z dyslokacjami, drugie zaś wiąże z rozmieszczeniem wodoru na błędach ułożenia.

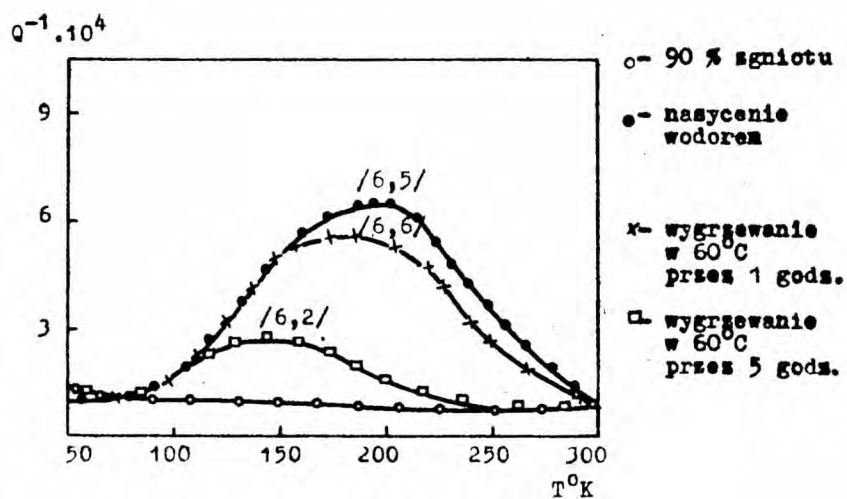
Gibala [40, 71] przeprowadził próbę wyjaśnienia natury maksimum dyslokacyjnego /CWP/ dla wodoru w żelazie. Pomiar tarcia wewnętrznego prowadzone były na żelazie Ferrovac E w zakresie temperatur $20\text{--}250^\circ\text{K}$. Próbki były wstępnie odkształcone do 2-90% wydłużenia poprzecznego, następnie nasycone katodowo prądem $2\text{--}200 \text{ mA/cm}^2$ przez 24 h, ogólna zawartość wodoru wynosiła 7-30 ppm. Przed pomiarami tarcia wewnętrznego próbki pokrywano warstwą kadmu. Przeprowadzone próby rozdzielania wpływu zawartości wodoru i stopnia odkształcenia poprzez wytrzymanie w ciągu różnych czasów w próżni w temperaturze 60°C naprężonych i nasyconych próbek pozwoliły na stwierdzenie, że:

1. energia wiązania wodoru z dyslokacjami wynosi $6400 \pm 200 \text{ kal/mol}$,



Rys.2. Wpływ zgniotu na temperaturę i szerokość wodorowego maksimum CWP; /częstotliwość 80 kHz/.

Cyfry w nawiasach - wartości współczynnika β /40/.



Rys.3. Wpływ zawartości wodoru na temperaturę i szerokość wodorowego maksimum CWP; /częstotliwość 80 kHz/.

Cyfry w nawiasach - wartości współczynnika β /40/.

2. zwiększenie zawartości wodoru skupionego na dyslokacjach w odkształconym żelazie podwyższa temperaturę CWP /ze 145 do 180°K/, a zwiększenie stopnia odkształcenia działa odwrotnie, rys. 2 i 3,
3. analiza szerokości maksimum wykazała, że wartość β zwiększa się ze zwiększeniem odkształcenia, lecz prawie nie zależy od ilości wodoru i jest większa aniżeli w układach Fe-C i Fe-N. Autor dochodzi do wniosku, że otrzymane wyniki odpowiadają relaksacyjnemu modelowi Schoecka, który przewiduje kwadratową zależność czasu relaksacji od rozkładu swobodnych odcinków dyslokacji l_0 , zaś liniową od stężenia wtrąceń - C_0 .

Należy zaznaczyć, że Gibala nie kontrolował mikrostruktury i stanu kruchości próbek, jak również pomiarów stężenia wodoru po różnych stadiach odgazowania.

Sturges i Miodownik [62] porównywali energię aktywacji, obliczoną dla wodorowego CWP w żelazie z energią aktywacji dyfuzji wodoru w odkształconym żelazie, obliczoną różnymi metodami.

Próbki o średnicy około 0,3 mm, wykonane z żelaza o zawartości 0,018%C i 0,001%N były wyżarzane w ochronnej atmosferze w temperaturze 900°C, następnie odkształcone /około 16% wydłużenia/ oraz starzone w temperaturze pokojowej w ciągu 3 dni. Nasycanie przeprowadzono chemicznie w 1 N H₂SO₄ z dodatkiem 3,9 mg/l tiomocznika w ciągu 24 h. Próbki nie wykazywały pęknięć. Zawartość wodoru po nasycaniu wynosiła około 1 ppm /1,1 cm³/H₂/100 g Fe/. Podczas badań wodór mógł swobodnie desorbować. Mierzono wysokość maksimum w obszarze temperatur 80-150°K

po kolejnych cyklach odgazowania próbek. Uzyskana zależność wysokości maksimum od ekwiwalentnego czasu desorpcji posłużyła do obliczenia energii aktywacji maksimum. Energia ta - zdaniem autorów - odpowiada energii aktywacji dyfuzji wodoru w żelazie i wynosiła ~ 7200 kal/mol. Autorzy dochodzą do wniosku, że w przypadku nasycania żelaza wodorem w warunkach nie powodujących powstawania nieciągłości materiału, energię aktywacji przenikania, która jest sumą energii aktywacji dyfuzji i energii oddziaływania wodoru z pułapkami, można utożsamiać z energią aktywacji CWP, przyjmując, że pułapkami są dyslokacje. Na podstawie zaobserwowanej zmiany wysokości CWP ze zmianą ilości atomów skupionych na dyslokacjach autorzy wnioskują, że blokowanie dyslokacji wodorem odbywa się wg modelu Kőstera, czyli dochodzą do innych wniosków, niż wyciągnięte przez Gibalę.

Kő i Yung [84] badali tarcie wewnętrzne stali 38 HA /0,38%C, $\sim 1\%$ Cr/ i 38 HMJA /0,38%C, $\sim 1\%$ Cz, $\sim 1\%$ Mo, $\sim 1\%$ Al/ nasyconych wodorem. Próbkę ze stali 35 HMJA nawodorowywano przez wygrzewanie w atmosferze wilgotnego wodoru w temperaturze 720°C . Dla tych próbek stwierdzono występowanie maksimum tarcia wewnętrznego w temperaturze 130°C , które przesunęło się do 140° , jednocześnie zmniejszając się przy powtórnym nawodorowaniu. Dla próbek ze stali 38 HMJA nasyconych elektrolitycznie /katodowo w 5% H_2SO_4 przy gęstości prądu 110 mA/cm^2 przez 1 godz/ maksimum obserwowano w temperaturze 275°C . Próbkę ze stali 38 HA nasycano przez wygrzewanie w 900°C w atmosferze suchego wodoru, co powodowało występowanie maksimum tarcia wewnętrznego w temperaturze 190°C . Dla wszystkich

próbek stwierdzono zanikanie maksimum po odgazowaniu w próżni w temperaturze 600°C . Plastyczne odkształcanie próbek przez skręcanie powodowało przesunięcie maksimum w stali 38 HMJA do 200°C , następnie zaś starzenie w 200°C przez 30 godz obniżało temperaturę maksimum do 185°C . Badania amplitudowej zależności tarcia wewnętrznego wykazały nieliniowy przebieg zależności dekrementu od amplitudy naprężeń przy pomiarze w temperaturze występowania maksimum, przy zachowaniu prostoliniowości w temperaturze pokojowej. Przeprowadzone przez autorów badania żelaza Armko oraz stali niskowęglowych w podobnych warunkach nie wykazały występowania opisanych efektów. Otrzymane zależności temperatury występowania maksimum od metody i stopnia nasycania, stopnia odkształcenia oraz starzenia próbek przekonały autorów o tym, że opisane maksima są związane z oddziaływaniem wodoru z dyslokacjami. Wprowadzenie odkształceń /tzn. zwiększenie ilości dyslokacji/ oraz zwiększenie ilości wodoru w próbce/ na przykład przy nasycaniu elektrolitycznym/ wymaga dłuższego czasu dochodzenia do stanu równowagowego, czyli zwiększa czas relaksacji procesu, a tym samym przesuwają relaksacyjne maksima do wyższych temperatur. Zdaniem autorów fakt niewystępowania w tych warunkach maksimum w żelazie i stalach niskowęglowych wiąże się z wysokim współczynnikiem dyfuzji wodoru w tych materiałach, co powoduje ucieczkę wodoru w trakcie pomiaru. Autorzy wg analogii z wcześniejszymi badaniami Kê stopów $\text{Al}+0,5\%\text{Cu}$ wnioskują, że opisany CWP dla wodoru jest związany z uporządkowaniem atomów wtrąconych w polu dyslokacji, czyli opowiadają się za modelem Kôstera.

Omówione wyżej wyniki badań wskazują na istnienie oddziaływania wodoru z dyslokacjami, lecz spostrzeżenia różnych badaczy są rozbieżne i trudno na ich podstawie wysnuć jakieś konkretne wnioski na temat natury tego oddziaływania.

2.3.2.2. Wpływ wodoru na tło tarcia wewnętrzznego

Należy stwierdzić, że do obecnej chwili nie były prowadzone systematyczne badania wpływu wodoru na tło tarcia wewnętrzznego w α -Fe i stalach po różnych obróbkach w szerokim zakresie temperatur.

Mima i Mizuta [85] badali tarcie wewnętrzne żelaza armco i stali o zawartości węgla od 0,07 do 0,68% nasyconych elektrolitycznie w warunkach umożliwiających powrót własności mechanicznych po desorpcji. Pomiarów prowadzono w zakresie temperatur $-40 + +170^{\circ}\text{C}$ /w tym zakresie nie występują wodorowe maksima dla tych materiałów/. Materiał poddawano następującej obróbce termicznej: wygrzewano w ciągu 30 min w temperaturze $A_3 + 60-70^{\circ}\text{C}$, chłodzono z piecem do 200°C i wytrzymywano w tej temperaturze w ciągu 20 godz. Ostatnia operacja powodując wydzielanie węgla z roztworu eliminowała powstawanie węglowego maksimum Snoeka. Autorzy stwierdzili zależność badanego tła tarcia wewnętrzznego od zawartości wodoru w próbkach. Po nasycaniu następował wzrost tła, a podczas desorpcji obserwowano zmniejszenie się tła do wielkości wyjściowych. Pełny powrót tarcia wewnętrzznego następował już po zdesorbowaniu 25-35% ogólnej zawartości wodoru w próbce.

Heller [68] stwierdza, że wprowadzenie wodoru do wyżarzonego żelaza zmniejsza tło tarcia wewnętrznego. Natomiast po zmniejszeniu tła już w materiale wyjściowym przez odpowiednią obróbkę /hartowanie od 900°C , odkształcenie 0,5% oraz starzenie w temperaturze 100°C w ciągu 24 godz/ nasycenie próbek wodorem powoduje wzrost tła tarcia wewnętrznego w całym zakresie badanych temperatur / $20-150^{\circ}\text{K}$ /. Autor dochodzi do wniosku, że wodór może blokować dyslokacje, mające dostatecznie dużą ruchliwość w materiale wyjściowym, co daje efekt hamowania drgań.

Chang i Gensamer [86] mierzyli tarcie wewnętrzne w zakresie temperatur $80-200^{\circ}\text{K}$ dla stali o zawartości 0,2% C, wyżarzonej w temperaturze 700°C w ciągu 40 godz i nasyconej wodorem przez długotrwałe trawienie w 15% roztworze kwasu solnego. Stwierdzono, że po wytrawieniu jednocześnie z powstawaniem maksimum zmniejsza się tło tarcia wewnętrznego. Następne odgazowanie stali w temperaturze 500°C w ciągu 4 godz nie zmienia już poziomu tła.

Hermant [59] badał temperaturową zależność tarcia wewnętrznego drutów z Fe-armco /0,0005% C/ nasyconych elektrolitycznie wodorem / $100-500\text{ mA/cm}^2$ / bezpośrednio po odkształceniu oraz drutów starzonych po nasyceniu w temperaturze pokojowej w ciągu 2,5 i 4 dni. Tło w drutach starzonych było mniejsze aniżeli w świeżo nasyconych /w zakresie temperatur $80-250^{\circ}\text{K}$ /. Dla nasyconego wodorem żelaza o zwiększonej przez nawęglanie zawartości węgla /do 0,012%/ tło zależało od przeprowadzonych przed

nawodorowaniem obróbek termicznych. Przy tych samych parametrach nasycania tło było najniższe dla nawęglonego żelaza. Zwiększało się ono w miarę przedłużania czasu starzenia w temperaturze 200°C przed nasyceniem [59].

Przedstawione wyżej wyniki, a mianowicie zależność wywołanej wodorem zmiany tła tarcia wewnętrznego od wprowadzonych do metalu odkształceń i stopnia blokowania dyslokacji przez inne domieszki, świadczą o tym, że tło tarcia wewnętrznego nawodorowanego α -Fe i stali, jak i CWP może być miernikiem oddziaływania wodoru z dyslokacjami.

2.3.2.3. Rozkład wodoru między siecią a dyslokacjami

Dla nienapreżonego α -Fe rozpuszczalność wodoru w temperaturze pokojowej, czyli graniczną ilość wodoru, która nie powoduje powstawania nieciągłości materiału, szacuje się na około 1-3 ppm [80, 87, 88 i in.]. Określenie udziału atomów, które mogą być skupione wokół dyslokacji w przypadku wodoru w α -Fe jest utrudnione, gdyż jak dotąd nie została dokładnie wyznaczona energia wiązania wodoru z dyslokacjami. Oszacowanie sprężystej energii wiązania wg równania typu (10) daje dla dyslokacji krawędziowej wartości wahające się od 0,08 do ok. 0,17 eV w zależności od przyjętej wartości promienia atomu wodoru i rozmieszczenia, które nie są jednoznacznie określone. W literaturze [89] sugeruje się, że w przypadku wodoru w α -Fe elektrostatyczna energia oddziaływania wodoru z dyslokacjami może być większa aniżeli sprężysta.

Energia wiązania wodoru z dyslokacjami obliczona z temperaturowej zależności występowania kruchości wodorowej wynosi wg autorów [87] 0,09-0,19 eV. Wobec tego, jeżeli przyjąć rozumowanie Petarry i Beshersa [26] możliwe jest, że energia oddziaływania wodoru z dyslokacją śrubową jest tego rzędu co i krawędziową.

Na podstawie pomiarów tarcia wewnętrznego próbowano określić udziały ogólnej ilości rozpuszczonego wodoru w sieci i na dyslokacjach. Jak wynika ze wzoru /9/, wysokość maksimum Snoeka jest proporcjonalna do stężenia atomów zawartych w roztworze. Analogicznym wzorem można opisać wysokość maksimum CWP; w tym przypadku wysokość jego będzie proporcjonalna do ilości atomów skupionych wokół dyslokacji. Śledząc jednoczesne zmiany wysokości tych maksimum można określić stosunek udziału atomów znajdujących się w roztworze i na dyslokacjach. Jednak o ile metoda ta dała dobre wyniki przy zastosowaniu do układów Fe-C, Fe-N i in., o tyle w przypadku wodoru w żelazie - α ... jednoznaczne rozstrzygnięcie tego zagadnienia następuje z trudnością. Jak wynika ze wzoru /9/ wysokość maksimum zależy również od wielkości odkształceń sprężystych jakie wnosi atom rozpuszczony do sieci, co w przypadku wodoru nie jest znane. Toteż obliczenia rozkładu wodoru między siecią a dyslokacjami dla naprężonego żelaza - α , przeprowadzone przez różnych autorów, bardzo się różnią między sobą. Należy zaznaczyć, że obliczenia były przeprowadzone przy założeniach, że sumaryczna ilość wodoru w tych dwóch stanach wynosi około 1-2 ppm, i że działa on podobnie jak węgiel. Wyniki

obliczeń są przedstawione w tablicy 6, gdzie C_H oznacza stężenie wodoru w roztworze stałym, C_H^{\perp} - stężenie wodoru na dyslokacjach.

Tablica 6

C_H	C_H^{\perp}	Autor	Literatura
1,2 ppm	0,3 ppm	Gibala	[71]
0,009 ppm	1 ppm	Sturges Miodownik	[62]
$4 \cdot 10^{-5}$ ppm	-	Hermant	[59]

Gibala [71] porównując szerokość i wysokość maksimum Snoeka otrzymanego we własnej pracy z odpowiednimi parametrami podanymi przez Hellera [68] i Weinera i Gensamera [69] oraz porównując zawartość domieszek międzywęzłowych /C, N/ w żelazie badanym przez niego /C + N \sim 0,004%/ z ilością domieszek obecnych w żelazie badanym przez innych autorów /Heller \sim 0,04% /C+N/, Weiner i Gensamer \sim 0,2% /C+N/ przypuszczają, że blokowanie dyslokacji przez C i N zwiększa przesylenie roztworu wodoru w sieci żelaza - χ .

Bockris i in. [88] obliczyli, że w przypadku przyłożenia naprężenia powodującego zwiększenie się gęstości dyslokacji do około 10^9 cm⁻¹ ilość rozpuszczonego wodoru może zwiększyć się \sim 76 razy wskutek tworzenia się atmosfer Cottrella w porównaniu z graniczną rozpuszczalnością w sieci.

2.3.3. Dyslokacyjne teorie kruchości wodorowej

Mimo wielu niejasności w problemie wzajemnego oddziaływania dyslokacji z wodorem zdaje się nie ulegać wątpliwości, że oddziaływanie takie istnieje i jest ważnym czynnikiem w procesie powstawania wodorowej kruchości α -żelaza i stali ferrytycznych [62, 67, 87, 90 i in.], zwłaszcza w okresie początkowym /inkubacyjnym/. Oddziaływanie to wg autorów cytowanych prac określa stan materiału głównie w przypadku wprowadzenia niewielkiej ilości wodoru, nie powodującej powstawania nieciągłości materiału.

Obecnie istniejące teorie, przypisujące główną rolę w powstawaniu kruchości wodorowej oddziaływaniu wodoru z dyslokacjami oparte są przede wszystkim na badaniach własności mechanicznych nawodorowanego metalu.

W trakcie badań stwierdzono następujące zjawiska:

- Próby rozciągania zestarzonego żelaza i stali bez wodoru i po nawodorowaniu wykazały [67, 80, 82 i in.], że wprowadzenie wodoru eliminuje węglowo-azotową granicę plastyczności.
- Przy wyeliminowaniu azotowo-węglowej granicy plastyczności /na drodze odkształcenia próbki/ występuje w nawodorowanym żelazie granica plastyczności w niskich temperaturach [67].
- Niektórzy badacze stwierdzili, że nawodorowanie metalu powoduje zmniejszenie naprężenia jego płynięcia w temperaturze pokojowej [67].
- Specjalnie przeprowadzone badania wykazały, że obecność w α -Fe wodoru w ilości 2-3 ppm powoduje wzrost

naprężenia płynięcia, szczególnie zauważalny w temperaturach od -80 do -120°C , [91]. W molibdenie obecność wodoru również zwiększa naprężenie płynięcia [92].

- Badania temperaturowej zależności plastycznych własności nawodorowanego żelaza wykazały, że w zakresie tej zależności istnieje minimum, które przesuwa się do niższych temperatur i pogłębia się ze zmniejszaniem prędkości odkształcania [79, 87].

Dla wyjaśnienia tych efektów w przypadku nasycania α -Fe wodorem w warunkach nie powodujących powstawania nieciągłości materiału zaproponowano kilka teorii kruchości opartych na wzajemnym oddziaływaniu wodoru z dyslokacjami.

1. Wodór może być związany na dyslokacjach mocniej aniżeli węgiel i azot i jest zdolny do wypierania tych domieszek z blokujących "atmosfer" do roztworu. Powstająca wokół dyslokacji nowa "atmosfera" wodorowa charakteryzuje się większą ruchliwością, wobec czego wodór posuwa się wraz z dyslokacjami podczas odkształcenia plastycznego i zbiera się w miejscach ich skupisk, gdzie może wydzielać się w postaci cząsteczkowej. Przy przeprowadzaniu prób na rozciąganie w niższych temperaturach ruchliwość wodoru maleje i powoduje on występowanie granicy plastyczności, blokując dyslokacje. Po desorbcji wodoru węgiel i azot wracają do dyslokacji, co objawia się powrotem granicy plastyczności w temperaturze pokojowej [67].
- Możliwość wypierania węgla lub azotu z dyslokacji

przynajmniej w niektórych przypadkach można brać pod uwagę tak w świetle danych przedstawionych w rozdziale 2.2.2 /m.in. efekt wypierania z dyslokacji węgla przez azot, niejasności co do charakteru oddziaływania wodoru z dyslokacjami i in./, jak i dlatego, że wprowadzenie wodoru metodą elektrolityczną do żelaza daleko odbiega od warunków równowagowych. Wodór jest wprowadzany do metalu z bardzo silnego źródła. Wprowadzenie do ciała stałego innego pierwiastka na drodze dyfuzji z silnego źródła powoduje powstawanie daleko idących zmian w materiale macierzystym przed frontem dyfuzji, m.in. [92, 93, 94]. Powstające w strefie dyfuzyjnej pole naprężeń sprężystych /determinowane przez wielkość odkształceń, które wnosi atom dyfundujący do sieci oraz przez siłę źródła - stężenie atomów dyfundujących [95] /relaksuje wskutek tworzenia się nowych oraz zmiany układu istniejących dyslokacji [94]. Stwierdzono również zwiększenie stężenia pewnych składników stopowych a nawet wytrącanie faz bogatych w te składniki przed frontem dyfuzji innego pierwiastka [50]. W związku z powyższym wydaje się, że w przypadku elektrolitycznego nawodorowania żelaza i stali można oczekiwać zmian w strukturze dyslokacyjnej metalu, jak również zmian w rozmieszczeniu innych domieszek. Ten fakt, że przeprowadzone próby tarcia wewnętrznego żelaza - armco nie wykazały występowania maksimum Snoeka dla azotu po nawodorowaniu, który powinien był wystąpić w przypadku wyjścia azotu do roztworu [67], również nie przesądza sprawy, gdyż badania te były prowadzone na próbkach z

dyslokacjami maksymalnie zablokowanymi przez azot. Dla tego modelu można oczekiwać występowania zmian własności fizycznych metalu po nawodorowaniu oraz zależności tych zmian od stopnia wstępnego blokowania dyslokacji.

2. Wodór nie wypiera azotu i węgla z dyslokacji, niemniej jednak może osiadać na pętłach dyslokacji, które uwolniają się od swoich "atmosfer" dzięki fluktuacjom termicznym. Zmniejsza to energię formowania pętli o wielkości krytycznej, a co za tym idzie zmniejsza wartość naprężenia płynięcia oraz eliminuje granicę plastyczności [67, 15]. Teoria ta także jak i 1 przewiduje wpływ obróbki termicznej /tj. stopnia blokowania dyslokacji/ na podatność metalu na wpływ wodoru, gdyż prawdopodobieństwo fluktuacyjnego uwolnienia się pętli dyslokacji związane jest z ich stopniem blokowania [13, 96].
3. Popow i Nieczaj [90] na podstawie analizy danych różnych autorów oraz specjalnie przeprowadzonych badań wpływu prędkości odkształcenia próbek α -Fe, nasyconych w zakresie stężeń 2-3 ppm, na temperaturową zależność występowania minimum plastyczności zaproponowali następujące wyjaśnienie kruchości wodorowej. Przy plastycznym odkształceniu nasyconej próbki /na przykład podczas próby rozciągania/ następuje blokowanie powstających "świeżych" dyslokacji atomami wodoru. Przy temperaturze i prędkości odkształcenia, pozwalających atomom wodoru dojść z roztworu do dyslokacji i zastępować je - występuje kruchość.

Obliczony na podstawie tego modelu zakres temperatur występowania minimum plastyczności wynosi -120 do -80°C , przy założeniu gęstości dyslokacji 10^9 cm^{-2} dla prędkości odkształcania 10^{-4} sek^{-1} . Ze zwiększeniem temperatury pomiaru dla tej samej prędkości odkształcania kruchość zanika, gdyż atmosfery wodorowe są ruchliwe i mogą być ciągnięte przez dyslokacje.

Teoria ta aczkolwiek wyjaśnia zjawisko występowania temperaturowego minimum plastyczności nawodorowanych próbek, które nie może być wyjaśnione na podstawie innych teorii, nie precyzuje jednak miejsc lokowania się wodoru po wprowadzeniu go do metalu. Zakłada się milcząco, że znajduje się on w roztworze, co nie zgadza się na przykład z wynikami badań i obliczeń, przeprowadzonych przez Sturgesa i Miodownika [62] oraz Oriani [61], świadczących o tym, że w roztworze znajduje się znikoma część wodoru. Teoria ta nie rozpatruje wpływu wodoru na zmianę własności fizycznych żelaza.

3. CEL I ZAKRES PRACY

W danej chwili nie można z całą stanowczością opowiedzieć się za którąkolwiek z przedstawionych wyżej hipotez, gdyż brak jest dostatecznej ilości danych odnośnie wpływu wodoru na własności fizyko-mechaniczne stopów ferrytycznych żelaza w obszarze nasycenia wodorem, nie powodującego jeszcze powstawania odkształceń plastycznych i kruchości nieodwracalnej.

W świetle przedstawionych wyników badań tarcia wewnętrznego nawodorowanych metali wydaje się, że jest to metoda, która może dać częściowo takie dodatkowe dane, gdyż pozwala na badanie bezpośredniego oddziaływania wodoru z dyslokacjami istniejącymi w metalu. W związku z tym celowe było podjęcie pomiarów wpływu wodoru na tarcie wewnętrzne w rozszerzonym zakresie stężeń wodoru i stosowanych materiałów oraz w ściślejszej niż to było zapewnione w dotychczasowych pracach określonych warunkach doświadczalnych.

- Dotychczasowe badania tarcia wewnętrznego były prowadzone głównie na żelazie armco i stalach niskowęglowych, dla których stan kruchości nieodwracalnej osiąga się już po wprowadzeniu 2-4 ppm wodoru. Biorąc pod uwagę trudności kontrolowania ilości wprowadzonego wodoru, niemożliwe jest w tym przypadku prześledzenie zmian określonych parametrów fizyko-chemicznych w funkcji zmiany stężenia wodoru bez obawy przekroczenia obszaru odwracalnej kruchości wodorowej.

- Materiały stosowane do badań poddawano wstępnej obróbce termicznej, zmierzającej do minimalizacji tła i osiągnięcia możliwie największej stabilizacji występowania maksimum, nie rozpatrując istotnego wpływu obróbki [97] na

zmianę oddziaływania wodoru na metal.

— Próbki do badań były zwykle poddawane odkształceniom plastycznym albo nasycały wodorem w stopniu wywołującym odkształcenia plastyczne lub nawet pękanie materiału. Wskutek tego badania te nie pozwalają na wyciągnięcie wniosku, czy i w jakim stopniu istnieje oddziaływanie wodoru w trakcie nasycań z dyslokacjami obsadzonymi przez inne wtrącenia i jaka jest rola blokowania dyslokacji innymi domieszkami. Zwrócono tylko uwagę [62] na fakt, że CWP dla wodoru w trakcie starzenia odkształconego żelaza pojawia się nieregularnie, jest rozmyte i nie występuje w temperaturze stałej.

— Przeprowadzone badania tarcia wewnętrznego nie były powiązane z dokładnymi oznaczeniami ilości wodoru wprowadzonego do metalu, ani z określeniem stopnia kruchości wywołanej wprowadzonym wodorem, ani z badaniami strukturalnymi.

Celem niniejszej pracy było uzyskanie szerszego materiału doświadczalnego, który by pozwolił na przeprowadzenie próby powiązania zmian tarcia wewnętrznego, kruchości oraz ewentualnych zmian strukturalnych nieodkształconego stopu żelaza o strukturze ferrytycznej w funkcji zawartości wodoru, wprowadzonego do metalu elektrolietycznie w warunkach, nie powodujących powstawania nieciągłości materiału. Założono, że cel ten najlepiej można osiągnąć przez dobór materiału o niskiej podatności na kruchość wodorową /tj. wykazującego odwracalną kruchość w szerokim zakresie stężeń wodoru/ oraz porównanie wyników badań wpływu wodoru na własności tego samego materiału, lecz poddanego różnym obróbkom termicznym typu starzenia.

W związku z powyższym założeniem zakres prac obejmował:

1. dobór odpowiedniego materiału i jego obróbki termicznej,
2. zbudowanie stanowiska do badań tarcia wewnętrznego w zakresie temperatur $-180 + +200^{\circ}\text{C}$ umożliwiającego jednoczesny pomiar zawartości wodoru w próbce,
3. przeprowadzenie pomiarów zależności występowania oraz rodzaju kruchości od ilości wodoru i warunków nasycenia,
4. przeprowadzenie badań tarcia wewnętrznego i ewentualnie badań strukturalnych metalu po różnych obróbkach termicznych i nawodorowaniu.

4. METODYKA, URZĄDZENIA I MATERIAŁY

4.1. Zastosowane badania pomocnicze

W celu ustalenia wyjściowych własności badanego materiału, doboru parametrów obróbki cieplnej i warunków nasycania wodorem oraz uzyskania dodatkowych informacji odnośnie wpływu wodoru na własności fizyczne i mechaniczne stali, zastosowano oprócz pomiarów tarcia wewnętrznego szeregu dodatkowych metod badawczych.

1. Pomiar własności wytrzymałościowych materiału po różnych obróbkach termicznych oraz w różnym stopniu nawodowanego wykonano na zrywarce f-my Instron na próbkach o średnicy 0,5 mm, długości 200 mm w temperaturze 25°C, przy prędkości przyłożenia obciążenia 0,5 i 2,5 cm/min.

2. Plastyczność materiału oraz rodzaj kruchości wodorowej określano metodą pomiaru skręcalności materiału po różnych obróbkach. Pomiar prowadzono za pomocą ręcznej skrętarki w temperaturze 25°C, na próbkach długości 50 mm z prędkością około 1 obr/sek. Liczba obrotów do zerwania S /uśredniana z co najmniej 25 pomiarów/ stanowiła miarę plastyczności materiału. Odwracalną kruchość wodorową definiowano jako taki stan nasycenia metalu wodorem, przy którym skręcalność nasyconej próbki po pełnej desorbcji wodoru /w temperaturze 320°C/ powraca do wartości wyjściowej, charakteryzującej próbkę nienasyconą.

3. Przeprowadzono badania mikrostruktury na mikroskopie Neophot przy powiększeniu do 1800x. Określano mikrostrukturę materiału w stanie wyjściowym i po obróbce cieplnej oraz po nasycaniu wodorem. Obserwowano zglądy trawione i nietrawione. Skład odczynników do trawienia podany jest przy omawianiu wyników.

4. Wszystkie przełomy z prób zrywania były poddane obserwacji na mikroskopie scanningowym ISM-2 f-my IEOL; stosowano powiększenia 200x, 600x, 2000x, 6000x, 10000x.

5. W celu określenia zmian submikrostruktury, spowodowanych obecnością wodoru w stali, zastosowano badania szerokości dyfrakcyjnych linii rentgenowskich. Rentgenogramy otrzymywano metodą Debay'a-Scherera na aparacie VEM, posługując się promieniowaniem żelaza. W celu maksymalnego skrócenia czasu naświetlania nie stosowano filtrów promieniowania wtórnego. Każdorazowo wykonywano rentgenogram próbki /badanego drutu/ w stanie wyjściowym, po czym poddawano ją nasyceniu oraz desorbpcji w różnych warunkach, wykonując kolejne zdjęcia. Specjalny uchwyt, w którym znajdowała się przez cały czas próbka umożliwiał wykonanie kolejnych rentgenogramów w przybliżeniu dla tego samego odcinka drutu. Rentgenogram próbki w stanie wyjściowym służył jako odniesienie dla rentgenogramów po kolejnych obróbkach. Rentgenogramy fotometrowano i wykreślano zależność intensywności od kąta θ . Szerokość prążka mierzono w połowie wysokości maksimum intensywności. Usiłowano przeprowadzić rozróżnienie wpływu naprężeń II rodzaju i wielkości bloków koherentnego rozpraszania na szerokość prążka. Stosowano zależność [98]:

$$\beta = \beta_{\text{kryst}} + \beta_{\text{deform.sieci}} \quad /13/$$
$$\beta = \frac{\lambda}{\varepsilon \cos \theta} + \frac{4 \bar{\sigma}}{E_{h,kl}} \operatorname{tg} \theta$$

gdzie: β - zmierzona szerokość prążka

β_k - rozszerzenie wywołane rozdrobnieniem bloków,
 $\beta_{d.s}$ - rozszerzenie wywołane naprężeniami

- λ - długość fali promieniowania,
 ξ - średni wymiar bloków,
 $\bar{\sigma}$ - zredukowane naprężenie II rodzaju,
 E_{hkl} - współczynnik sprężystości dla kierunku krystalograficznego o indeksach hkl,
 θ - kąt odbicia Bragga.

Wykreślając zależność $\frac{\beta \cos \theta}{\lambda}$ od $\frac{\sin \theta}{\lambda}$ dla poszczególnych prążków można z nachylenia prostej określić naprężenia, zaś z wielkości, odciętej na osi $\frac{\beta \cos \theta}{\lambda}$ - średni wymiar bloków.

6. Przeprowadzono badania wpływu parametrów nasycania na zawartość wodoru w stali i na jej własności mechaniczne. Stosowano nasycanie katodowe w 1-normalnym H_2SO_4 z użyciem anody platynowej, w temperaturze $25^\circ C$. Jako promotor wnikania wodoru stosowano As_2O_3 . Zmierzono wpływ stężenia promotora, prądu oraz czasu nasycania na zawartość wodoru w stali.

7. Dla każdej próbki określano pełną zawartość wodoru metodą ekstrakcji do próżni. Schemat urządzenia, na którym prowadzone były pomiary przedstawia rys. 6. Temperaturę ekstrakcji ustalono na $320^\circ C$, gdyż dalsze podwyższenie temperatury ekstrakcji nie powodowało wydzielania wodoru. Ekstrakcje prowadzono do czasu kiedy ciśnienie gazu w pomiarowej części aparatury ustalało się, po czym próbkę studzono. Wydzielony gaz filtrowano przez membranę palladową nagrzaną do $400^\circ C$. Mierząc ciśnienie gazu w pomiarowej części aparatury określano zawartość wodoru w cm^3 na 100 g metalu dla warunków standartowych wg wzoru:

$$V = \frac{V_{ap}}{P_0} \frac{T_0}{T} \frac{P}{m} 100 \quad [cm^3 Hz / 100 g FeCr] \quad /14/$$

gdzie: V_{ap} - objętość części pomiarowej aparatury [cm³]

p_0 , T_0 - standartowe ciśnienie [Tr] i temperatura [°K]

T - temperatura w części pomiarowej aparatury [°K]

p - zmierzone ciśnienie wodoru [Tr]

m - masa próbki metalu [g]

8. Przeprowadzono pomiar zmiany zawartości wodoru w próbce w trakcie desorpcji. Zastosowano dwie metody:

- kilka próbek nasycano w jednakowych warunkach wodorem i poddawano je desorpcji przez określony czas /inny dla każdej próbki/ po czym określano p_owną zawartość wodoru w próbce po danym czasie,
- określano ilość zdesorbowanego wodoru w czasie dla jednej próbki umieszczonej w aparaturze /rys. 6/ przez pomiar zmiany ciśnienia w obszarze pomiarowym. Określenie całkowitej zawartości wodoru w próbce po zakończeniu pomiaru przez ekstrakcję w próżni w 320°C pozwalało ustalić zmianę czasową zawartości wodoru w próbce. Przebieg desorpcji określany obu metodami był zgodny dla jednakowo obrobionych próbek. Przy stosowaniu drugiej metody na obraz desorpcji wodoru z badanej próbki nakłada się proces dyfuzji wodoru przez rozgrzaną membranę palladową, co w jakimś stopniu fałszuje obraz. Jednakże szybkość przenikania wodoru przez pallad w temperaturze 400°C jest co najmniej 3 rzędy większa aniżeli przez stop FeCr w tejże temperaturze i około 5 rzędów większa aniżeli szybkość przenikania wodoru przez stop Fe-Cr w temperaturze pokojowej [99]. Rozrzut zaś ^{zawartości} wodoru wprowadzanego do poszczególnych próbek przy tych samych parametrach nasycania jest bardzo duży. Wobec tego przebieg desorpcji w temperaturach

innych od pokojowej /pomiaru prowadzono w zakresie temperatur $-75^{\circ} + +150^{\circ}\text{C}$ / określano dla jednej próbki. Wyniki uśredniano dla 3-5 próbek.

Z danych odnośnie desorpcji wodoru wyznaczano pozorny współczynnik dyfuzji wodoru. Stosowano uproszczone rozwiązanie równania dyfuzji z cylindra o nieskończonej długości, biorąc pod uwagę tylko pierwszy człon rozłożenia szeregu, tzn. następujący wzór [100]:

$$\frac{d \lg \frac{dv}{dt}}{dt} = - \frac{2,512}{r^2} D \quad /15/$$

gdzie: v - objętość zdesorbowanego gazu [cm³]

t - czas desorpcji [sek]

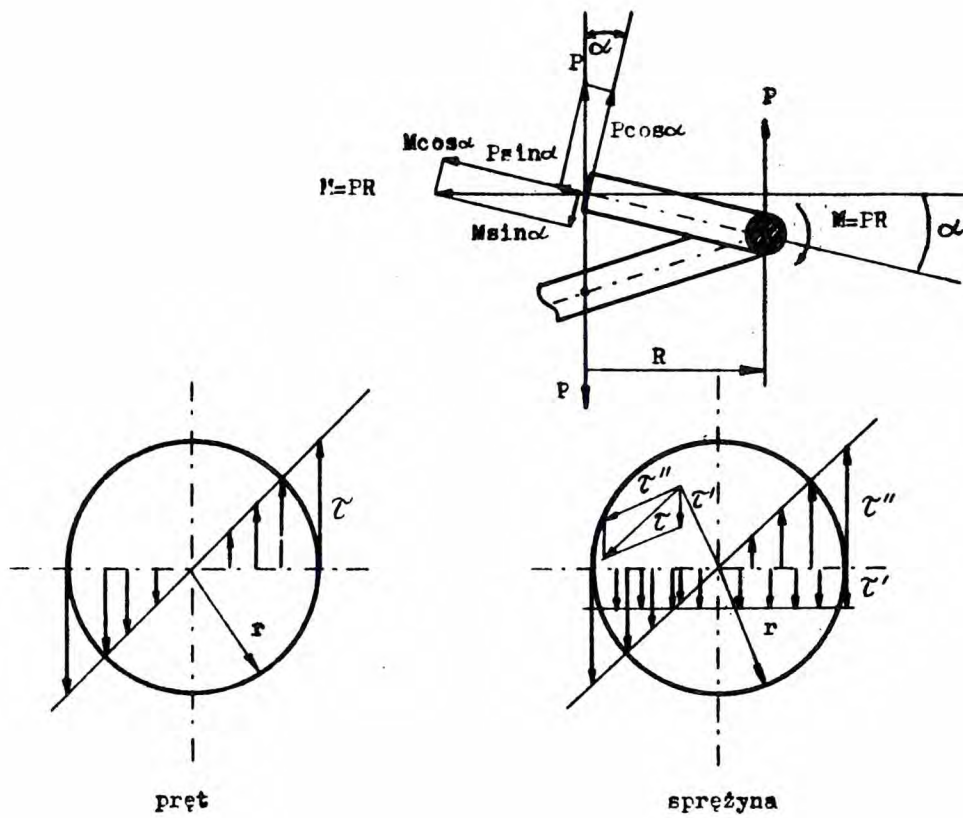
r - promień [cm]

D - współczynnik dyfuzji [cm²/sek].

4.2. Badania tarcia wewnętrznego

Pomiary tarcia wewnętrznego przeprowadzono metodą określenia logarytmicznego dekrementu zanikania swobodnych skrętnych drgań własnych próbki. W tym celu wykorzystano drgania swobodne próbki w kształcie sprężyny spiralnej. Dokładnej analizy drgań występujących w tym układzie nie przeprowadzono, gdyż jest ona dość skomplikowana, zaś w świetle postawionego celu pracy nie była konieczna.

Rys. 4 i tablica 7 pokazuje uproszczony lecz praktycznie wystarczająco dokładny rozkład naprężeń, powstających w przekroju poprzecznym sprężyny i pręta przy skręcaniu [101, 102]. Z przedstawionych w tablicy zależności wynika, że przez odpowiednią konstrukcję sprężyny, a mianowicie przez zwiększenie stosunku średnicy sprężyny do średnicy drutu i maksymalne zmniejszenie kąta nachylenia zwojów α , można do pewnego stopnia przybliżyć rozkład naprężeń w



Rys. 4. Uproszczony rozkład naprężeń stycznych w przekroju poprzecznym sprężyny i pręta skręcanego. / 101, 102/.

Tablica 7

Naprężenia występujące w przekroju poprzecznym sprężyny i prętu skręcanego [101, 102].

Oznaczenia wg rys. 4

	Naprężenie	wywołane przez	wzór
czyste skręcanie	τ -styczne	moment skręcający M	$\tau_{\max} = \frac{2M}{\pi r^3}$
	σ -normalne	siłą normalną	$\sigma = \frac{P}{\pi r^2}$
sprężyna	τ'' -skręcające	moment skręcający $M \cdot \cos \alpha$	$\tau''_{\max} = \frac{2PR \cdot \cos \alpha}{\pi r^3}$
	τ' -ścinające	siłą poprzeczną $p \cdot \cos \alpha$	$\tau' = \frac{p \cdot \cos \alpha}{\pi r^2}$
	$\tilde{\tau}$ sumaryczne		$\tau_{\max} = \tau' + \tau''_{\max}$ $\tau_{\max} = \frac{2PR \cos \alpha}{\pi r^3} \times$ $\times /1 + \frac{2r}{R}/$
	σ -zginające	moment zginający $M \cdot \sin \alpha$	$\sigma_{\max} = \frac{2 PR \sin \alpha}{\pi r^3}$
	σ -normalne	siłę podłużną $p \cdot \sin \alpha$	$\sigma = \frac{p \cdot \sin \alpha}{\pi r^2}$

sprężynie do występujących w skręcanym pręcie, a tym samym uzyskać możliwość porównywania wyników, otrzymanych przy badaniu drgań sprężyny z wynikami otrzymanymi za pomocą wahadła skrętnego. Niemniej jednak przy przeprowadzaniu badań tą zmodyfikowaną metodą należy się liczyć z następującymi właściwościami opisywanego układu drgającego:

- niesymetryczność rozkładu naprężeń stycznych w przekroju /wg rozkładu $\tilde{\tau}$ sumarycznego, rys. 4, tabl. 7/,

- wprowadzenie do próbki wstępnych stałych w czasie naprężeń stycznych wskutek obciążenia sprężyny masą inercyjną,
- obecność w próbce naprężeń zginających, działających w płaszczyźnie prostopadłej do naprężeń stycznych.

Zjawiska te mogą wywołać dodatkowe procesy relaksacyjne /szczególnie we włóknach skrajnych/, obniżając czułość zastosowanej metody oraz zmniejszając przekrój czynny próbek.

Ewentualność ujemnego wpływu naprężeń, o których mowa wyżej, została uwzględniona w pracy przez:

1. wysoką dokładność wykonania próbek, w szczególności zachowanie wybranego kąta nachylenia zwojów oraz współosiowości i centryczności końców sprężyny,
2. dobór warunków nasycania próbek wodorem zapewniających możliwie największą równomierność rozkładu stężenia wodoru w przekroju i powtarzalność wyników nasycania,
3. zastosowanie układu rejestrującego drgania o bardzo wysokiej czułości,
4. przeprowadzenie pomiarów próbek nienasyconych i odniesienie wyników pomiarów tarcia wewnętrznego próbek nawodrowanych do wyników, otrzymanych na tym samym stanowisku dla próbek nienasyconych,
5. wykonanie prób testowych przebiegu temperaturowej zależności współczynnika tarcia wewnętrznego żelaza armco, która okazała się zgodna z przebiegiem podawanym w literaturze.

Użycie spiralnej sprężyny jako elementu drgającego pozwoliło na uzyskanie następujących korzyści w porównaniu ze zwykle stosowaną metodą wahadła skrętnego:

1. zmniejszenie strefy stałej temperatury do długości 20 mm przy długości próbki rzędu 400 mm, co uprościło i zmi-

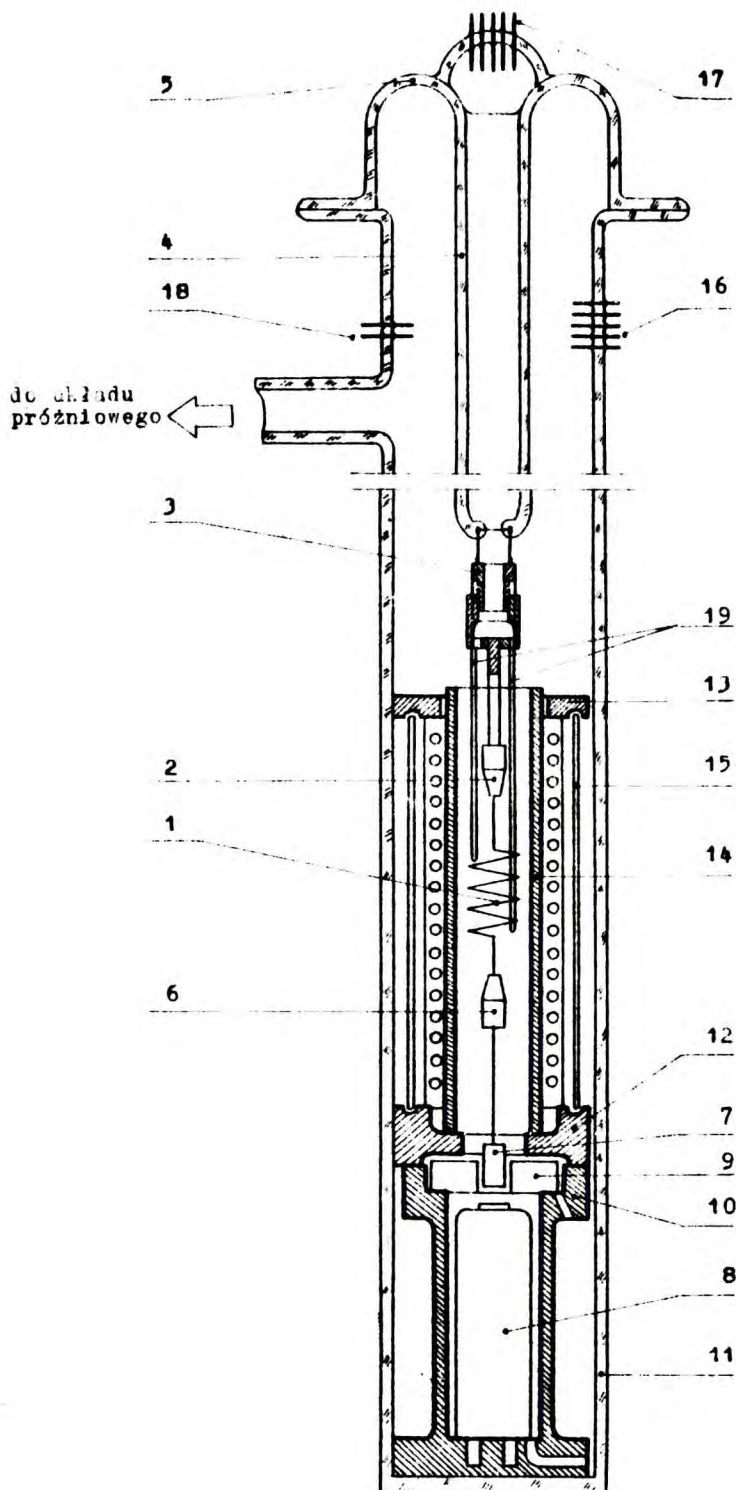
- niaturyzowało konstrukcję urządzenia, zapewniając możliwość lepszej stabilizacji temperatury wzdłuż próbki,
2. możliwość zastosowania elektronicznego układu pobudzająco-rejestrującego /bez urządzeń optycznych/ z czujnikiem indukcyjnym o liniowej charakterystyce [103], który mógł być łatwo wbudowany w komorę pomiarową,
 3. zmniejszenie prawdopodobieństwa powstawania w układzie drgań parazytycznych przez zastosowanie uproszczonego układu inercyjnego [104],
 4. dobrą samostabilizację układu, tzn. możliwość samorzutnego wyeliminowania postronnych drgań /np. poprzecznych/ w związku z mniejszą sztywnością układu [105, 106].

4.2.1. Konstrukcja aparatury do pomiaru tarcia wewnętrznego w niskich i podwyższonych temperaturach

W ramach pracy zostało zaprojektowane i wykonane specjalne urządzenie do badań tarcia wewnętrznego, odpowiadające następującym założeniom:

- zakres temperatur roboczych od -190 do $+200^{\circ}\text{C}$,
- możliwość jednoczesnego pomiaru desorpcji wodoru przy badaniach w podwyższonych temperaturach,
- prędkość chłodzenia próbki powyżej $20^{\circ}/\text{min}$ do -190°C ,
- utrzymywanie stałej temperatury na zadanym poziomie podczas pomiaru,
- możliwość przeprowadzenia pomiaru co $5-7^{\circ}\text{C}$.

Ponadto, ażeby można było odczytany z pomiarów logarytmiczny dekrement zanikania drgań przyjąć za miarę tarcia wewnętrznego, konstrukcja musiała spełniać następujące wymagania [103]:



Rys.5. Schemat komory do niskotemperaturowych pomiarów tarcia wewnętrznej. /Objaśnienia w tekście/.

- zapewnienie jednorodnego stanu naprężeń wzdłuż próbki,
- wyeliminowanie drgań parazytycznych,
- maksymalne zredukowanie innych typów tarcia /w szczękach, uchwytach, tarcia aerodynamicznego itd./.

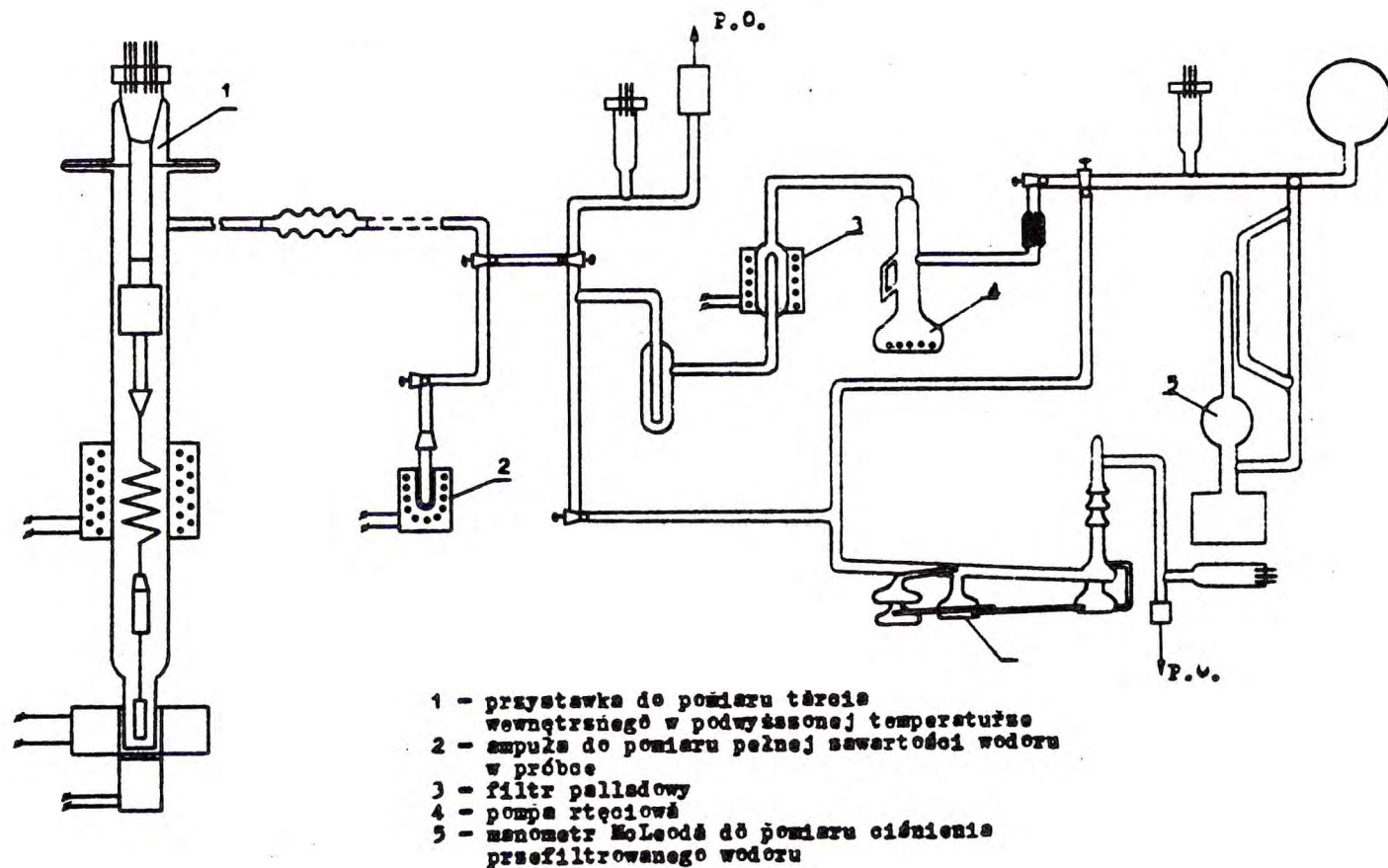
Urządzenie składa się z kriostatu, komory do badań w podwyższonych temperaturach, układu pomiarowo-rejestrującego, układu próżniowego i układu zasilania.

Kriostat

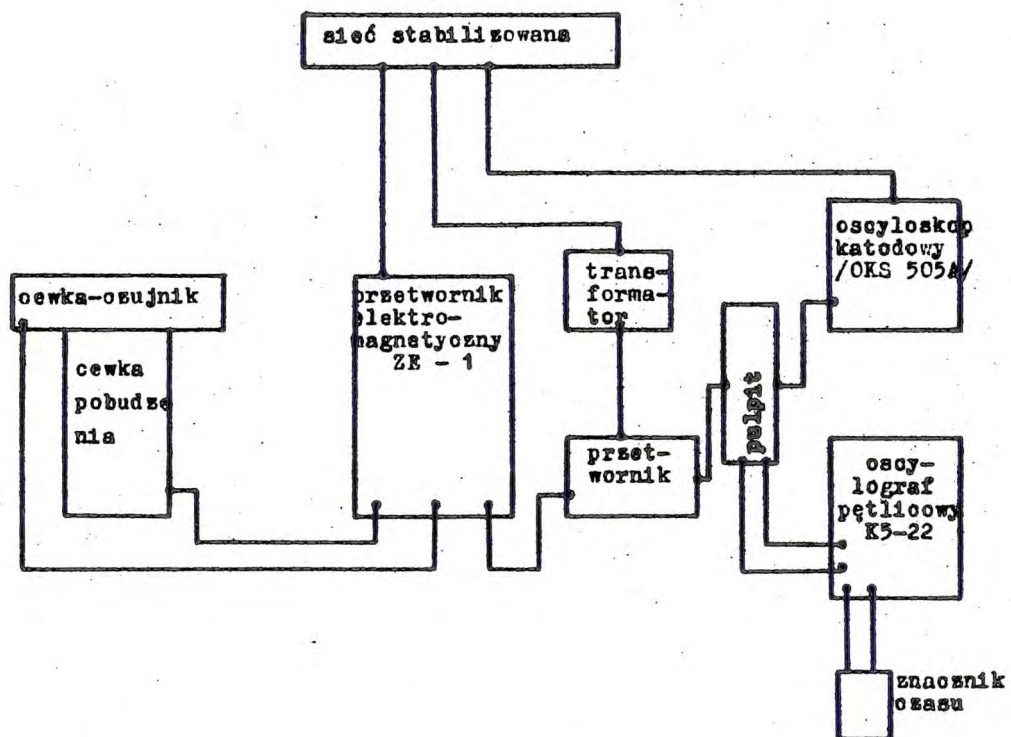
Schemat kriostatu przedstawia rys. 5 /widok ogólny fot 1/. Próbka 1 zamocowana jest w uchwycie ściskającym 2, połączonym poprzez regulator wysokości 3 i wspornik 4 z pokrywą kriostatu 5. Do drugiego końca próbki poprzez uchwyt szczękowy 6 jest podwieszony czujnik 7 ze spieku ferromagnetycznego. Jest on pobudzany pojedynczym impulsem elektrycznym od cewki 8. Drgania czujnika są odbierane i przenoszone do układu rejestrującego przez cewkę pomiarową 9. Obydwie cewki są zamontowane w obudowie teflonowej na dnie komory 11. Wewnątrz komory na wspornikach centrujących z ceramiki 12 i 13 jest zamontowany układ grzejny, składający się z pieca 14 i ekranu 15. Przewody od cewek, grzejnika i termopar wyprowadzone są z komory przez przepusty próżnioszczelne 16, 17, 18 usytuowane poza strefą chłodzenia. Komora jest przymocowana poprzez uchwyty pochłaniające drgania do masywnego wysięgnika. Połączenie jej z układem próżniowym wykonano przez silfony.

Komora do badań w temperaturach podwyższonych

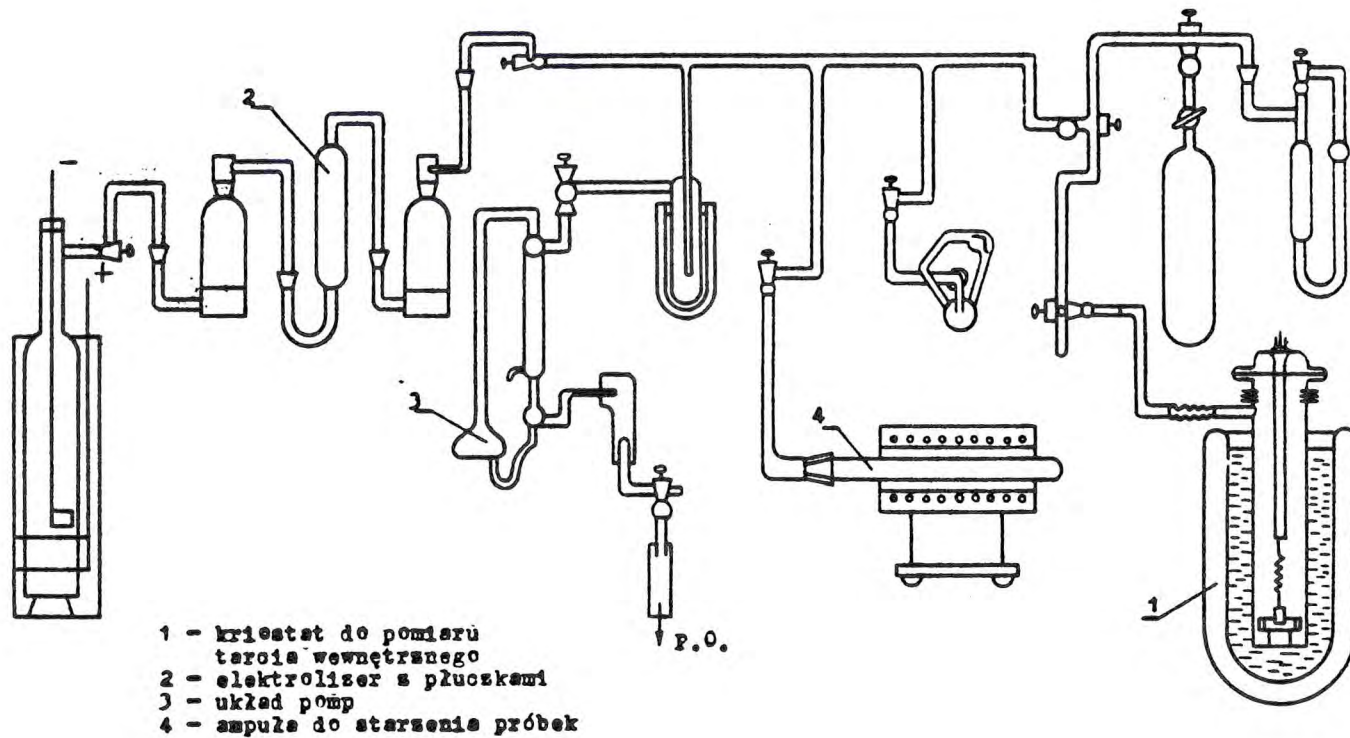
Schemat komory przedstawiono na rys. 6 /widok ogólny fot. 2/. Zasadnicze elementy jej są identyczne z kriostatem, jedynie grzejnik i cewki zostały wyniesione poza



Rys.6. Układ do pomiaru tarcia wewnętrznego w podwyższonych temperaturach z jednoczesnym pomiarem ilości wydzielającego się wodoru.



Rys.7. Schemat blokowy układu pobudzająco-pomiarowego.



Rys.8. Układ próżniowy stanowiska do pomiaru tarcia wewnętrznego w niskich temperaturach.

ampulę w celu osiągnięcia maksymalnej próżni przy nagrzewaniu do 200-250°C.

Układ pomiarowo-rejestrujący

Układ elektroniczny do pobudzania drgań próbki oraz rejestracji drgań został opracowany przez inż. A. Szczerbakiewicza, IChF. Schemat blokowy układu pomiarowego przedstawia rys. 7. Widok ogólny układu wraz z kriostatem podaje fot. 3. Wywołane impulsem elektrycznym drgania czujnika modulują napięcie o wysokiej stałej częstotliwości podawane na cewkę pomiarową. Zmiany parametrów elektrycznych pod wpływem drgań próbki po przekształceniu w przetwornikach są podawane na oscyloskop katodowy. Umożliwia to obserwację wizualną procesu. Parametry procesu są rejestrowane za pomocą oscylografu pętlicowego na taśmie filmowej. Na taśmie są jednocześnie zapisywane sygnały ze znacznika czasu, co pozwala kontrolować prędkość przesuwu taśmy oraz sygnał pętlicy nieobciążonej, rejestrującej ewentualne szумы układu elektronicznego.

Układ próżniowy

Schemat układu próżniowego przedstawia rys. 8. Układ składa się z pomp pozwalających uzyskać w kriostacie czynną próżnię powyżej 10^{-5} Tr. Konstrukcja kriostatu oraz zastosowane materiały pozwalają utrzymywać podczas pomiaru próżnię statyczną powyżej 10^{-4} Tr. Podłączone do układu próżniowego elektrolizer z płuczkami oraz zbiorniki z gazem obojętnym pozwalają napełniać komorę pomiarową wodorem lub innymi gazami do różnych ciśnień /do 1 atm/. Układ próżniowy, stosowany przy badaniach w temperaturach podwyższonych, przedstawia rys. 7. Układ ten wykonany przez W. Raczyńskiego,

służy do określania zawartości wodoru w metalu metodą ekstrakcji w próżni z zastosowaniem filtru palladowego, jak również daje możliwość określenia ilości zdesorbowanego wodoru w czasie.

Układ zasilania, pomiaru i regulacji temperatury

Uzyskanie zadanych temperatur w kriostacie odbywa się poprzez zanurzenie go w ciekłym azocie i następnie ogrzewanie przy pomocy grzejnika 14, rys. 5. Aby uzyskać temperaturę maksymalnie zbliżoną do temperatury ciekłego azotu, kriostat jest napełniany wodorem pod ciśnieniem rzędu 100 Tr. Wodór jest następnie wypompowywany przed rozpoczęciem pomiaru. Do następnego podwyższania temperatury zastosowano grzejnik oporowy, wykonany z drutu manganinowego bifilarnie nawiniętego na grubościenną rurę miedzianą. Grzejnik zasilany jest prądem stałym, regulacja temperatury odbywa się ręcznie. Zastosowanie srebrzonego polerowanego ekranu w komorze oraz stała kontrola poziomu ciekłego azotu pozwoliły uzyskać wystarczającą stabilność temperatury w czasie bez konieczności stosowania automatycznej regulacji.

Do pomiaru temperatur stosowano termopary żelazo-konstantan, umieszczone na wspornikach 19 /rys. 5/ wzdłuż spirali. Końce porównawcze termopar były wyprowadzone na zewnątrz komory i termostatowane w temperaturze $+20^{\circ}\text{C}$. Gradient temperatur w strefie pomiarowej kontrolowała termopara różnicowa. Przebieg temperaturowy procesu rejestrowano na kompensatorze z dokładnością do 0,025 mV. Osiągnięcie odpowiedniej wymaganej temperatury w komorze do badań w podwyższonych temperaturach oraz jej regulacja odbywała się w podobny sposób, z tym, że grzejnik został przeniesiony na zewnątrz komory w celu uzyskania lepszej próżni.

4.2.2. Konstrukcja i wykonanie próbek

Do badań używano próbek z drutu o średnicy 0,5 mm, zwiniętych w sprężynę spiralną o średnicy $12 \pm 0,05$ mm, o ilości zwojów 10, z kątem nachylenia zwojów $4-5^\circ$. Sprężyny nawijano na specjalnie skonstruowanej przystawce do tokarki. Przystawka pozwalała na zachowanie ustalonych wymiarów sprężyny oraz wykonanie sprężyny przy stałym kontrolowanym naciągu. Ustawianie współosiowości końców sprężyny wykonywano ręcznie. Odchylenie od pionu nie przekraczało 2° , co mogło powodować maksymalne zmniejszenie czułości układu 0,9997 razy [106]. Jako ostateczny miernik przydatności poszczególnej sprężyny do badań służył oscylogram wykonany z niepobudzonym czujnikiem. Maksymalne dopuszczalne rozmycie śladu plamki świetlnej oscylografu pętlicowego równało się podwójnej średnicy plamki, otrzymanej przy odłączonym układzie pomiarowym. Składały się na to rozmycie: niedokładność wykonania sprężyny, szumy układu pomiarowego, drgania zewnętrzne i in.

4.2.3. Parametry urządzenia oraz uzyskane dokładności

Opisane stanowisko do pomiarów tarcia wewnętrznego przy zastosowaniu próbek opisanej wyżej konstrukcji posiada następujące główne parametry:

- zakres temperatur pomiarowych /łącznie z przystawką/
-190 do $+250^\circ\text{C}$,
- utrzymywanie stabilnej temperatury na zadanym poziomie przy czułości pomiaru temperatur $\pm 0,025$ mV (termopara Fe-constantan) w czasie 30 min,
- brak różnicy temperatur wzdłuż próbki w zakresie w.w. czułości pomiaru,

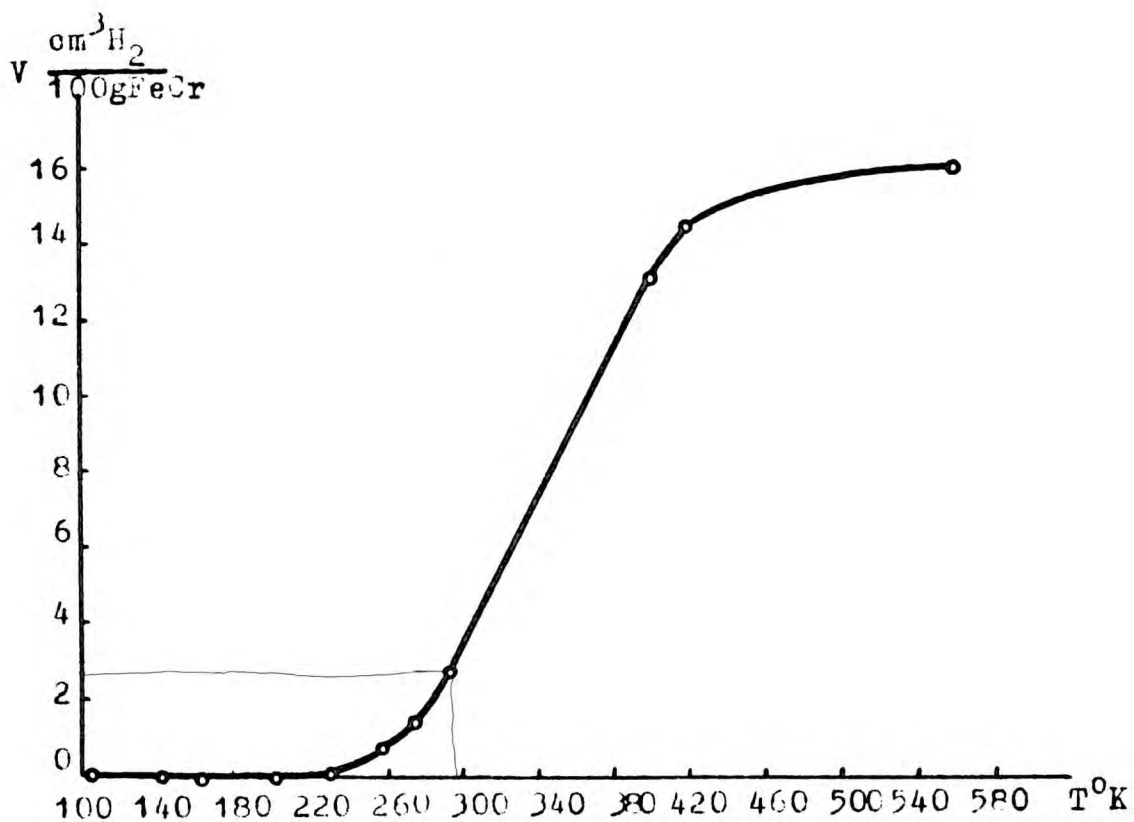
- czas schładzania próbki do najniższych temperatur < 10 min /w tym do -50° , tj. temperatury, w której nie stwierdzono praktycznie żadnej desorbcji wodoru /rys. 9/ $< 1,5$ min/,
r maksymalne rozmycie plamki świetlnej bez pobudzenia równe podwójnej jej średnicy przy odłączonym układzie /tj. około $0,08$ mm na filmie/,
- częstotliwość drgań próbek $11-12$ Hz,
- maksymalna amplituda deformacji włókien skrajnych próbki, obliczona z wychylenia czujnika $\xi = 4 \cdot 10^{-5}$.

4.2.4. Przebieg pomiaru. Obliczenie współczynnika tarcia wewnętrznego

Po zamontowaniu próbki w komorze i odpompowaniu układu wykonywano wstępny pomiar w temperaturze pokojowej. Służył on, między innymi, do określenia częstotliwości drgań danej próbki oraz sprawdzenia prawidłowości montażu komory. Następnie komorę zanurzano do ciekłego azotu, lub /przy badaniach z desorbcją/ podgrzewano do określonej temperatury. Zapisu przebiegu drgań dokonywano na taśmie filmowej Fotopan S c szerokości 600 mm. Amplitudę drgań odczytywano przy powiększeniu $20x$.

Żeby zmniejszyć błąd określania wykładnika obwiedni oscylogramu oraz upewnić się, że dekrement zanikania drgań jest stały w całym obszarze drgań, każdy poszczególny cykl linearyzowano we współrzędnych \ln amplitudy - ilość wahań i określano nachylenie otrzymanej prostej. Dekrement obliczano wg następującego wzoru:

$$Q^{-1} = \frac{\ln a_n - \ln a_0}{\pi \cdot \nu \cdot l \cdot n} \quad /16/$$



Rys. 9. Zależność ilości wodoru wydzielonego przez próbkę w ciągu 0,5 h od temperatury, podano dla badanej stali.

/Nasycanie w 1N H_2SO_4 + 2 mg/100 ml As_2O_3 ,
 gęstość prądu 0,2 mA/cm², 3 godz./.

gdzie: a_n i a_o - poszczególne amplitudy

ν - częstotliwość drgań [Hz]

l - odcinek na filmie między mierzonymi amplitudami [mm]

n - prędkość przesuwu filmu [mm/sek]

Przy stosowanej metodzie odczytów maksymalny błąd pomiaru nie przekraczał 2% przy maksymalnych błędach względnych wielkości mierzonych:

$$\delta \nu = 0,5\%$$

$$\delta l = 0,5\%$$

$$\delta n = 0,5\%$$

$$\delta \ln \frac{a_o}{a_n} = 0,5\%$$

4.3. Własności materiału zastosowanego do badań

Do badań zastosowano wysokochromową stal o strukturze ferrytycznej H18 produkcji francuskich zakładów SAFL.

Skład chemiczny przedstawiono w tabelicy 8.

Tablica 8

C	Mn	Si	P	S	Cr	N
% wagowe						
0,08	0,52	0,34	0,029	0,008	17,70	$\begin{matrix} 0,055 \\ \pm 0,065 \end{matrix}$

4.3.1. Wybór materiału i pomiar własności wyjściowych

Wybór danego gatunku stali był podyktowany kilkoma względami:

1. Szczególną uwagę w pracy zwrócono na badania wodoru w stali przy stężeniach, nie powodujących powstawania nieciągłości materiału, tj. na badania stanu odwracalnej kruchości wodorowej. Stale wysokochromowe ferrytyczne wykazują zmniejszoną podatność na kruchość wodorową, czyli są zdolne pochłonąć większą ilość wodoru bez utraty własności mechanicznych niż Fe-armco. Potwierdzenie powyższych własności zawarte jest w pracach [74, 107, 108, 109]. Specjalnie przeprowadzone badania wpływu stężenia wodoru na rodzaj występującej kruchości [110], pokazały, że podczas gdy w żelazie armco /0,011% C/ i w stali niskowęglowej /0,033%C/ nieodwracalna kruchość wodorowa występuje już przy zawartości 5-6 cm³H₂/100 g Fe, to w stali H18 do zawartości 17,3 cm³H₂/100 g stopu stwierdzono występowanie kruchości odwracalnej. Kruchość nieodwracalna w stali H18 powstaje dopiero powyżej 23 cm³H₂/100 g stopu. Ta właściwość stali H18 pozwala badać stan odwracalnej kruchości wodorowej w szerokim zakresie stężeń wodoru.

2. Chrom hamuje dyfuzję wodoru w żelazie [111]. Jego obecność pozwala tym samym wyjawiać efekty tarcia wewnętrznego, które nie mogłyby być zmierzone przy prowadzeniu doświadczeń z α -żelazem wskutek występowania desorbcji wodoru z α -żelaza [84].

3. Obecność węglkotwórczego chromu powoduje powstawanie w stali węglików Cr₂₃C₆ [112], skupiających powyżej 85% całej zawartości węgla [113]. Węglik te wydzielają się w temperaturze około 1000°C podczas chłodzenia stali i nie ulegają przemianom w niższych temperaturach [112]. Jednocześnie prawie cały azot pozostaje w roztworze stałym [113]. Daje to możliwość otrzymywania stabilnego ferrytu

o bardzo niskiej zawartości węgla /poniżej zawartości w żelazie armko/ i o podwyższonej zawartości azotu.

4. Obecność trwałych węglików /fot. 4/ nie wpływa na wyniki pomiarów tarcia wewnętrznego, gdyż na procesy relaksacyjne, zachodzące w metalu macierzystym, nie ma wpływu obecność innych stabilnych faz [9]. Ewentualna dodatkowa relaksacja naprężeń na granicach faz nie może być zarejestrowana na stosowanym urządzeniu w badanym zakresie temperatur, wskutek zbyt dużej energii aktywacji tego procesu [114].

5. Drobne kuliste stabilne węgliki, rozmieszczone w cieple ziarna, nie wpływają decydująco na zwiększenie liczby ewentualnych kolektorów molekularnego wodoru w stali. Zostało to wykazane przez badania wpływu rodzaju wtrąceń niemetalicznych na podatność stali na kruchość wodorową [115]. W ramach pracy zostały przeprowadzone specjalne próby nasycania metalu wodorem w warunkach powodujących powstawanie nieciągłości materiału. Jak pokazano na fot. 5 i 6 na granicach ziaren pęknięcia powstają tak w żelazie armco, jak i w stali H18. Pozwala to wnioskować, że obecność stabilnych węglików nie wpływa w sposób zasadniczy na przebieg procesu nawodorowania badanej stali.

6. Literatura podaje stosunkowo wiele danych, dotyczących wyników badań procesów dyfuzji wodoru w stopach zbliżonych do stali H18, co ułatwia interpretację wyników, otrzymanych w pracy.

7. Stal H18 jest standartową stalą nierdzewną, stosowaną w przemyśle [116, 117], tak że wyniki badań kruchości wodorowanej, jak i wnioski z pomiarów tarcia wewnętrznego mogą mieć praktyczne znaczenie.

4.3.2. Dobór parametrów obróbki termicznej

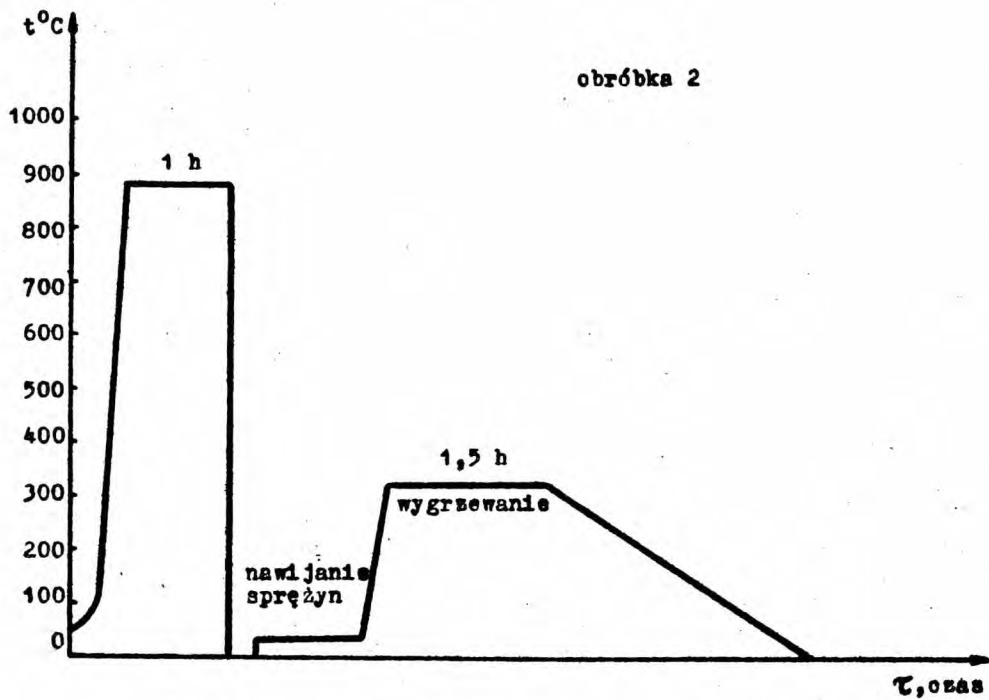
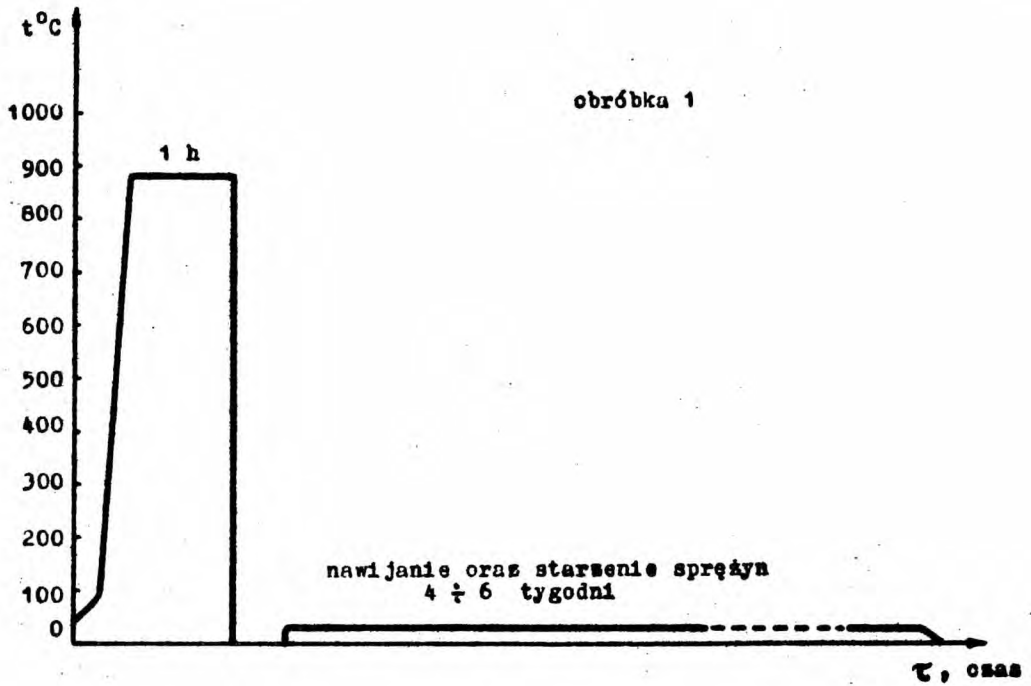
Parametry obróbki termicznej stali H13 dobierano w ten sposób, aby uzyskać różny stan nasycenia dyslokacji atomami wtrąconymi bez zmiany składu chemicznego i postaci węglików. Na podstawie danych literaturowych i wstępnych pomiarów zostały dobrane dwa cykle obróbki termicznej podane schematycznie na rys. 10.

Parametry obróbki cieplnej zostały sprawdzone przez wykonanie prób na rozciąganie i skręcanie drutu po różnych obróbkach. Wykonano również zdjęcia na mikroskopie scanningowym przekłomu w próbach zrywania. Wyniki pomiarów przedstawiono w tablicy 9 oraz na rys. 11 /wykresy i rozciągania/ i na fot. 7 /powierzchnie przekłomów/.

Tablica 9

Stan materiału parametr wytrzymałościowy	Hartowanie	Obróbka1	Obróbka 2
R_r kg/mm^2	$51 \pm 0,5$	$51 \pm 0,5$	$52,8 \pm 0,5$
A %	20	20	18
S	150	145	110

Wszystkie próbki po odtłuszczeniu wygrzewano w probówce kwarcowej w próżni rzędu 10^{-6} Tr w temperaturze $880 \pm 10^\circ\text{C}$ w ciągu jednej godziny. Następnie próbki hartowano przesuwając je do końca probówki zanurzonej w mieszaninie chłodzącej /woda z lodem/. Krzywa rozciągania próbki po hartowaniu ma przebieg płynny /bez granicy plastyczności/, /rys. 11/.

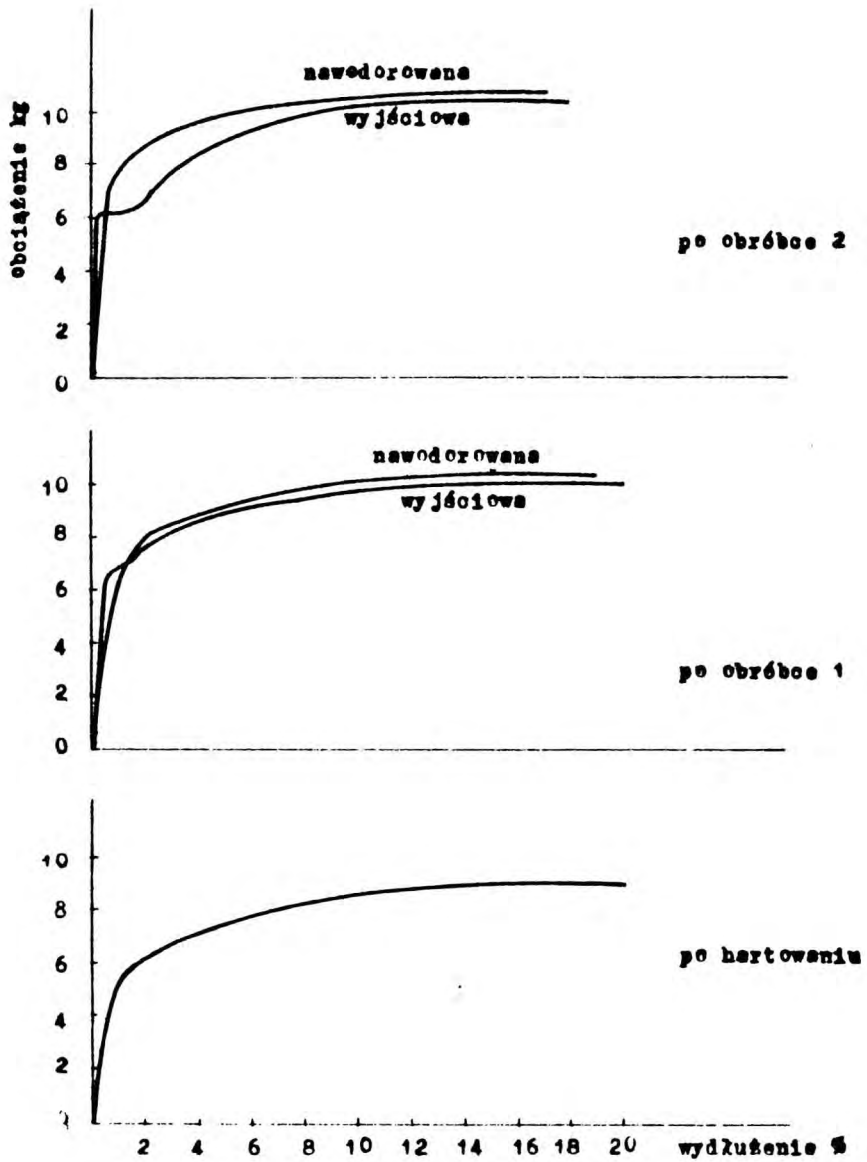


Rys.10. Schemat stosowanej obróbki termicznej badanej stali.

Z przygotowanego w wyżej wymieniony sposób drutu wykonano sprężyny do pomiaru tarcia wewnętrznego i badań kruchości wodorowej. Jednak przy prowadzeniu pomiarów na tych próbkach bezpośrednio po wykonaniu stwierdzono występowanie zbyt dużych rozrzutów. W celu ujednoczenia wyników sprężyny poddawano starzeniu w temperaturze pokojowej w ciągu 4-6 tygodni /obróbka 1/. Na krzywej rozciągania próbek po obróbce 1 widoczne jest przegięcie /rys. 11/, jednak granica wytrzymałości pozostaje bez zmian, nie ulega też zmianom wydłużenie /w granicach błędu/. Jednak ilość skręceń przed zerwaniem jest mniejsza niż bezpośrednio po hartowaniu /tabl. 9/.

Obróbka 2 polegała na wygrzewaniu nawiniętej sprężyny w temperaturze $320 \pm 5^{\circ}\text{C}$ w próżni około 10^{-6} Tr w ciągu 1,5 godziny z następnym powolnym chłodzeniem. Materiał po tej obróbce charakteryzuje się krzywą rozciągania z wyraźną granicą plastyczności /rys. 11/ oraz spadkiem skręcalności, jak również obniżeniem wydłużenia oraz lekkim podwyższeniem wytrzymałości /tabl. 9/.

Wyniki badań własności mechanicznych znajdują potwierdzenie w badaniach powierzchni przełomu na mikroskopie scanningowym. Jak wynika z fot. 7, przełomy próbek hartowanych i poddanych obróbce 1 są bardzo podobne i charakterystyczne dla przełomu plastycznego, fot. 7ab i c,d, próbki zaś po obróbce 2 wykazują przełom kruchy /fot. 7 t,u/. Na marginesie tych prób należy zaznaczyć, że jak należało się spodziewać, wyniki próby skręcania są bardziej czułe na zmiany plastyczności materiału aniżeli parametry próby rozciągania, jak granica wytrzymałości, a nawet wydłużenie /przynajmniej w wypadku przeprowadzania prób rozciągania



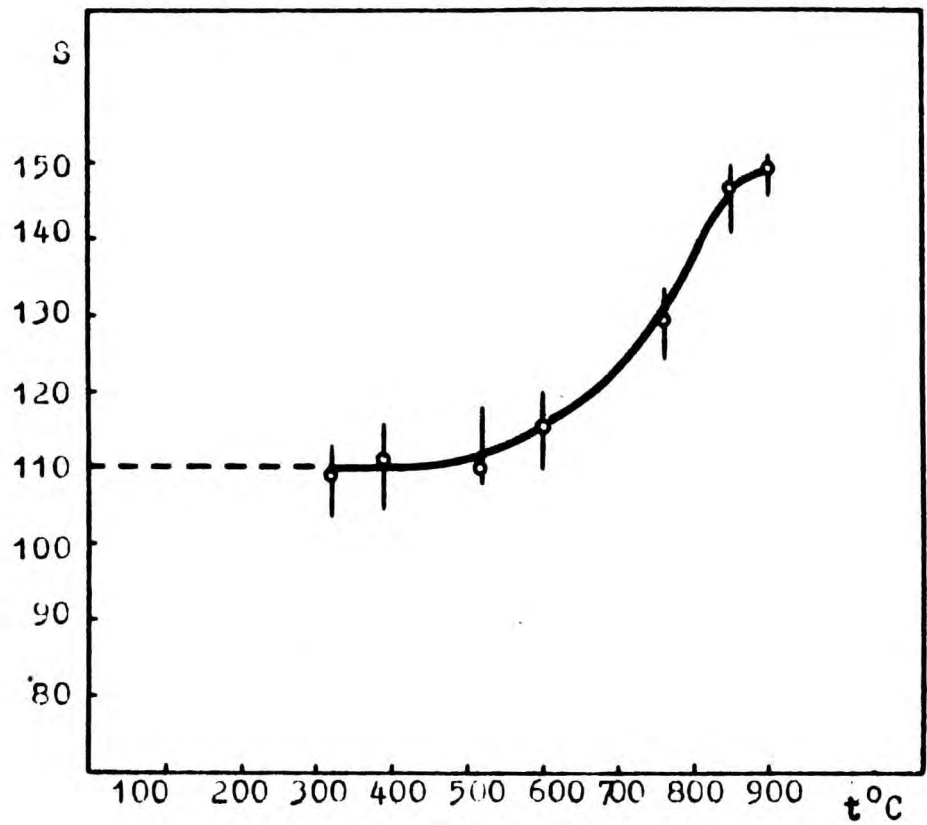
Rys.11. Przebieg krzywych rozciągania próbek badanej stali poddanych różnym obróbkom cieplnym i nasyceniu wodorem do zawartości $8 \text{ cm}^3 \text{ H}_2 / 100 \text{ g FeCr}$.

drutów na maszynie standartowej bez zastosowania czujników tensometrycznych i in./. Toteż w dalszej pracy dotyczącej badania zmian własności plastycznych nawodorowanego materiału opierano się głównie na wynikach prób skręcania, wykonując tylko pojedyncze próby rozciągania.

Na podstawie przedstawionych wyników można wysnuć przypuszczenia co do zmian zachodzących w metalu poddanym kolejnym obróbkom. Podczas operacji hartowania wygrzewanie powoduje dodatkową koagulację istniejących węglików oraz wyrównanie składu roztworu stałego [112, 113] oraz odblokowanie dyslokacji. Szybkie studzenie zapobiega ponownemu stopowaniu dyslokacji, powstające zaś przy studzeniu naprężenia termiczne mogą powodować zwiększenie ilości dyslokacji. W trakcie starzenia w temperaturze pokojowej /obrobka 1/ następuje powolne blokowanie dyslokacji, lecz proces ten nie dochodzi w tych warunkach do stanu nasycenia dyslokacji [13, 25]. Obróbka taka nie daje też możliwości tworzenia się wysokodispersyjnej fazy mogącej stanowić przeszkodę na drodze dyslokacji, poruszających się pod wpływem przyłożonego naprężenia [44, 118, 119].

Obróbka 2 nie powodując zmian w strukturze węglików [112] może sprzyjać maksymalnemu osadzeniu się, czyli "kondensacji", atomów wtrąconych na dyslokacjach [25], lub ewentualnemu tworzeniu się jakiejś fazy blokującej dyslokacje [44].

Aby upewnić się, że wstępne hartowanie od 880°C powoduje rzeczywiście odblokowanie dyslokacji, przeprowadzono dodatkowe pomiary. Drut po obróbce 2 wygrzewano w różnych temperaturach w granicach 350-930°C w ciągu 0,5 h i następnie hartowano. Na obrobionym w ten sposób drucie mierzono



Rys.12. Zależność ilości skręceń S od temperatury hartowania materiału poddanego obróbce cieplnej 2.

skręcalność i przeprowadzono badania rentgenowskie. Jak świadczą wyniki przedstawione na rys. 12 wzrost skręcalności drutu następuje od temperatury hartowania 550-600°C, zupełny zaś powrót skręcalności do stanu przed starzeniem następuje po hartowaniu od temperatur $> 850^{\circ}\text{C}$. Ponowne starzenie próbek, "zmiękczonych" przez hartowanie od temperatury $> 850^{\circ}\text{C}$, daje rezultaty analogiczne do wyników otrzymanych przy poprzednich obróbkach 1 i 2.

Na podstawie wyników tej serii pomiarów przeprowadzono też próbę określenia istoty blokowania dyslokacji. Pojawienie się własności plastycznych stali po obróbce 2 i powrót ich po hartowaniu od temperatur powyżej 550°C nie może być przypisany wpływowi "kruchości-475" stali wysokochromowych, która wg najnowszych szczegółowych badań [118, 120, 121, 122] jest powodowana hamowaniem dyslokacji obszarami uporządkowanymi roztworu stałego Fe-Cr i dyspersyjnymi obszarami ferrytu z podwyższoną zawartością chromu. W pracy [120] stwierdzono, że zmiany własności fizycznych, charakterystyczne dla "kruchości-475" nie występuje przy starzeniu w temperaturze poniżej 400°C.

Istnieje pogląd, że dyslokacje są blokowane wysoko-dyspersyjnymi wydzieleniami fazowymi. Są to węgliki lub azotki w żelazie armco [125] oraz azotki w chromie i stopach Fe-Cr [44], gdyż w niskowęglowych stalach chromowych, jak i w chromie, azot jest domieszką międzywęzłową najbardziej wpływającą na własności mechaniczne [113, 124, 125]. Przy blokowaniu dyspersyjną fazą międzywęzłową zwiększenie plastyczności przy hartowaniu od temperatury powyżej 550° można by tłumaczyć albo rozpuszczaniem się wydzieleni, albo ich koagulacją, czyli stanem "przestarzonym"

materiału.

W przypadku badanej stali po zastosowanych obróbkach cieplnych nie stwierdzono mikroskopowo żadnych wydzielen. Nie stwierdzono również zmniejszenia się szerokości linii rentgenowskich ze wzrostem temperatur wygrzewania, w porównaniu ze stanem po obróbce 2, co mogło by świadczyć o powstawaniu w strukturze stopu niekoherentnych wydzielen.

W pracy [44] przytoczone są dane odnośnie występowania w stopach Cr+O, 14% N wydzielen azotków jako fazy wysokodispersyjnej już w temperaturze starzenia ok. 180°C oraz wzrostu wydzielen do wielkości, pozwalającej na obserwację pod mikroskopem, przy starzeniu w temperaturze > 300°C.

Jednakże wg wyników nowszych badań [124] nad chromem o zawartości 0,08% N₂, nie stwierdzono występowania żadnych wydzielen. Kruchość chromu występująca przy hartowaniu od temperatur poniżej 320°C oraz wzrost plastyczności po hartowaniu od wyższych temperatur zostały wyjaśnione segregacją azotu oraz ujednorodnieniem składu azotu w roztworze przy wygrzewaniu w temperaturze powyżej 320°C. Ponowne starzenie prowadzi do tworzenia się segregacji i występowania kruchości.

Również badania struktury warstwy, powstającej podczas azotowania stali chromowych [126, 127] wykazały, że w temperaturze 500-600°C nie tworzą się azotki, a ferryt chromowy, zwłaszcza stali odwęglonych, jest zdolny rozpuścić w tej temperaturze dość dużą ilość azotu. Rozpad przesyconego ferrytu z powstawaniem stref Guinier-Prestona podczas chłodzenia i późniejszego starzenia odbywa się tylko częściowo i to w obszarach warstwy azotowanej o największej zawartości azotu [126, 128, 129].

Przytoczone dane świadczą o tym, że "zmiękczenie" stali po nagrzewaniu w temperaturach powyżej 500°C nie może być spowodowane koagulacją wtrąceń, gdyż występuje raczej tendencja odwrotna - rozpuszczania się azotu w ferrycie; maksymalna rozpuszczalność N w ferrycie występuje w 590°C [130]. Zmiany własności plastycznych, zaobserwowane w badanej stali po zastosowanych obróbkach można wyjaśnić tym, że podczas wygrzewania w temperaturze 880°C następuje ujednoczenie stężenia atomów wtrąconych /przede wszystkim azotu/ w ferrycie i stan ten zostaje utrwalony przez szybkie studzenie [113]. Atomy wtrącone /azot/, pozostające w roztworze stałym po hartowaniu, zaczynają blokować dyslokacje już przy starzeniu w temperaturze pokojowej.

W trakcie wygrzewania stali w temperaturze 320°C azot tworzy nasycone "atmosfery" Cottrella. "Atmosfery" te mogą być rozpraszane przez wygrzewanie w temperaturze $> 550^{\circ}\text{C}$. Model ten nie wyklucza [13] powstawania kompleksów azotowych w "atmosferach", ulegających rozkładowi powyżej 550°C . Odpowiada to danym literaturowym dla $\alpha\text{-Fe}$, określającym minimalną temperaturę rozpraszania się "atmosfer" na około 500°C [89], jak również koreluje z danymi dla chromu [121] i stali chromowych [126].

W świetle przedstawionych wyżej wyników prób i rozważań można przyjąć, że w rezultacie zastosowanych obróbek termicznych 1 i 2 otrzymujemy różny stopień nasycenia dyslokacji atomami wtrąconymi /głównie azotu/, nie powodując zasadniczych zmian fazowych.

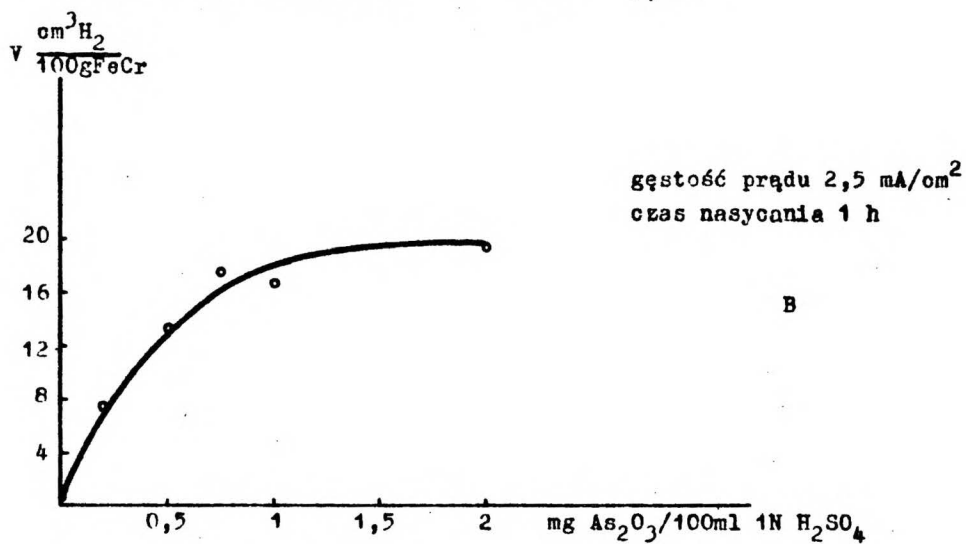
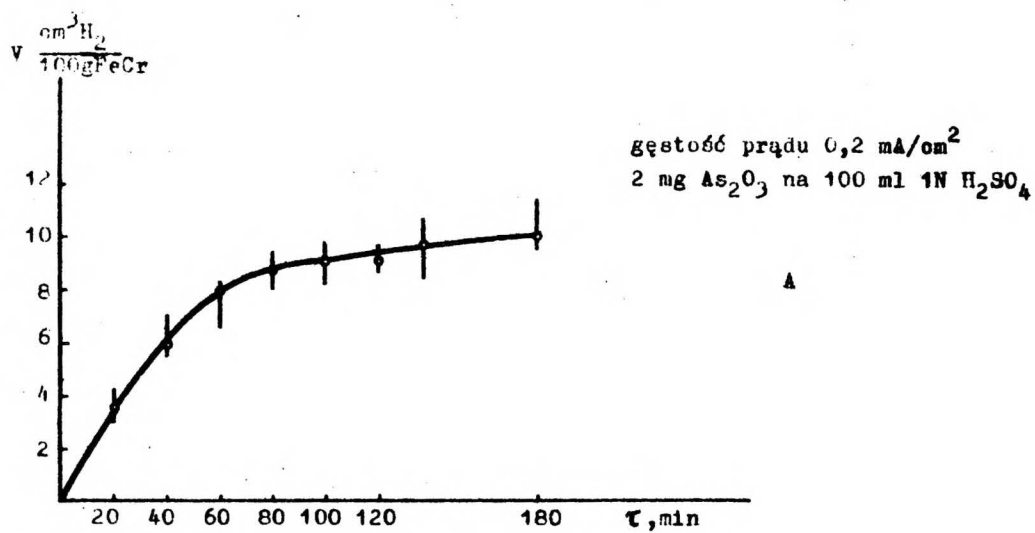
5. WYNIKI POMIARÓW WSTĘPNYCH PRZEPROWADZONYCH NA NAWODOROWANYM MATERIALE PO DWÓCH RÓŻNYCH OBRÓBKACH TERMICZNYCH

5.1. Ustalenie roboczych zakresów nawodorowania

Pierwszym etapem było określenie wpływu parametrów elektrochemicznego nasycania na zawartość wodoru w badanej stali, jak również stwierdzenie podatności materiału na oddziaływanie wodoru oraz ustalenie zakresu ilości pochłoniętego wodoru odpowiadającego występowaniu w nawodorowanym metalu mierzalnych zmian własności plastycznych i ew. innych, a także zmian struktury. Rozeznanie takie miało być podstawą do uściślenia obszarów nasycania, w zakresie których byłyby przeprowadzone następnie badania tarcia wewnętrznego i inne niezbędne pomiary.

5.1.1. Dobór elektrochemicznych parametrów nasycania

Nasycanie próbek wodorem odbywało się w 1N H_2SO_4 . Przeprowadzono pomiary wpływu czasu nasycania oraz ilości promotora na zawartość wodoru w próbce. Zależności dla obu typów wstępnej obróbki cieplnej 1 i 2 są podobne i odpowiadają przedstawionym na rys. 13 /punkty na krzywych odpowiadają wielkościom uśrednionym z co najmniej 3 pomiarów/. Obydwie krzywe charakteryzują się początkowym dużym wzrostem zawartości wodoru przy zwiększeniu ilości promotora i czasu nasycania, dalsze zaś zwiększenie tych parametrów wpływa znacznie słabiej na zawartość wodoru w próbce. Aby zapobiec występowaniu ewentualnych niestabilności wyników nasycania, spowodowanych niewielkimi zmianami zawartości promotora w elektrolicie, w dalszych pomiarach stosowano dodatek As_2O_3 w ilości 2 mg na 100 ml elektrolitu.

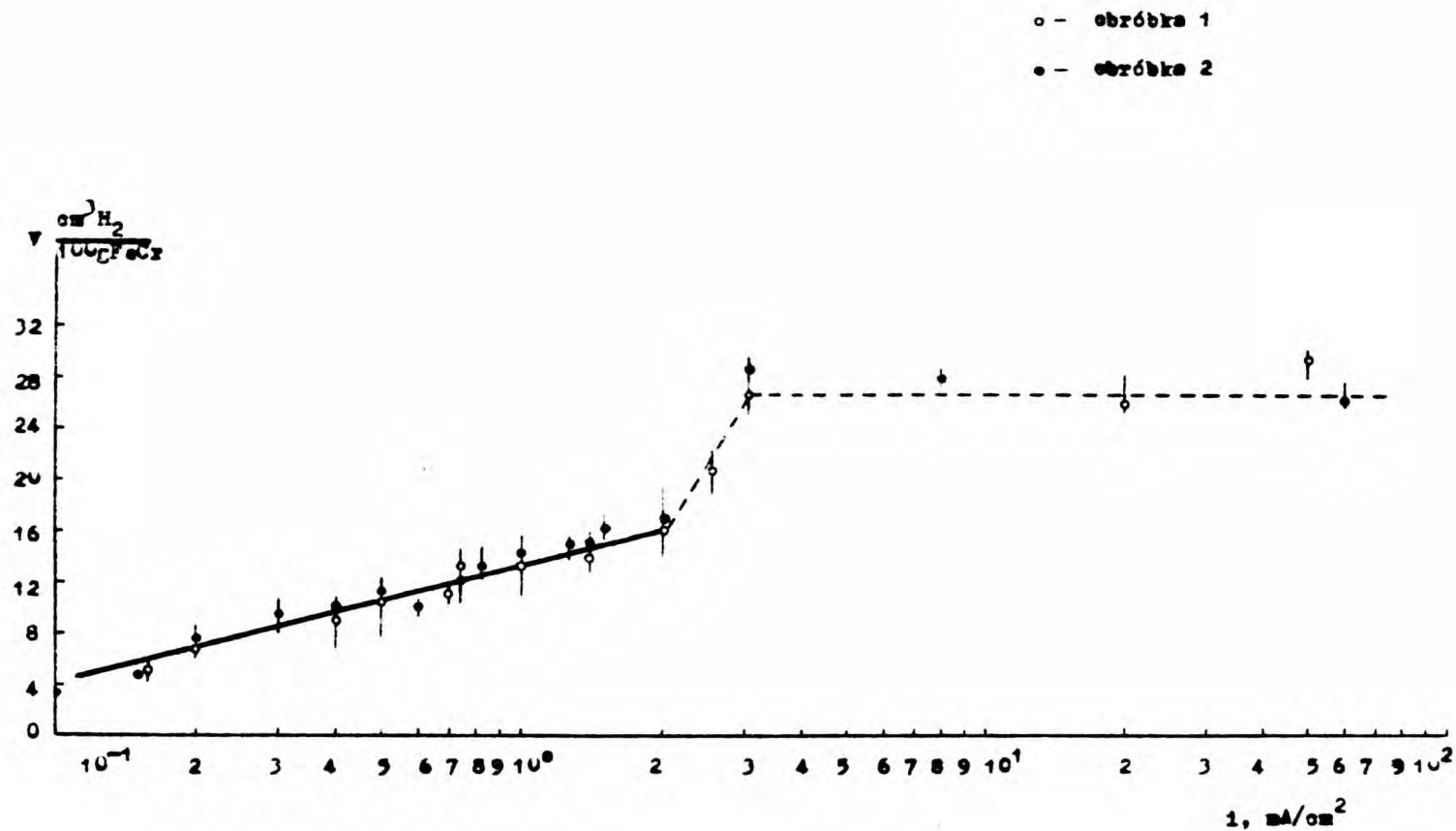


Rys. 13. Zależność ilości wodoru w próbce V od czasu nasycania /A/ i ilości promotora /B/.

Czas nasycania wynosił 1 godz. Wszystkie próbki wstępnie aktywowano katodowo w 1N H₂SO₄ bez domieszki arsenu prądem o gęstości 2 mA/cm² w ciągu 2", po czym ustalano żądane natężenie prądu polaryzacji i wprowadzano do kąpieli odpowiednią ilość promotora. W tych warunkach nasycania wykonano pomiar zależności zawartości wodoru w próbce od gęstości prądu dla obydwu rodzajów obróbki cieplnej. Jednocześnie próbki poddawano kontroli metalograficznej oraz sprawdzano zmianę własności plastycznych metodą pomiaru skręcalności. Rys. 14 podaje zależność zawartości wodoru od gęstości prądu. Różnica wielkości dla poszczególnych obróbek cieplnych praktycznie nie wykracza poza obszar rozrzutu. Należy przy tym stwierdzić, że rozrzuty są bardzo wysokie i sięgają w skrajnych przypadkach 100%. Toteż w celu dokładniejszego określenia przebiegu zależności wykonano wiele pomiarów, określając średnią zawartość wodoru dla poszczególnych gęstości na podstawie co najmniej pięciu pomiarów.

We współrzędnych zawartość wodoru - logarytm gęstości prądu /rys. 14/ zależność ma charakter prostoliniowy do gęstości prądu około 2 mA/cm², potem ostro załamują się ku górze, a po przekroczeniu 3 mA/cm² aż do 60 mA/cm² ilość pochłoniętego wodoru prawie nie zależy od gęstości prądu.

Przeprowadzone badania metalograficzne zglądów poprzecznych i podłużnych próbek nawodorowanych w warunkach odpowiadających zakresowi nasycania prądem 3-60 mA/cm² wykazały obecność mikropęknięć na granicach ziaren /fot. 5/, toteż w dalszych badaniach tym obszarem nie zajmowano się.



Rys.14. Zależność nadwartości wodoru w próbce V od gęstości prądu nasycenia i .
 1N H₂SO₄ + 2 mg/100 ml As₂O₃, 1 godz., 25°C.

5.1.2. Zmiany plastyczności materiału pod wpływem nasycania wodorem

Przeprowadzono pomiar skręcalności dla tych samych próbek w następujących warunkach:

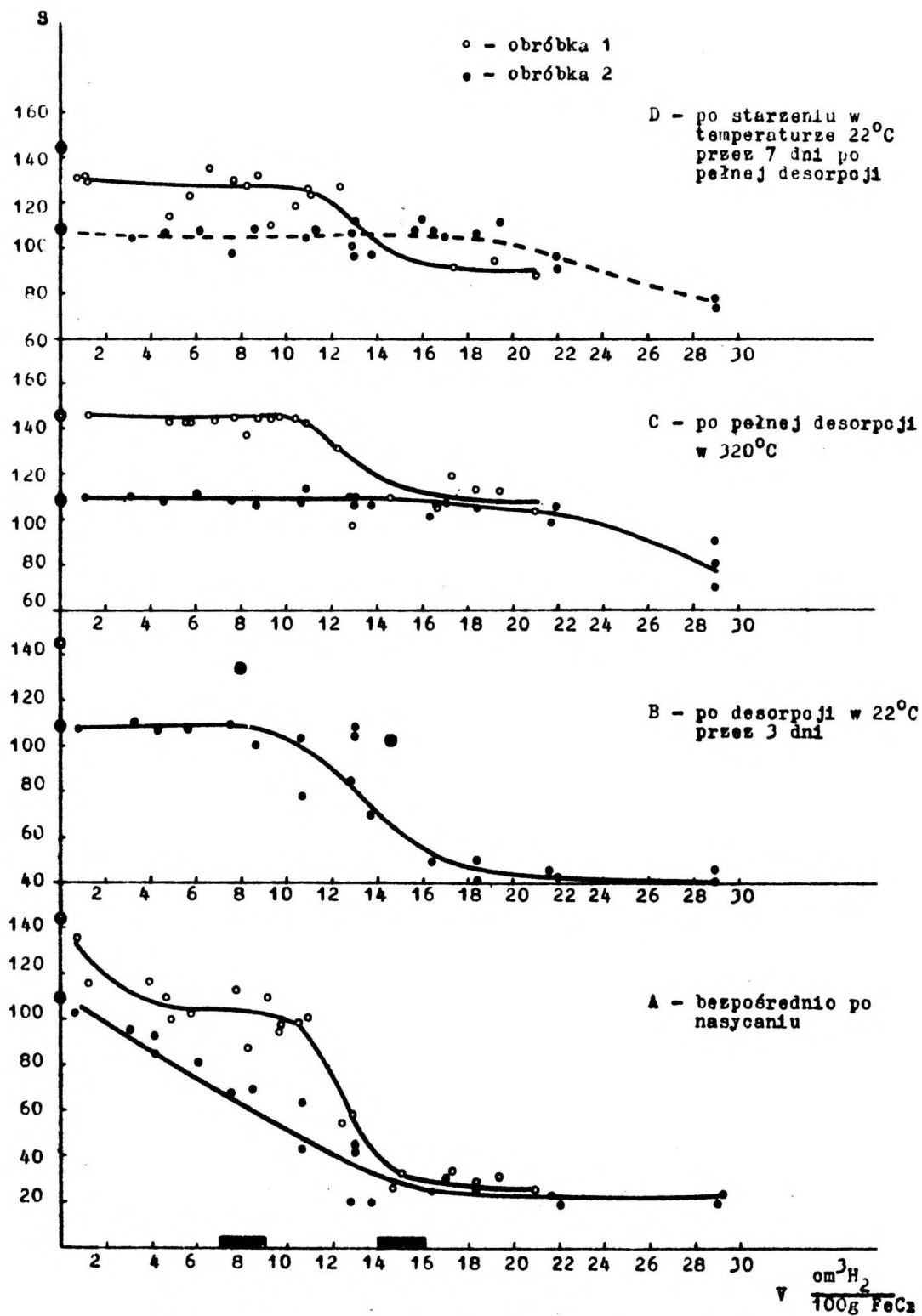
- bezpośrednio po przerwaniu polaryzacji katodowej
- bezpośrednio po pełnej desorbcji w 320°C
- po desorbcji w temperaturze pokojowej po 3 dniach od zakończenia polaryzacji /dla obróbki 2/,
- po starzeniu zdesorbowanych w 320°C próbek w ciągu 7 dni w temperaturze pokojowej.

Zależność tych wielkości od ilości wodoru pochłoniętego przy nasycaniu próbek poddanych obróbce cieplnej 1 i 2 przedstawia rys. 15.

Otrzymane wyniki można streścić w następujący sposób.

1. Dla materiału po obróbce 1:

- zakres odwracalnej kruchości występuje w obrębie 0-10 $\text{cm}^3\text{H}_2/100 \text{ g}$;
- powyżej tego zakresu następuje kruchość nieodwracalna, przy czym plastyczność osiąga minimum wielkości przy około $17 \text{ cm}^3\text{H}_2/100 \text{ g}$ i dalej nie zmienia się ze wzrostem zawartości wodoru w badanym zakresie;
- plateau największego spadku plastyczności odpowiada obszarowi przejściowemu zależności: zawartość wodoru - log gęstości prądu /rys. 14/;
- po wytrzymaniu zdesorbowanych w 320°C próbek w temperaturze pokojowej w ciągu 7 dni stwierdzono spadek plastyczności w porównaniu z plastycznością określoną na tych samych próbkach bezpośrednio po pełnej desorbcji. Zjawisko to występuje zarówno w obszarze kruchości odwracalnej,



Rys.15. Zależność ilości skręceń S od stopnia nawodorowania i desorpcji dla badanej stali poddanej dwóm obróbkom cieplnym.

jak i nieodwracalnej. Ponowna desorbcja tych próbek nie wykazała obecności w nich wodoru.

2. Dla materiału po obróbce 2:

- zakres odwracalnej kruchości występuje w obszarze do około $20 \text{ cm}^3\text{H}_2/100 \text{ g}$;
- powyżej $22 \text{ cm}^3\text{H}_2/100 \text{ g}$ następuje nieodwracalna zmiana plastyczności, jednak spadek ten jest łagodniejszy aniżeli w przypadku obróbki 1;
- po wytrzymaniu całkowicie zdesorbowanych próbek w temperaturze 320°C w ciągu 7 dni w temperaturze 22°C nie stwierdzono zmiany plastyczności, wykraczającej poza normalny rozrzut;
- po desorbcji nawodorowanych próbek w temperaturze 22°C w ciągu 3 dni pełny powrót plastyczności stwierdzono w obszarze nawodorowania do około $8 \text{ cm}^3\text{H}_2/100 \text{ g}$; przy wyższych zawartościach wodoru plastyczność zwiększała się nieznacznie.

Na podstawie tych wyników postanowiono stosować przy dalszych badaniach próbki nawodorowane w zakresie $8 \pm 1 \text{ cm}^3\text{H}_2/100\text{g FeCr}$ oraz $15 \pm 1 \text{ cm}^3\text{H}_2/100\text{g FeCr}$. Wartości te /zaznaczone na rys. 15 zaczerpniętymi polami/ leżą w obrębie liniowej zależności zawartości wodoru od log gęstości prądu i są charakterystyczne dla dwóch obszarów występowania kruchości.

1. Obszar nasycania $8 \pm 1 \text{ cm}^3\text{H}_2/100\text{g}$ /występujący przy stosowaniu gęstości prądu rzędu $0,2 \text{ mA/cm}^2$ / charakteryzuje się występowaniem kruchości wodorowej odwracalnej po pełnej desorbcji w temperaturze 320°C dla materiału po obróbce 1 oraz kruchości odwracalnej po pełnej desorbcji w 320°C , jak również po wytrzymaniu w ciągu 3 dni w

temperaturze 22°C dla materiału po obróbce 2.

/Liczba skręceń, charakteryzująca plastyczność materiału po obróbce 1 i desorbcji nawodorowanych próbek w temperaturze pokojowej w ciągu 3 dni, zaznaczona jest na rys. 15b krzyżykami/.

2. Zawartość wodoru $15 \pm 1 \text{ cm}^3 \text{H}_2 / 100\text{g FeCr}$ uzyskiwana przy stosowaniu gęstości prądu rzędu 2 mA/cm^2 leży w obszarze kruchości odwracalnej dla obróbki 2 /po pełnej desorbcji/, a w obszarze przejściowym do minimalnych wartości plastyczności dla obróbki 1.

W związku z powyższym szczegółowe badania dotyczyły 4 rodzajów próbek:

- poddanych obróbce 1 i 2,
- nasyconych wodorem przy zastosowaniu gęstości prądu 0,2 i 2 mA/cm^2 .

W związku z możliwością otrzymania dość dużych różnic zawartości wodoru mimo dokładnego przestrzegania parametrów nasycania, przy wszystkich badaniach stosowano kontrolę zawartości wodoru dla każdej próbki - przez pomiar zawartości wodoru w części odciętej od próbki po nawodorowaniu, albo - jeżeli to było możliwe - przez pomiar zawartości wodoru w samej badanej próbce. W razie otrzymania zawartości wodoru wykraczającej poza przyjęty zakres uznawano dane doświadczalne za nieudane i wyników jego nie brano pod uwagę.

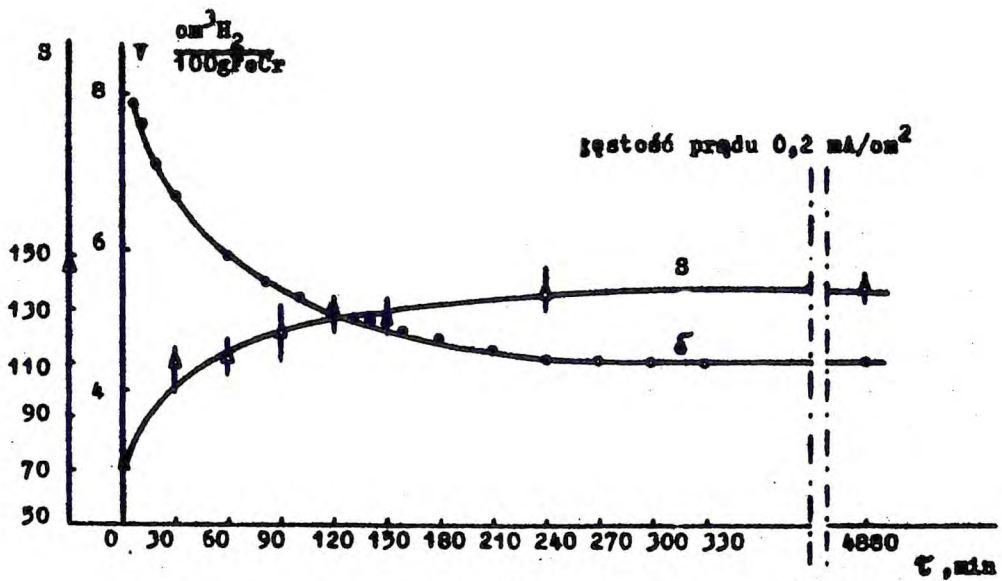
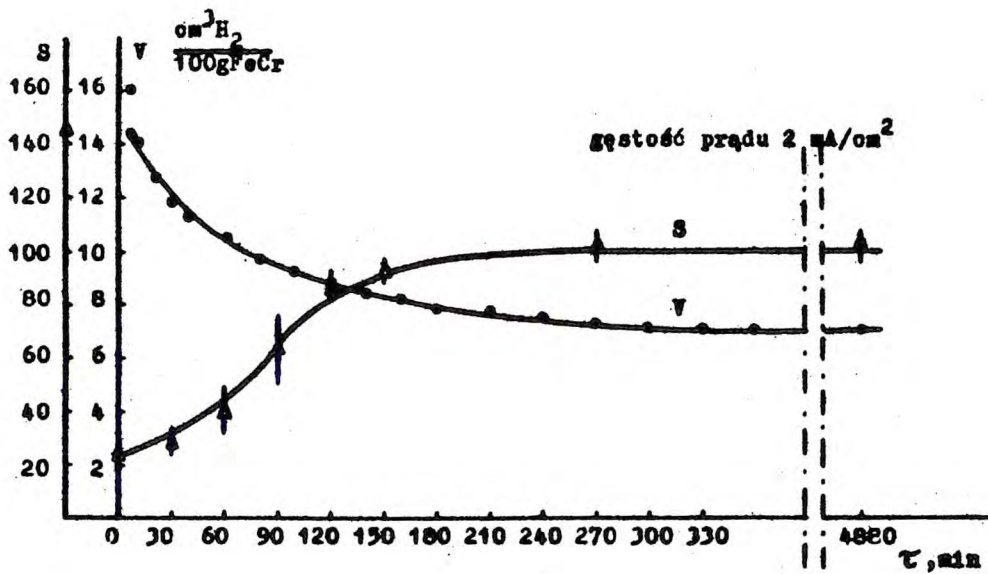
5.2. Pomiary pomocnicze przeprowadzone dla wybranych zakresów nawodorowania

5.2.1. Pomiary szybkości desorbcji wodoru

W związku z tym, że badania tarcia wewnętrznego, jak

i badania rentgenowskie prowadzono na próbkach niezabezpieczonych przed desorbcją wodoru po przerwaniu polaryzacji katodowej, koniecznym było przeprowadzenie pomiaru czasowej zależności zawartości wodoru w próbce. Wyniki badań przebiegu desorbcji w różnych temperaturach, jak również określenie współczynników dyfuzji, mogło być pomocne przy interpretacji zjawisk zaobserwowanych podczas badań wpływu wodoru na kruchość metalu. Dokładne pomiary zmiany zawartości wodoru w próbkach były przeprowadzone w zakresie temperatur 20 - 150°C, ze szczególnym uwzględnieniem temperatury pokojowej. Przebieg zmiany zawartości wodoru podczas desorbcji miał podobny charakter dla wszystkich badanych temperatur oraz dla obu typów obróbki cieplnej. Rys. 16 przedstawia przykładowo typowe krzywe zmiany zawartości wodoru w próbce w funkcji czasu w temperaturze 22°C dla materiału po obróbce 1 /wraz z zależnością czasową skręcalności/.

We wszystkich przypadkach spadek zawartości wodoru jest dość szybki w pierwszym okresie po przerwaniu polaryzacji, po czym ilość wodoru praktycznie nie zmienia się w czasie /przy prowadzeniu pomiaru, na przykład dla temperatury pokojowej w ciągu 5 dni i więcej/. Z początkowej części krzywej obliczono pozorne wartości współczynników dyfuzji wodoru wg wzoru 15 w zakresie temperatur 20-60°C. /Powyżej tej temperatury początkowa zmiana zawartości wodoru była bardzo gwałtowna, co uniemożliwiało dokładne różniczkowanie graficzne/. Obliczone wartości dają dobrą zgodność otrzymanych eksperymentalnie przebiegów desorbcji z nomogramami przebiegu dyfuzji z nieskończenie długiego cylindra, opracowanymi przez Newmana [131] dla niezbyt długich czasów. Jednakże wartości te nie mogą opisywać procesu przy długich



Rys.16. Czasowa zależność zawartości wodoru w próbkach V i skręcalności S po przerwaniu polaryzacji katodowej; stal poddana obróbce cieplnej 1, temperatura pomiaru 25°C.

czasach /na przykład dla temperatury pokojowej już powyżej 200 min/. Przeprowadzono analizę szeregu będącego rozwiązaniem równania Ficka dla danych warunków granicznych. Ma ono następującą postać [132]:

$$\frac{M_t}{M_\infty} = 1 - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{4L^2 \exp(-\beta_n^2 Dt/r^2)}{\beta_n^2 / \beta_{n+1}^2 + L^2} \quad /17/$$

gdzie: $L = r\alpha/D$ - parametr układu

α - stosunek objętości próbki do objętości, do której odbywa się refuzja

r - promień próbki

β_n - pierwiastki funkcji Bessela, wartość których zależy od L

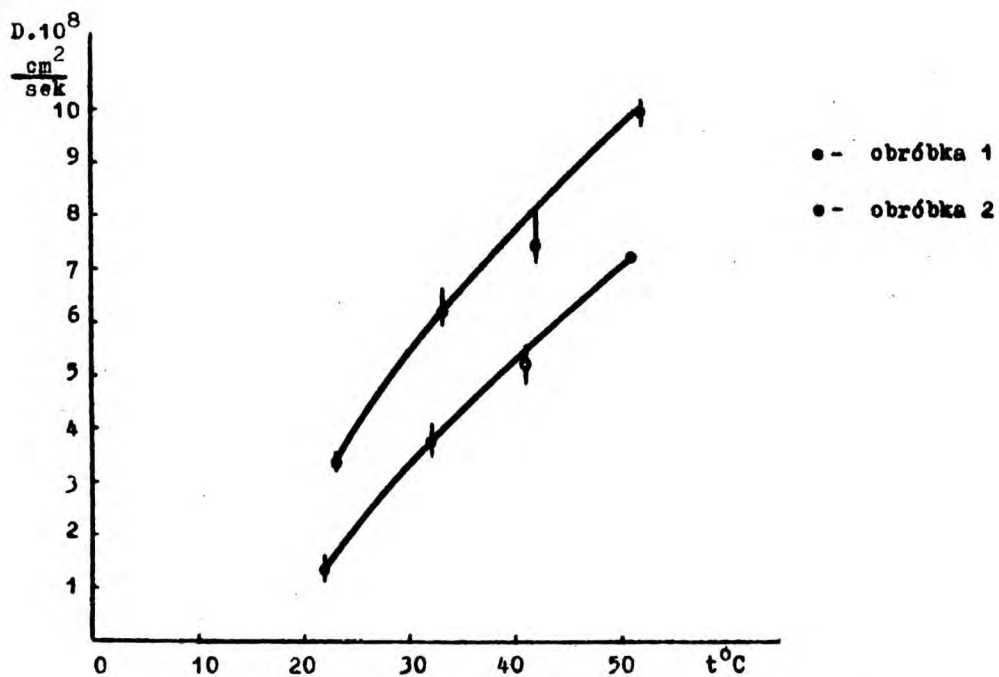
M_t - zawartość dyfundującej substancji w próbce

M_∞ - zawartość substancji w próbce po nieskończone długim czasie.

Podstawienie do powyższego równania parametrów, charakteryzujących dany układ i otrzymanej wartości D wykazało, że szereg jest niezbieżny.

Innymi słowy, po przejściu etapu szybkiej desorpcji zmieniają się parametry układu. Ponieważ warunki zewnętrzne nie ulegają zmianie, należy sądzić, że część wodoru pozostaje zatrzymana w metalu i nie bierze udziału w pierwszym etapie desorpcji.

Rys. 17 przedstawia temperaturową zależność otrzymanych współczynników desorpcji dla dwóch rodzajów obróbki cieplnej po nasyceniu gęstością prądu $0,2 \text{ mA/cm}^2$. Z przedstawionych danych wynika, że prędkość desorpcji wodoru z materiału po obróbce 2 jest w badanym zakresie temperatur



Rys.17. Zależność wartości pozornego współczynnika dyfuzji D od temperatury dla materiału poddanego dwom rodzajom obróbki cieplnej.
/Nasycone wodorem przy gęstości prądu $0,2 \text{ mA/cm}^2$ /.

większa niż z materiału po obróbce 1. Obliczone wg zależności $\ln D$ od odwrotności absolutnej temperatury wielkości "energii aktywacji desorpcji" wynoszą dla obróbki 1 około 9,4 kkal/mol, a dla obróbki 2 około 7,3 kkal/mol. Wielkości te są pośrednimi między podawanymi w literaturze /tablica 3/ wartościami energii aktywacji dyfuzji /rzędu 6 kkal/mol/ a energią aktywacji przenikania /rzędu 12 kkal/mol/ wyznaczonymi z badań przepływu gazu dla podobnych stali. Świadczy to o tym, że w danym przypadku nie mamy do czynienia z procesem czysto dyfuzyjnym.

5.2.2. Badania przebiegu drugiego etapu desorpcji

Po pierwszym etapie desorpcji zawartość wodoru w próbce zmienia się bardzo mało. Dla temperatury pokojowej /jak było podane wyżej/ nie stwierdzono zmian zawartości wodoru w próbce w ciągu 5 dni. Przy pomiarach w temperaturze podwyższonej /do 100-150°C/ również obserwowano ustalenie ilości wodoru w próbce na określonym poziomie po przejściu pierwszego etapu desorpcji /pomiar prowadzono przez około 10 godzin po stwierdzeniu braku przyrostu ciśnienia w pomiarowej części aparatury/. Następne podwyższenie temperatury prowadziło do zdesorbowania pewnej ilości wodoru, po czym znowu ilość jego w próbce nie ulegała zmianie /w warunkach doświadczenia/. Trudno jest stanowczo stwierdzić, czy poziom wodoru po przejściu pierwszego etapu desorpcji nie zmienia się wcale, czy zmiany takie aczkolwiek bardzo małe mają miejsce, gdyż prowadzenie bardzo długich pomiarów szczególnie w temperaturze podwyższonej obarczone jest błędem /przecieki w aparaturze próżniowej przy konieczności zachowania próżni stacjonarnej i in./. W każdym bądź razie

zmiany te przy stosowanych czasach pomiaru leżą w granicach dokładności pomiaru, która może być uzyskana na danej aparaturze. Ilość wodoru pozostająca w próbce po pierwszym etapie desorpcji w danej temperaturze okazała się być zależna od rodzaju obróbki materiału. Mianowicie dla próbek po obróbce cieplnej 2 ilość tego "resztkowego" wodoru przy jednakowej temperaturze i czasie pomiaru była nieco mniejsza aniżeli dla obróbki 1. Wartości te są podane na rys. 25 i 26 przy wynikach pomiarów tarcia wewnętrznego w podwyższonych temperaturach.

5.2.3. Zmiany skręcalności w czasie desorpcji

Dla wybranych zakresów nasycenia przeprowadzono pomiar zmiany skręcalności nawodorowanych próbek w funkcji czasu po przerwaniu polaryzacji katodowej. Pomiar prowadzono w temperaturze pokojowej, dla tej samej próbki, dla której określano przebieg desorpcji. Wyniki uśredniano z 3-5 pomiarów. Przedstawione na rys. 16 zależności czasowe skręcalności są typowe dla obu rodzajów obróbki cieplnej. Z rysunku wynika, że powrót własności plastycznych przebiega równoległe do zmniejszenia ilości wodoru w próbce, tzn. znaczne zmiany plastyczności zachodzą w pierwszym okresie desorpcji, następnie zaś wartość skręcalności ustala się na stałym poziomie w badanym zakresie czasów/. Wartości końcowe skręcalności dla obróbki 2 w całym zakresie stosowanych nasyczeń są przedstawione również na rys. 15b./

5.2.4. Wyniki prób rozciągania oraz badań mikroskopowych
przełomów

Przeprowadzono próby rozciągania próbek nasyconych do zawartości wodoru - $8 \text{ cm}^3 \text{H}_2 / 100 \text{g FeCr}$ oraz porównawczo próbek nasyconych do zawartości około $18-22 \text{ cm}^3 / \text{H}_2 / 100 \text{g FeCr}$, dla obydwu obróbek cieplnych. Badania były przeprowadzone bezpośrednio po zdjęciu polaryzacji katodowej /tzn. w trakcie 1 etapu desorpcji/. Wyniki tych prób są przedstawione w tabelicy 10 i na rys. 11. /Na rys. są podane krzywe tylko dla próbek nasyconych do zawartości $8 \text{ cm}^3 / \text{H}_2 /$. Krzywe rozciągania nie wykazywały granicy plastyczności w żadnym z badanych rodzajów próbek /rys. 11/.

Tablica 10

Obróbka	nasylenie $\text{cm}^3 \text{H}_2 / 100 \text{g FeCr}$	Parametry wytrzymałościowe	
		P kg/mm^2	A %
1	8	$52,8 \pm 0,5$	$18,6 \pm 0,2$
2	8	$54,8 \pm 0,5$	$17,2 \pm 0,2$
1	18	$49,5 \pm 0,5$	$5,2 \pm 0,2$
2	24	$48,5 \pm 0,5$	$3,9 \pm 0,2$

Wartości granicy wytrzymałości i wydłużenia dla próbek nienasyconych są przedstawione w tabelicy 9. Z porównania danych dla próbek nienasyconych i nawodorowanych /tablica 9 i 10/ wynika, że nawodorowanie próbek przy gęstości prądu $0,2 \text{ mA/cm}^2$ wywołuje podwyższenie granicy wytrzymałości tak w materiale po obróbce 1, jak i po obróbce 2.

Przełomy próbek poddanych rozrywaniu badano na mikroskopie skaningowym. Charakterystyczne wyniki są przedstawione na fot. 7. Charakter przełomu dla odpowiednich nasyceń nie wykazuje zasadniczej różnicy w zależności od stosowanej obróbki cieplnej.

W przypadku nawodorowanych próbek nie stwierdzono występowania przypowierzchniowej warstwy kruchej dla żadnego ze stosowanych nasyceń i obróbek cieplnych /fot. 7f,j,m,p/.

Przełomy próbek poddanych obróbce 1 i nasyconych do zawartości wodoru $8 \text{ cm}^3/100\text{g FeCr}$ wykazują znacznie mniejsze przewężenie w porównaniu z zaobserwowanym dla próbek wyjściowych /fot. 7a,b/. Charakter przełomu jest plastyczny /fot. 7f/, z kilkoma odosobnionymi miejscami przełomu kruchej /fot. 7g/, ogólna powierzchnia których jest mała w porównaniu z powierzchnią o przełomie plastycznym /fot. 7e/. Przełomy próbek po obróbce 1 nasyconych do zawartości wodoru $18 \text{ cm}^3/100\text{g FeCr}$ prawie nie wykazują przewężenia /fot. 7h/. Widocznych jest kilka miejsc przełomu kruchej otoczonych ciągłą warstwą materiału o przełomie plastycznym /fot 7j/. Widoczne na fot. 7k pęknięcie prostopadłe do przekroju próbki przechodzi po granicach ziaren i możliwe, że powstało już podczas nasycania. Powierzchnia przełomu kruchej przechodzi przez ziarna, o czym świadczy wyraźny wzór "dorzecza" na fot. 7k.

Przełomy próbek po obróbce 2 nasyconych do zawartości wodoru $8 \text{ cm}^3/100\text{g FeCr}$ /fot. 7l,m,n/ znacznie różni się od przełomu próbki nienasyconej /fot. 7t/. Zauważyć można obecność kilku miejsc o przełomie kruchym /fot 7n/, powierzchnia których jest bardzo mała w porównaniu z otaczającą je powierzchnią o przełomie plastycznym /fot. 7l,m/.

Przewężenie jest znacznie mniejsze aniżeli dla próbki nienasyconej /fot. 7l i s/.

Przełom próbek poddanych nasycaniu do zawartości wodoru $24 \text{ cm}^3/100\text{g FeCr}$ prawie nie wykazuje przewężenia /fot. 7,o/. Obszary kruchego przełomu są otoczone warstwą metalu o przełomie plastycznym /fot. 7p/. W obszarach kruchych widoczne są pęknięcia międzykrystaliczne /fot. 7r/.

Wyniki tych prób zdają się wskazywać, że zmiany własności plastycznych pod wpływem wodoru obserwowane podczas 1 etapu desorpcji związane są z przemieszczaniem się wodoru do miejsc, gdzie skupiają się dyslokacje poruszane pod działaniem sił zewnętrznych. Wodór sprzyjał przekształceniu tych skupisk w pęknięcie i jego dalszemu wzrostowi przy naprężeniach niższych aniżeli naprężenia potrzebne do przekształcenia skupiska dyslokacji w pęknięcie w materiale wolnym od wodoru.

Mechanizm takiego działania wodoru, oparty na modelu kruchoplastycznego zniszczenia materiału, opracowanym przez Cottrella [133], Petcha [33] i in., sugeruje m.in. Rogers [134]. Makroskopowo przejawia się to w zaniku granicy plastyczności, która występuje w materiale nienasyconym. Charakterystyczny jest wzrost granicy wytrzymałości, jak również występowania plastycznego przełomu z odosobnionymi kruchymi obszarami /obserwowany dla zawartości wodoru ok. $8 \text{ cm}^3\text{H}_2/100\text{g FeCr}$ /. Wytlumaczyć to można w ten sposób, że pęknięcia powstające przy udziale wodoru w plastycznym materiale działają jak karby. Jak wynika z teorii sprężysto-plastycznego zniszczenia [135] obecność karbu w materiale plastycznym powoduje wzrost maksymalnego obciążenia /określonego przez plastyczny rozkład naprężeń w próbce/ w porównaniu

z maksymalnym obciążeniem, które może wytrzymać próbka bez karbów. Przy stosowaniu większych stopni nasycenia wodorem wytrzymałość jest określana przez powstawanie pod działaniem wodoru pęknięć i rozwarstwień jeszcze przed nałożeniem zewnętrznych naprężeń.

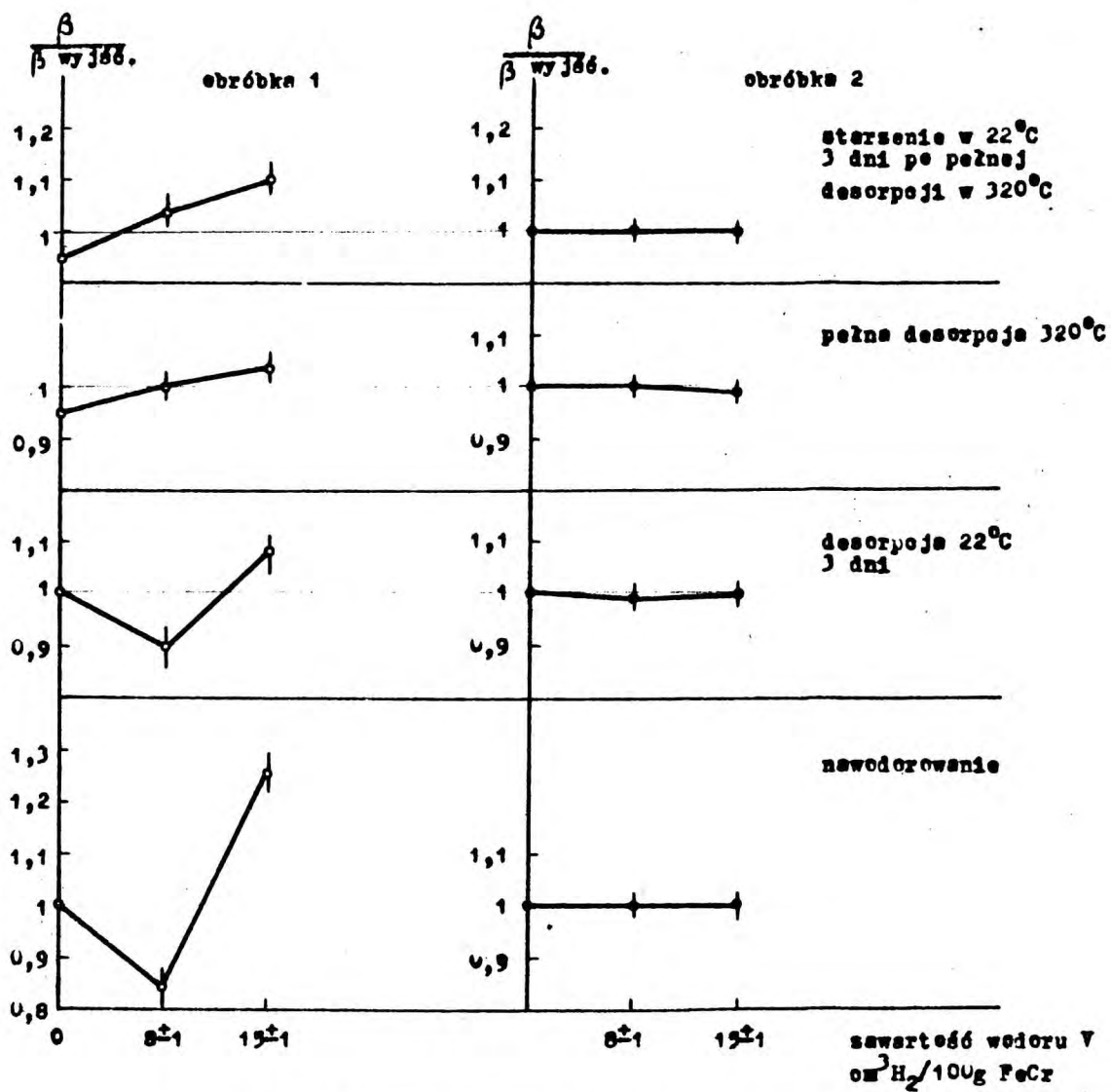
5.2.5. Wyniki badań rentgenostrukturalnych

Przeprowadzono pomiary zmian szerokości połówkowej linii dyfrakcyjnych rentgenogramu w funkcji zawartości wodoru dla następujących stanów próbki: po nasyceniu, po pełnej desorpcji w temperaturze 320°C , po desorpcji w temperaturze pokojowej oraz po starzeniu całkowicie zdesorbowanej próbki w temperaturze pokojowej /analogicznie do pomiaru zależności skręcalności od zawartości wodoru/.

Rys. 18 przedstawia zmiany szerokości linii /110/ względem wartości wyjściowych dla próbek wstępnie poddanych obróbce cieplnej 1 i 2. Są to wartości uśrednione z co najmniej 5-7 próbek.

Należy zaznaczyć, że zmiany szerokości wszystkich linii dyfrakcyjnych były analogiczne, co koreluje z wynikami Tetelmana i in. [136] uzyskanymi dla α -Fe. Ponieważ czas naświetlania próbek wynosił około 3 godzin, przeto rentgenogramy próbek umieszczonych w komorze bezpośrednio po przerwaniu polaryzacji katodowej, nie charakteryzują stanu materiału po nawodorowaniu, lecz obrazuje sumę stanów metalu w czasie od rozpoczęcia do końca naświetlania, czyli scałkowany efekt zmiany struktury metalu, w którym zachodzi częściowa desorpcja wodoru.

Z rys. 18 wynika, że szerokość badanej linii rentgenowskich nie zmienia się w materiale po obróbce 2 przy



Rys.18. Zależność zmiany szerokości linii rentgenowskiej /110/ od stopnia nawodnienia i desorpcji dla badanej stali poddanej dwóm obróbkom cieplnym.

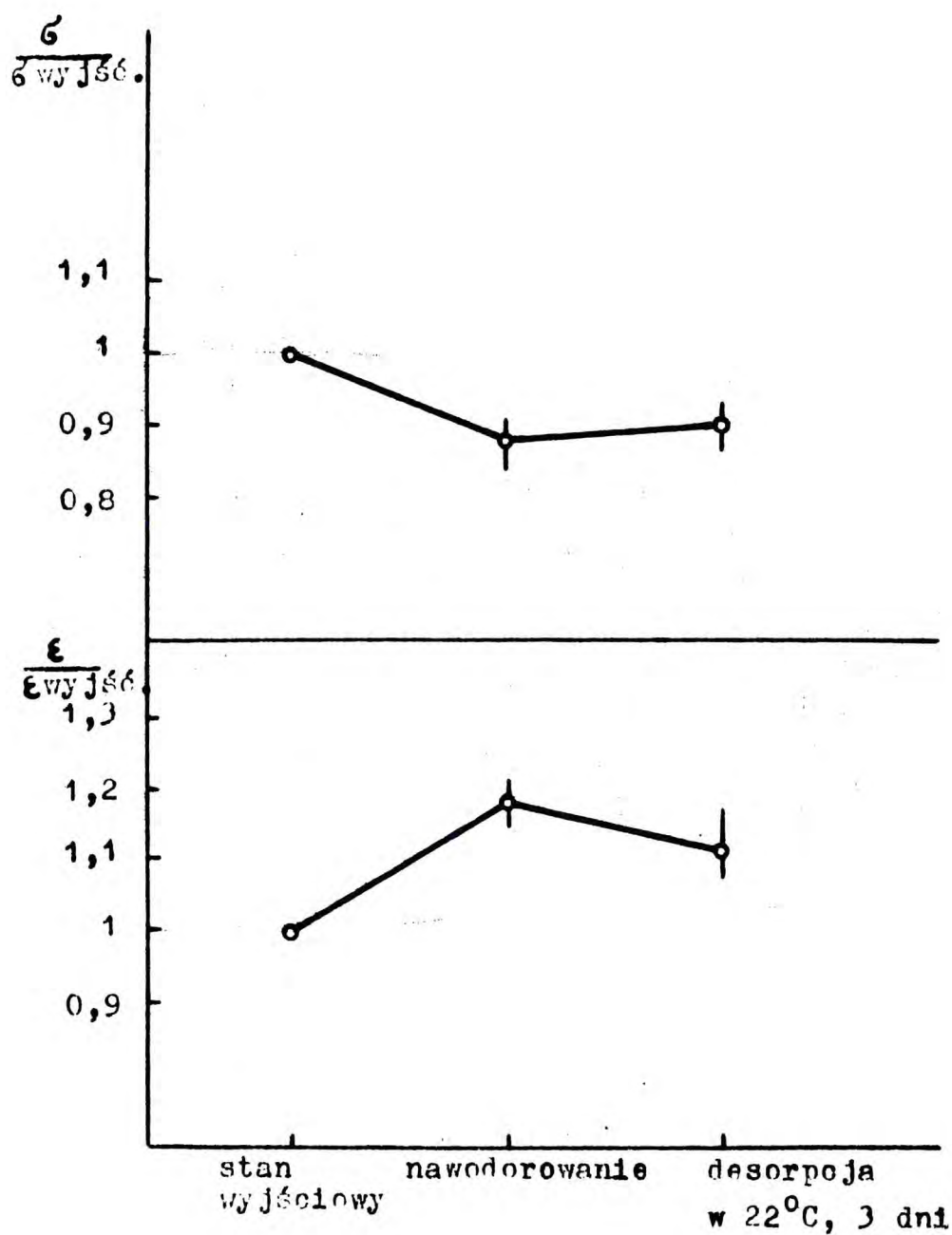
stosowanych nasyceniach, jak też nie ulega zmianie po częściowej lub pełnej desorpcji. Natomiast dla materiału po obróbce 1 przy nasycaniu prądem o gęstości $0,2 \text{ mA/cm}^2$ obserwuje się zmniejszenie szerokości linii czyli "zaostrenie" się oraz rozdzielenie $K-\alpha$ dubletu linii/220/.

Przy nasycaniu prądem o gęstości 2 mA/cm^2 stwierdzono znaczne rozmycie linii, połączone ze względnym wzrostem zaczerńnienia rentgenogramu. Po pełnej desorpcji próbek nasyconych zarówno prądem o gęstości $0,2 \text{ mA/cm}^2$, jak i 2 mA/cm^2 obserwuje się powrót szerokości linii do wartości pierwotnych. Po wytrzymaniu w temperaturze pokojowej całkowicie zdesorbowanych próbek poddanych nasycaniu gęstością prądu $0,2 \text{ mA/cm}^2$ występuje niewielki wzrost szerokości linii.

Przy gęstości 2 mA/cm^2 rozszerzenie linii było znaczne. W tym przypadku obserwowano również ogólny wzrost zaczerńnienia tła rentgenogramu z jednoczesnym zmniejszeniem natężenia linii. Rozdzielenie wpływu wielkości bloków koherencyjnego rozpraszania oraz naprężeń II rodzaju na zmianę szerokości linii wg wzoru /13/ udało się przeprowadzić tylko dla próbek nasyconych prądem o gęstości $0,2 \text{ mA/cm}^2$ i następnie zdesorbowanych /rys. 19/.

Dla innych przypadków zbyt duże rozmycie ostatecznych linii oraz słaba różnica intensywności tła i ostatecznych linii uniemożliwiła przeprowadzenie takiego oszacowania.

Jak wynika z rys. 19, po nasyceniu prądem o gęstości $0,2 \text{ mA/cm}^2$ obserwuje się zarówno zwiększenie bloków, jak i spadek naprężeń. O zwiększeniu bloków może świadczyć również obserwowane rozszczepienie dubletu $K-\alpha$ dalszych linii materiału nasyconego [98].



Rys.19. Zmiana naprężeń II rodzaju σ oraz wielkości bloków ϵ po nawodorowaniu i desorpcji dla próbki po obróbce 1. w stosunku do wielkości wyjściowych; / nasycenie do zawartości wodoru $8 \pm 1 \text{ cm}^3 \text{H}_2 / 100 \text{g FeCr}$ /.

Należy zaznaczyć, że wyniki przedstawione w tym rozdziale mają jakościowy charakter, z tego między innymi względu, że już rentgenogram wyjściowy określa materiał o skomplikowanym rozkładzie naprężeń, toteż rentgenogramy otrzymane dla próbek poddanych nawodorowaniu i odgazowaniu obrazują wypadkowy rozkład naprężeń. Niemniej wyniki te, a w szczególności stwierdzone różnice dla materiału poddanego obróbce 1 i 2 mogą dostarczyć dodatkowych informacji wykorzystanych dalej przy dyskusji wyników i są cenne w powiązaniu z wynikami z innych badań.

5.3. Analiza wyników pomiarów wstępnych

Wyniki przeprowadzonych pomiarów wstępnych pozwalają na wysnucie szeregu wniosków odnośnie zachowania się wodoru w metalu oraz jego wpływu na własności badanego materiału poddanego nasyceniu w obszarze kruchości odwracalnej /rozd. 5.1.2/. Wnioski są przedstawione w tablicy 11 łącznie z adnotacją na wynikach jakich badań opiera się dana teza.

Tablica 11

Nr	Wnioski	Wyniki badań, na których opiera się dany wniosek
1.	Stal poddana obróbce cieplnej 1 wykazuje większą podatność na zmianę plastyczności pod działaniem elektrolitycznego wodoru aniżeli stal poddana obróbce 2.	a/ występowanie w stali po obróbce 1 odwracalnej kruchości dla mniejszego zakresu zawartości wodoru aniżeli w stali po obróbce 2 /pomiaru skręcalności, rys. 15/; b/ większy stosunkowy /względem materiału nienasyconego/ spadek plastyczności w przypadku nawodorowanej stali po obróbce cieplnej 1 /pomiaru zależności skręcalności od zawartości wodoru, rys. 15a/; c/ obniżenie skręcalności stali poddanej obróbce 1 nawodorowanej, całkowicie zdesorbowanej i następnie zestarzonej poniżej skręcalności stali po obróbce 2 poddanej

tym samym zabiegom przy wprowadzeniu wodoru powyżej $8 \text{ cm}^3/100\text{g FeCr}$ /pomiaru skręcalności, rys. 15a/;

d/ powrót plastyczności do wielkości wyjściowej dla próbki po obróbce cieplnej 2 i nasyceniu przy gęstości prądu $0,2 \text{ mA/cm}^2$ po desorpcji wodoru w temperaturze pokojowej oraz występowanie kruchości dla próbki nasyconej i zdesorbowanej w tych samych warunkach lecz poddanej uprzednio obróbce cieplnej 1 /pomiaru skręcalności, rys. 15b/.

2. Wodór znajdujący się w materiale po przetworzeniu polaryzacji katodowej istnieje w postaci wodoru mającego znaczną ruchliwość i zdolność do desorpcji oraz wodoru "reszkowego" silniej związanego z metalem

a/ występowanie na krzywych desorpcji dwóch odcinków odpowiadających różnym zależnościom czasowym /badania czasowego przebiegu desorpcji, rys. 16/;

b/ obecność wodoru „reszkowego” w metalu po długotrwałym wytrzymaniu w różnych temperaturach /badania temperaturowej zależności zawartości wodoru w metalu, rys. 25,26.

- | | |
|---|---|
| <p>3. Obecność wodoru "ruchliwego" oraz "resztkowego", obserwuje się w materiale po obydwu obróbkach cieplnych 1 i 2, jednak szybkości desorpcji wodoru jest wyższa z metalu nasyconego po obróbce 2 niż po obróbce 1</p> | <p>- różnica we współczynnikach desorpcji dla nawodorowanego materiału w zależności od wstępnej obróbki cieplnej /badania temperaturowego przebiegu desorpcji, rys. 17/.</p> |
| <p>4. Obecność w metalu wodoru "ruchliwego" powoduje spadek plastyczności. Spadek ten zależy od zawartości wodoru "ruchliwego", czyli zmienia się z biegiem czasu dla tej samej próbki</p> | <p>- przebieg wzrostu plastyczności metalu jest analogiczny do przebiegu I etapu desorpcji /pomiar desorpcji i skręcalności w temperaturze pokojowej/, rys. 16.</p> |
| <p>5. Spadek plastyczności w temperaturze pokojowej wywołany obecnością wodoru w metalu nie może być tłumaczony blokowaniem dyslokacji przez wodór</p> | <p>a/ brak granicy plastyczności w materiale nawodorowanym /badania wytrzymałościowe, rys. 11/;
b/ zmiana charakteru przełomu próbki nasyconej wodorem w porównaniu z przełomem próbki wyjściowej poddanej obróbce cieplnej 2 /badania na mikroskopie skaningowym, fot. 7/.</p> |

6. Spadek plastyczności wywołany obecnością w metalu wodoru „ruchliwego” nie jest spowodowany powstawaniem w metalu obszarów naprężonych.

a/ brak wpływu stopnia nawodorowania na szerokość linii rentgenowskich dla materiału po obróbce 2 /badania rentgenostrukturalne, rys. 18/;

b/ zmniejszenie się naprężeń w porównaniu ze stanem materiału wyjściowego w próbce nawodorowanej gęstością prądu $0,2 \text{ mA/cm}^2$ po obróbce wstępnej 1 /badania rentgenostrukturalne, rys. 19/

7. Obecność w próbce wodoru „resztkowego” powoduje kruchość metalu, która zanika dopiero po pełnej desorpcji wodoru w temperaturze 320°C .

a/ występowanie kruchości w próbce po desorpcji wodoru „ruchliwego” /pomiar skręcalności materiału nasyconego i poddanego desorpcji w temperaturze pokojowej, rys.16/;

b/ powrót własności plastycznych po pełnej desorpcji wodoru w 320°C /pomiar skręcalności materiału w zależności od stopnia nasycenia i desorpcji, rys. 15/.

8. Elektrolityczne wprowadzenie wodoru do badanej stali poddanej obróbce cieplnej 1 wywołuje zmiany struktury metalu w porównaniu ze stanem wyjściowym, które nie zachodzą w przypadku nawodorowania materiału poddanego obróbce cieplnej 2.

- a/ zmiany szerokości linii rentgenowskich materiału nasyconego po obróbce cieplnej oraz brak zmian szerokości po obróbce 2 /pomiar rentgenostrukturalne, rys. 18/;
- b/ występowanie zjawiska powracającej kruchości metalu poddanego obróbce cieplnej 1 po pełnej desorpcji w 320°C i po wytrzymaniu w temperaturze pokojowej oraz brak tego zjawiska w przypadku materiału poddanego wstępnej obróbce 2 /pomiar zależności skręcalności od stopnia nawodorowania metalu, rys. 15/;
- c/ rozmycie linii rentgenowskich próbek po obróbce cieplnej 1 wytrzymałych w temperaturze 22°C po pełnej desorpcji w temperaturze 320°C /badania rentgenostrukturalne, rys. 19/;
- d/ powrót plastyczności zaobserwowany dla próbek poddanych obróbce cieplnej 1 po pełnej desorpcji w 320°C do wartości wyjściowych przy jednoczesnym spadku skręcalności zaobserwowanym w przypadku wygrzewania w temperaturze 320°C próbek nienasyconych/ pomiar skręcalności w zależności od stopnia nawodorowania, rys. 15/

e/ powrót po pełnej desorpcji szerokości linii rentgenowskich materiału poddanego obróbce cieplnej 1, nasyconego w obszarze kruchości odwracalnej, do stanu charakteryzującego materiał nienasycony przy jednoczesnym niewielkim zwężeniu linii rentgenowskiej dla materiału po obróbce cieplnej 1 wygrzanego w temperaturze 320°C bez nasycania /badania rentgenostrukturalne, rys. 18/.

6. WYNIKI POMIARÓW TARCIA WEWNĘTRZNEGO

6.1. Wyniki niskotemperaturowych pomiarów tarcia wewnętrznego

Niskotemperaturowe pomiary tarcia wewnętrznego były przeprowadzone w ten sposób, że próbkę poddaną wybranej obróbce cieplnej i nasycaniu umieszczano w aparaturze bezpośrednio po przerwaniu polaryzacji katodowej. Pomiary dekrementu tłumienia drgań prowadzono co $5\pm 7^{\circ}\text{C}$, poczynając od temperatury -185° do $+30^{\circ}$. Następnie próbkę poddawano desorpcji w ciągu 24 godzin w temperaturze pokojowej bez wyjmowania z przyrządu, po czym ponownie powtarzano cykl pomiarowy. Dla każdej obróbki cieplnej i nasycania wykonano co najmniej 7 serii takich pomiarów. Dla części próbek mierzono dekrement tłumienia drgań przed zanurzeniem komory pomiarowej do ciekłego azotu, czyli przeprowadzano pomiar tła bezpośrednio po nawodorowaniu.

Wykonano pomiary tarcia wewnętrznego zarówno w próżni, jak i w atmosferze wodoru, przy czym stwierdzono, że do ciśnienia wodoru rzędu 100 Tr wyniki nie różnią się od otrzymanych w próżni. Tym samym określono, że obecność zdesorbowanego wodoru w komorze, jak i ewentualne pogorszenie próżni stacjonarnej w ciągu pomiaru, nie wpływają na wyniki doświadczeń. Stwierdzono zadowalającą zbieżność wyników otrzymanych dla różnych próbek tej samej serii. Różnice między poszczególnymi próbkami nie przekraczały $0,2 \cdot 10^{-4}$ dla danej temperatury przy pełnym zachowaniu przebiegu zależności.

W celu dokładnego określenia parametrów ewentualnych maksimum temperaturową zależność obliczonych wg równania /16/ wartości dekrementu tłumienia drgań wykreślano na maszynie analitycznej WANG 2, aproksymując wielomianem do 7

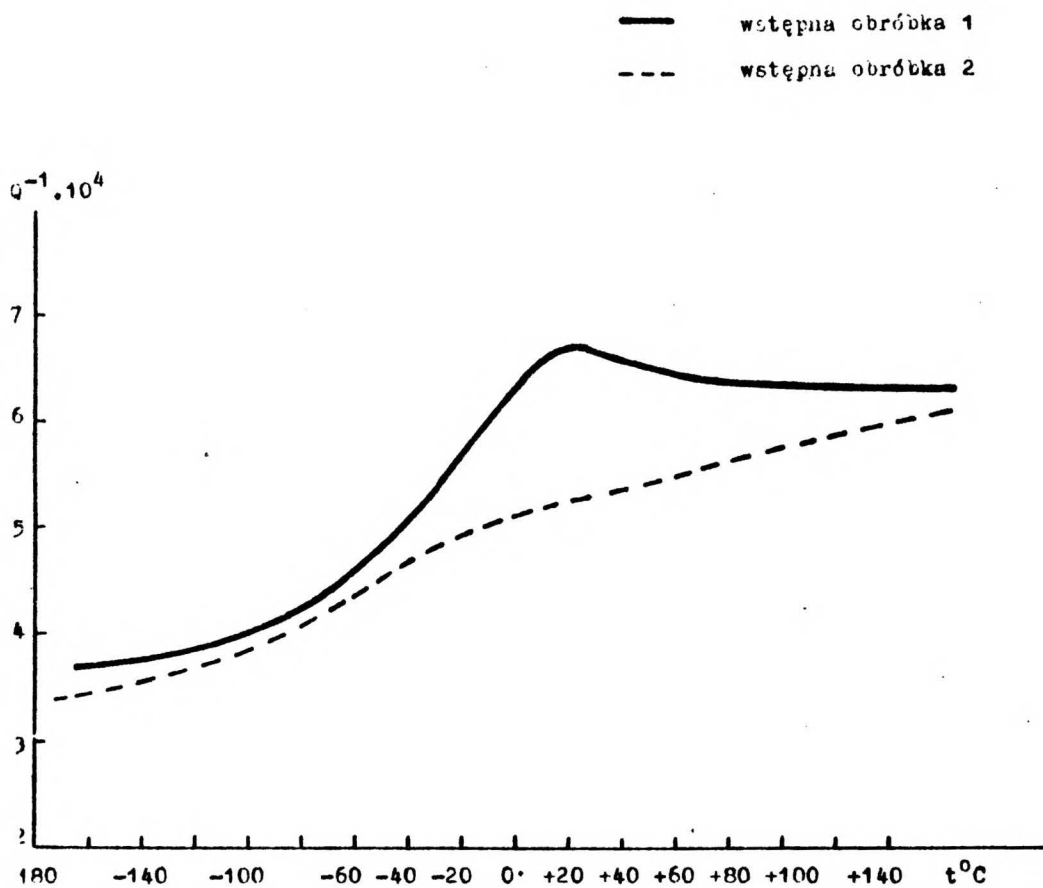
rzędu z zastosowaniem metody najmniejszych kwadratów. Podane przez maszynę współrzędne aproksymowanej krzywej brano pod uwagę w dalszych rozważaniach.

6.1.1. Pomiary tarcia wewnętrznego materiału nienawodorowanego

Odniesieniem do analizy otrzymanych wyników były temperaturowe zależności dekrementu tłumienia drgań dla materiału nie nasyconego wodorem. Dlatego też zostały przede wszystkim dokładnie określone te zależności dla wyjściowego materiału poddanego obróbce cieplnej 1 i 2. Odnośne pomiary wykonano w zakresie temperatur od -185 do $+150^{\circ}\text{C}$ /rys. 20/. Jak widać, przebieg krzywej dla materiału po obróbce cieplnej 2, jest płynny, a wartości współczynników leżą niżej aniżeli dla materiału po obróbce cieplnej 1. Krzywa dla materiału po obróbce cieplnej 1 wykazuje wzniesienie z wierzchołkiem w okolicy $20-30^{\circ}\text{C}$. Temperatura tego wierzchołka, jak i jego brak na krzywej dla materiału po obróbce 2, mogą wskazywać na to, że odpowiada on maksimum azotowemu danej stali /tablica 2/. Ten fakt, jak i niższa wartość tła tarcia wewnętrznego w przypadku obróbki 2, służą jako dodatkowy argument, że materiał po obróbce 2 charakteryzuje się obecnością zablokowanych dyslokacji.

6.1.2. Pomiary tarcia wewnętrznego materiału nasyconego wodorem

Niskotemperaturowe pomiary tarcia wewnętrznego były prowadzone bez jednoczesnego pomiaru ilości zdesorbowanego wodoru. W celu określenia, na jakim etapie przebiegu desorpcji znajduje się próbka po pierwszym cyklu pomiarowym,



Rys.20. Temperaturowy przebieg tarcia wewnętrznego próbek po różnej obróbce cieplnej nienasyconych wodorem.

zastosowano metodę obliczenia ekwiwalentnego czasu desorpcji. W przypadku dyfuzji w zmiennej temperaturze stosuje się podane przez Armstronga równanie [137]:

$$t^{\#} \cong RT_M^2 / SH \quad /18/$$

gdzie: $t^{\#}$ - oznacza ekwiwalentny czas przebywania materiału w maksymalnej temperaturze cyklu,

T_m - maksymalna temperatura cyklu,

$S = \frac{dT}{d\tau}$ - prędkość zmian temperatury w obrębie cyklu

H - energia aktywacji dyfuzji.

Równanie /18/ stosuje się w przypadku, gdy na początku cyklu szybkość dyfuzji jest bliska zeru.

W rozpatrywanym przypadku zastosowano to równanie dla procesu desorpcji. Określano ekwiwalentny czas desorpcji w temperaturze 22°C. W obszarze najniższych temperatur cyklu desorpcja jest bliska zeru. Dla energii aktywacji zastosowano wartości "energii aktywacji desorpcji" obliczone dla poszczególnych rodzajów materiału podczas pomiarów desorpcji. Przyjęto liniowy przebieg zmian temperatury, gdyż jak wykazano w pracy Sturgesa i Miodownika [62], przyjęcie bardziej bliskiego do rzeczywistego, lecz bardziej skomplikowanego przebiegu, nie wpływa w sposób decydujący na otrzymane wyniki. Porównanie obliczonego ekwiwalentnego czasu przebywania w temperaturze $T_m = 22^\circ\text{C}$ próbek poddanych obróbce cieplnej 1 /~60'/ i 2 /~75'/ z przebiegiem desorpcji wodoru w danej temperaturze z nasyconych próbek wykazało, że w przypadku obróbki cieplnej 1 w ciągu pierwszego cyklu pomiaru tarcia wewnętrznego od -180°C do $+22^\circ\text{C}$ desorbowało około 60% wodoru "ruchliwego". Z próbek zaś poddanych

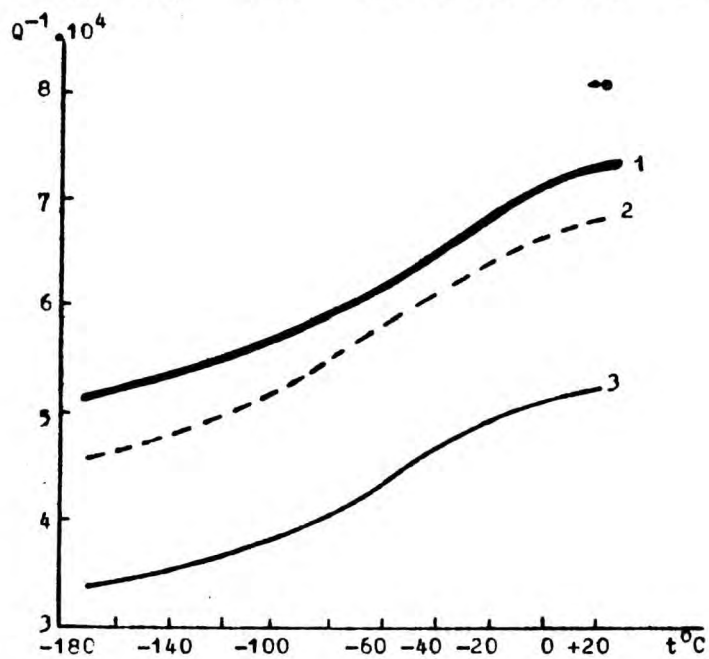
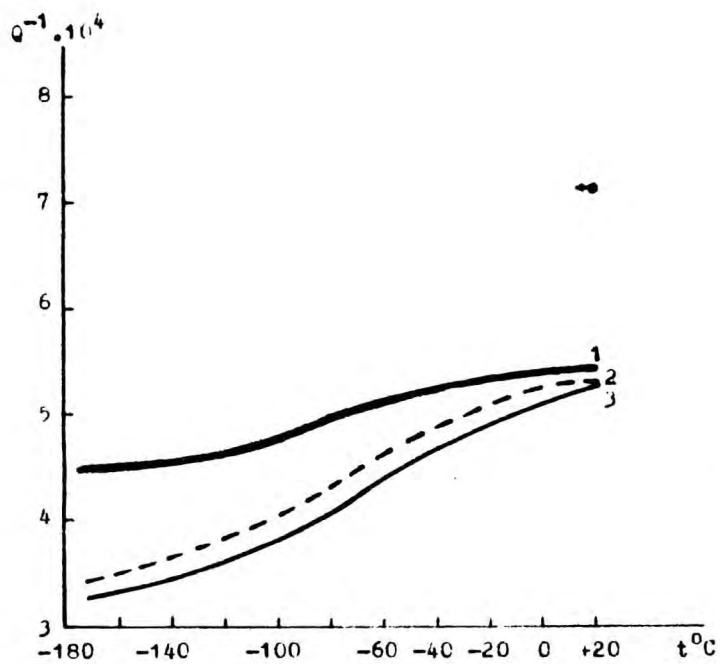
obróbce cieplnej 2 w ciągu pierwszego cyklu pomiaru desorbowało około 80% wodoru "ruchliwego".

Na rys. 21, 22, 23 są przedstawione temperaturowe przebiegi współczynników tarcia wewnętrznego dla próbek po obu obróbkach cieplnych nasyconych prądem o gęstości 0,2 i 2 mA/cm². Na każdym rysunku są pokazane krzywe otrzymane bezpośrednio po nasyceniu /pierwszy cykl pomiaru/, po desorpcji w temperaturze pokojowej w ciągu 24 godz /drugi cykl pomiaru/ oraz krzywe dla próbek nienasyconych. Jak widać z przedstawionych krzywych, przebieg tarcia wewnętrznego wykazuje zasadnicze różnice dla materiału poddanego obróbce cieplnej 1 i 2.

6.1.2.1. Temperaturowa zależność współczynnika tarcia wewnętrznego materiału nawodorowanego po obróbce cieplnej 2

W przypadku obróbki cieplnej 2 nie stwierdzono w badanym zakresie temperatur występowania jakichkolwiek maksimum tak dla nasycenia prądem o gęstości 0,2, jak i 2 mA/cm². Obecność wodoru wpływa jedynie na zwiększenie tła tarcia wewnętrznego.

Dla próbek nasyconych prądem o gęstości 0,2 mA/cm² /rys. 21a/ w ciągu pierwszego cyklu obserwuje się początkowo znaczny wzrost tła w porównaniu z próbką nienasyconą, następnie różnice te maleją. Porównanie wartości tarcia wewnętrznego w końcu pierwszego cyklu z wartością zmierzoną tuż po nasyceniu /oznaczone na rys. 21 kółkiem/ wskazuje, że przyczyną zmniejszenia tarcia wewnętrznego ze wzrostem temperatury w ciągu pierwszego cyklu jest desorpcja wodoru



Rys. 21. Temperaturowy przebieg tarcia wewnętrznego próbek po obróbce cieplnej 2.

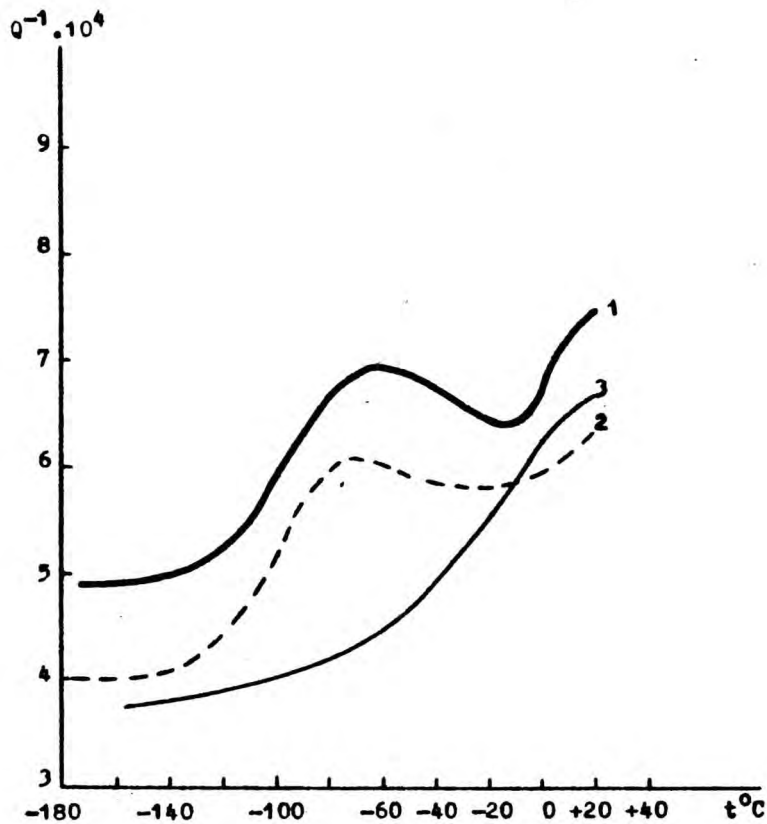
- a - nasywanie wodorem do zawartości $8 \pm 1 \text{ cm}^3 \text{H}_2 / 100 \text{g FeCr}$
 b - nasywanie wodorem do zawartości $15 \pm 1 \text{ cm}^3 \text{H}_2 / 100 \text{g FeCr}$
 1 - bezpośrednio po nasytaniu
 2 - po desorpcji w 22°C przez 24 h
 3 - próbka wyjściowa

ruchliwego. Krzywa dla stanu po desorpcji w temperaturze 22°C ma przebieg taki sam jak dla próbki nienasyconej, lecz poziom tarcia wewnętrznego jest wyższy. Brak jest różnicy między wartością współczynnika tarcia wewnętrznego zmierzonego w temperaturze pokojowej przed rozpoczęciem drugiego cyklu pomiaru, a wartością końcową cyklu.

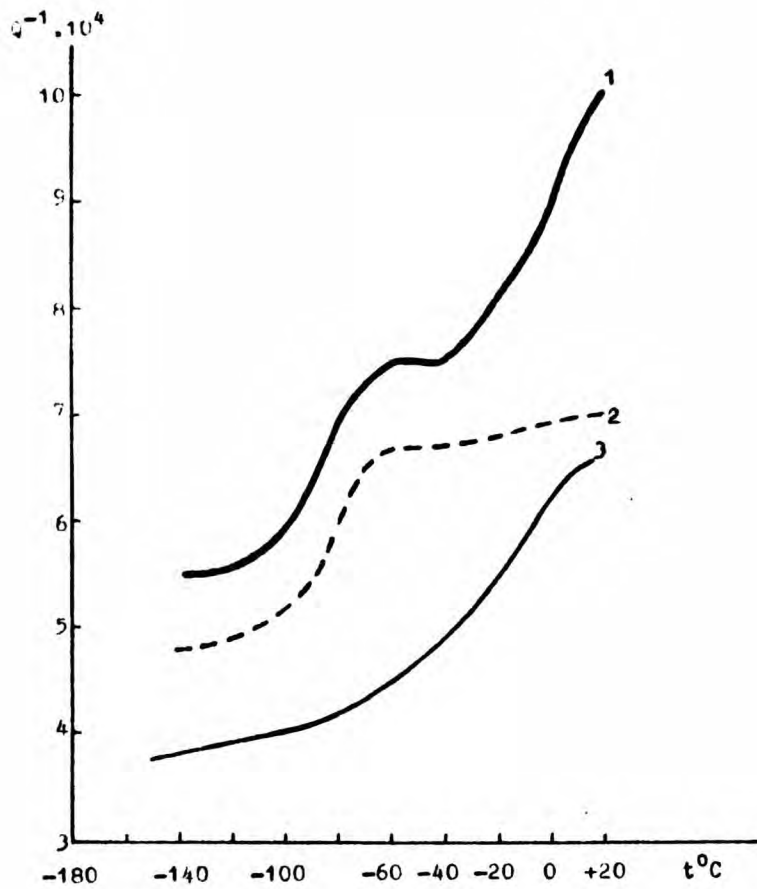
Dla próbek nasyconych prądem o gęstości 2 mA/cm^2 /rys. 21b/ przebieg zależności temperaturowej współczynnika tarcia wewnętrznego, zarówno dla pomiaru bezpośrednio po nasyceniu, jak i po desorpcji, jest podobny do przebiegu dla próbki nienasyconej, wartości są jednak znacznie wyższe. Jak i w przypadku nasycenia prądem $0,2 \text{ mA/cm}^2$, obserwuje się różnicę między wartością współczynnika tarcia wewnętrznego otrzymaną dla temperatury pokojowej bezpośrednio po nasyceniu, a wartością w końcowej części pierwszego cyklu. Krzywa zależności temperaturowej współczynnika tarcia wewnętrznego dla drugiego cyklu pomiaru leży wyżej aniżeli odpowiednia krzywa dla gęstości prądu $0,2 \text{ mA/cm}^2$.

6.1.2.2. Temperaturowa zależność współczynnika tarcia wewnętrznego dla materiału nawodorowanego po obróbce cieplnej 1

Dla materiału po obróbce cieplnej 1 temperaturowy przebieg tarcia wewnętrznego jest zupełnie inny /rys. 22,23/. Krzywe dla próbek badanych tuż po nasycaniu, zarówno w przypadku stosowania gęstości prądu $0,2$, jak i 2 mA/cm^2 , charakteryzują się, poza zwiększeniem tła, występowaniem maksimum w okolicy -60°C oraz znacznym wzrostem wartości w końcowej części /w okolicach 20°C /. Krzywe otrzymane po desorpcji



Rys.22. Temperaturowa zależność współczynnika tarcia wewnętrznego próbek po obróbce cieplnej i nasyconych do zawartości wodoru $8 \pm 1 \text{ cm}^3 \text{ H}_2 / 100 \text{ g FeCr}$
 1 - bezpośrednio po nasyconiu
 2 - po desorpcji w $22^{\circ}C$ przez 24 h
 3 - próbka wyjściowa



Rys.23. Temperaturowa zależność współczynnika tarcia wewnętrznego próbek po obróbce cieplnej i nasyconych wodorem do zawartości $15 \pm 1 \text{ cm}^3 \text{H}_2 / 100 \text{g FeCr}$
 1 - bezpośrednio po nawodorowaniu
 2 - po desorpcji w 22°C przez 24 h
 3 - próbka wyjściowa

w ciągu 24 godz wykazują mniejsze tło, ale również przechodzą przez maksimum w okolicy -60°C .

6.1.2.2.1. Określenie istoty maksimum krzywej zależności tarcia wewnętrznego od temperatury

Zależność temperatury występowania maksimum tarcia wewnętrznego od energii aktywacji tego maksimum w układach metal o sieci przestrzennie centrowanej - domieszka międzywęzłowa została podana przez Marxa i Werta [41]. Zależność ta, jak pokazał Gibala [71], może być stosowana również do układu Fe-H, wobec czego można posłużyć się daną zależnością i w omawianym przypadku. Wg [41] temperaturze występowania maksimum rzędu $200-210^{\circ}\text{K}$ odpowiada energia aktywacji rzędu $11+12$ kcal/mol. Jak wykazały badania Sturgesa i Miodownika [62] oraz Gibali [71] energia aktywacji CWP dla wodoru w żelazie- α w zakresie zawartości wodoru nie powodujących występowania nieciągłości materiału może być przyrównana energii aktywacji przenikania wodoru przez żelazo. Dla stali zbliżonych składem chemicznym do badanej, określona przez różnych badaczy wartość energii aktywacji przenikania wodoru /tablica 3/ waha się w granicach $11+13$ kcal/mol. Badania zaś tarcia wewnętrznego w danej pracy były przeprowadzone w zakresie zawartości wodoru nie powodującym powstawania nieciągłości materiału. Zakładając, że proces relaksacji powodujący występowanie maksimum dyslokacyjnego jest taki sam w układzie Fe-H i w badanej stali, można przyjąć, że maksimum dyslokacyjne w przypadku badanej stali powinno charakteryzować się energią aktywacji rzędu $11-13$ kcal/mol. Świadczy to, że występujące w temperaturze

-60+70°C maksimum jest maksimum CWP dla wodoru w danej stali.

6.1.2.2.2. Zmiany parametrów maksimum dyslokacyjnego

Przeprowadzono porównanie głównych parametrów maksimum tarcia wewnętrznego /temperatury występowania T_M , wysokości Q_M oraz stopnia rozmycia β / dla zależności tarcia wewnętrznego od temperatury charakteryzującej pierwszy i drugi cykle pomiarowe. Należy zaznaczyć, że kształt maksimum na krzywej pierwszego cyklu pomiaru odpowiada stanowi tuż po nasyceniu, gdyż praktycznie do temperatury występowania maksimum desorpcji wodoru jeszcze nie zachodzi /rys. 9/. Krzywa drugiego cyklu pomiarowego odpowiada stanowi materiału, w którym I etap desorpcji wodoru zaszedł /rys. 16/. Rozważania odnoszą się tylko do próbek poddanych wstępnej obróbce termicznej 1.

1. Temperatura występowania maksimum tarcia wewnętrznego T_M zmniejsza się po wytrzymaniu próbki w temperaturze pokojowej w ciągu 24 h o $\sim 10^\circ\text{C}$ dla próbek nasyconych do zawartości $8 \text{ cm}^3\text{H}_2/100\text{g FeCr}$ i o $\sim 4^\circ\text{C}$ dla próbek nasyconych do zawartości $15 \text{ cm}^3\text{H}_2/100\text{g FeCr}$. Wartości T_M dla poszczególnych krzywych są podane w tablicy 12.

2. Przeprowadzono obliczenia współczynnika rozmycia β dla maksimów dyslokacyjnych krzywych zależności tarcia wewnętrznego od temperatury dla nasycenia wodorem 8 i $15 \text{ cm}^3\text{H}_2/100\text{g FeCr}$ bezpośrednio po desorpcji, jak i po wytrzymaniu próbki w ciągu 24 h w temperaturze pokojowej /1 i 2 cykle pomiarowe/. Obliczenia przeprowadzono wg metody Nowicka i Berry'ego [3], korzystając z opracowanych przez

nich tablic. Wartości współczynnika β są przedstawione w tablicy 12.

3. Wysokość maksimum Q_M można porównywać tylko w przypadku występowania jednego czasu relaksacji, gdyż przy rozmyciu maksimum zmniejsza się jego wysokość; przy czym obniżenie wysokości zależy od stopnia rozmycia β . Nowicki i Berry [3] obliczyli współczynniki korelacji eksperymentalnie otrzymanej wysokości maksimum do wysokości maksimum odpowiadającego pojedynczej relaksacji. Korzystając z ich wyników przeprowadzono korelację wysokości dyskutowanego maksimum. Wyniki są przedstawione w tablicy 12. Eksperymentalną wysokość maksimum obliczana była jako różnica między wartościami współczynników tarcia wewnętrznego dla maksimum oraz dla tła z niskotemperaturowej strony tego maksimum.

Tablica 12

zawartość H_2	$8 \text{ cm}^3 H_2 / 100 \text{g FeCr}$				$15 \text{ cm}^3 H_2 / 100 \text{g FeCr}$			
	Q_M	β	T_M	Q_M korel	Q_M	T_M	β	Q_{maxkorel}
bezpośrednio po nasytaniu /cykl 1/	$2,05 \cdot 10^{-4}$	6,2	$-60^\circ C$	$7,3 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-4}$	$-59^\circ C$	5,20	$6,4 \cdot 10^{-4}$
po wytrzymaniu 24h w 22° /cykl 2/	$2,0 \cdot 10^{-4}$	5,2	$-70^\circ C$	$6,4 \cdot 10^{-4}$	$1,9 \cdot 10^{-4}$	$-63^\circ C$	4,5	$5,3 \cdot 10^{-4}$

6.2. Analiza wyników niskotemperaturowych pomiarów tarcia wewnętrznego nawodorowanej stali

Na podstawie przeprowadzonych pomiarów tarcia wewnętrznego można wysnuć szereg wniosków.

- Dla materiału poddanego obróbce cieplnej 2

1. W materiale poddanym obróbce cieplnej 2 wodór /zarówno "ruchliwy", jak i "resztkowy"/ wpływa jedynie na zwiększenie tła tarcia wewnętrznego. Wpływ ten zależy od zawartości wodoru.

- Dla materiału poddanego obróbce cieplnej 1.

1. Obecność wodoru "ruchliwego" zwiększa tło tarcia wewnętrznego.

2. Fakt, że krzywe po pierwszym, jak i po drugim cyklu pomiarowym mają przebieg podobny świadczy o tym, że przyczyną zmian temperaturowej zależności tarcia wewnętrznego w porównaniu z zależnością dla próbek nienasyconych jest obecność wodoru "resztkowego" oraz ewentualne zmiany w strukturze metalu spowodowane katodowym nawodorowaniem. O możliwości takich zmian świadczyły już wyniki wstępnych pomiarów /tablica 11 punkt 8/.

3. Na krzywej temperaturowej zależności tarcia wewnętrznego nawodorowanych próbek występuje maksimum w okolicy -60°C , które zostało określone jako maksimum charakteryzujące wzajemne oddziaływanie wodoru i dyslokacji w danej stali.

4. Zmniejszenie ogólnej zawartości wodoru w próbce przesuwa dane maksimum do niższych temperatur. Jak wynika z badań Ke i Junga [84] ustalenie równowagowej konfiguracji dyslokacji w nawodorowanym materiale trwa tym dłużej, im więcej jest wodoru w metalu. Toteż ze zmniejszeniem jego

zawartości proces relaksacyjny może występować przy niższych temperaturach. Mniejsza zmiana T_M w przypadku próbek nasyconych do zawartości $15 \text{ cm}^3 \text{H}_2 / 100 \text{g FeCr}$ może być wytłumaczona działającym w przeciwnym kierunku zmniejszeniem naprężeń podczas desorpcji, co wykazano wynikami badań rentgenostrukturalnych.

5. Nieznaczne zmniejszenie wysokości maksimum Q_M po desorpcji w temperaturze pokojowej przy jednoczesnym znacznym zmniejszeniu ogólnej zawartości wodoru, to znaczy słaba zależność wysokości maksimum od obecności wodoru "ruchliwego", może świadczyć o tym, że za występowanie tego maksimum jest odpowiedzialny wodór "resztkowy".

6. Opierając się na tym, że w materiale poddanym obróbce cieplnej 2 również stwierdzono obecność wodoru "resztkowego" można przypuszczać, że wodór w danym przypadku też może skupiać się wokół dyslokacji tworząc "wstępną atmosferę" [138]. Fakt, że w obrobionym w ten sposób materiale nie występuje wodorowe maksimum CWP można tłumaczyć tym, że ruchliwość dyslokacji oraz możliwość aktywacji procesu relaksacyjnego jest określana w danym przypadku przez wstępne blokowanie dyslokacji azotem.

7. Na podstawie otrzymanych danych odnośnie zmian parametrów charakteryzujących opisane maksimum $/T_m, Q_m$ i $\beta /$ zachodzących po wytrzymaniu próbki w 22°C przez 24 h nie można wysnuć wniosków odnośnie ilości wodoru skupionego wokół dyslokacji, jak i odnośnie modelu wodorowej atmosfery blokującej. Wynika to stąd, że rozmycie maksimum CWP, jak i jego wysokość zależą od następujących czynników: ilości atomów wodoru skupionych wokół dyslokacji, rozkładu długości pętli dyslokacji w materiale, ewentualnego rozkładu wartości

energii oddziaływania atomów z dyslokacjami /równanie 12/. Jednocześnie wpływ mają naprężenia wewnętrzne metalu, jak również ogólna zawartość wodoru. Wartości czynników strukturalnych charakteryzujących metal podczas drugiego cyklu pomiarowego /po wytrzymaniu w temperaturze pokojowej/ w porównaniu z materiałem bezpośrednio po nasyceniu /1 cykl pomiarowy/ zmieniają się jednocześnie w sposób niekontrolowany, są zależne od siebie nawzajem oraz często działają w przeciwnym kierunku do parametru maksimum.

8. W celu bliższego poznania czynników powodujących wzrost współczynnika tarcia wewnętrznego w końcowej części krzywej dla nasyconych próbek zostały przeprowadzone dodatkowe badania.

6.3. Wyniki pomiarów tarcia wewnętrznego w podwyższonych temperaturach

Ponieważ prowadzenie pomiaru tarcia wewnętrznego na tej samej próbce przy wzrastającej temperaturze /powyżej temperatury pokojowej/ nie jest celowe ze względu na to, że oprócz zmiany temperatury wpływ mają również inne czynniki, jak desorpcja wodoru, coraz większa ruchliwość azotu, ewentualna zmiana stanu naprężeń wewnętrznych i in., zastosowano inną technikę pomiaru.

Próbkę bezpośrednio po nasyceniu umieszczano w przystawce /rys. 6/ połączonej z układem do pomiaru przebiegu desorpcji wodoru. Po odpompowaniu i dokonaniu pomiaru wstępnego doprowadzano temperaturę do zadanego poziomu i utrzymywano w dalszej części eksperymentu. Jednocześnie przez cały czas mierzono przebieg desorpcji wodoru. Sukcesywnie prowadzono pomiary tarcia wewnętrznego /co 5 min na początku

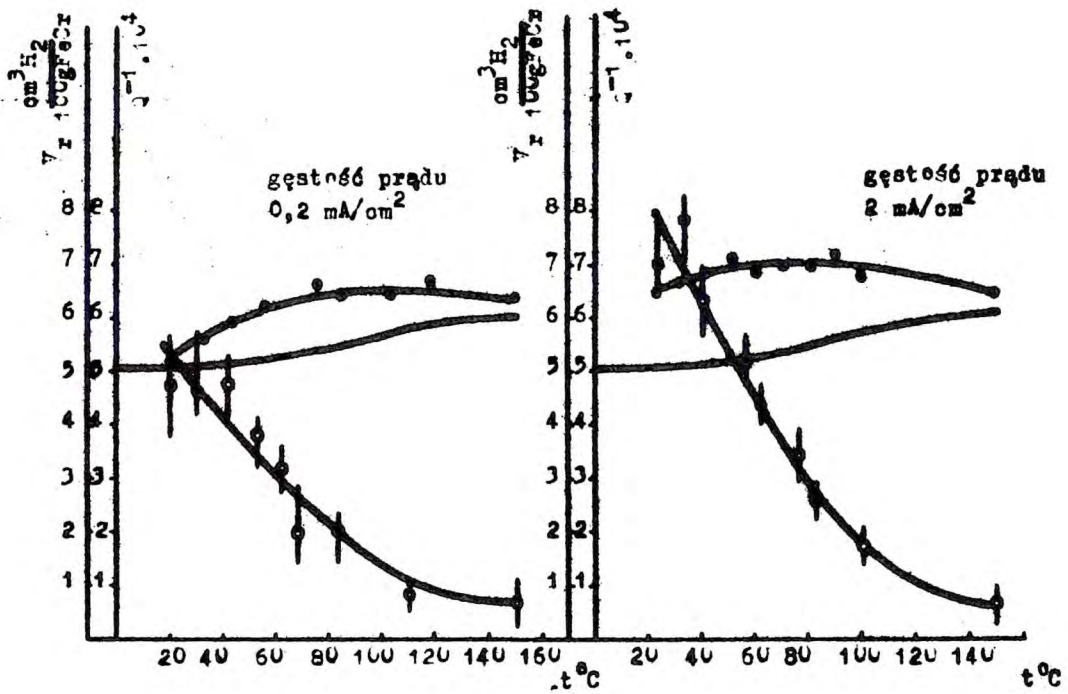
eksperymentu, w końcowej zaś części co około 20-30 min/.
Pomiary kończono po upływie 6-7 godz od momentu występowania II etapu desorpcji, czyli w ciągu tych 6-7 godz ilość zdesorbowanego wodoru pozostawała prawie bez zmian.

Takie cykle pomiarowe przeprowadzono w zakresie temperatur $20+100^{\circ}\text{C}$ co 10°C dla wszystkich typów obróbek. Otrzymane dla danej temperatury krzywe czasowej zależności współczynnika tarcia wewnętrznego są podobne dla różnych typów obróbki i charakteryzują się występowaniem dwóch etapów. Pierwszy etap przejściowy, występujący w zakresie zmian temperatury i zawartości wodoru w próbce oraz drugi, kiedy wartości współczynnika tarcia wewnętrznego stabilizowały się na określonym poziomie, co odpowiadało występowaniu drugiego etapu desorpcji.

Analiza przejściowej części krzywych dla różnej obróbki cieplnej i nasycenia nie dała jednoznacznych wyników ze względu na mnogość parametrów zmiennych oraz stosunkowo duży czas jednego cyklu drgań $\sim 3'$.

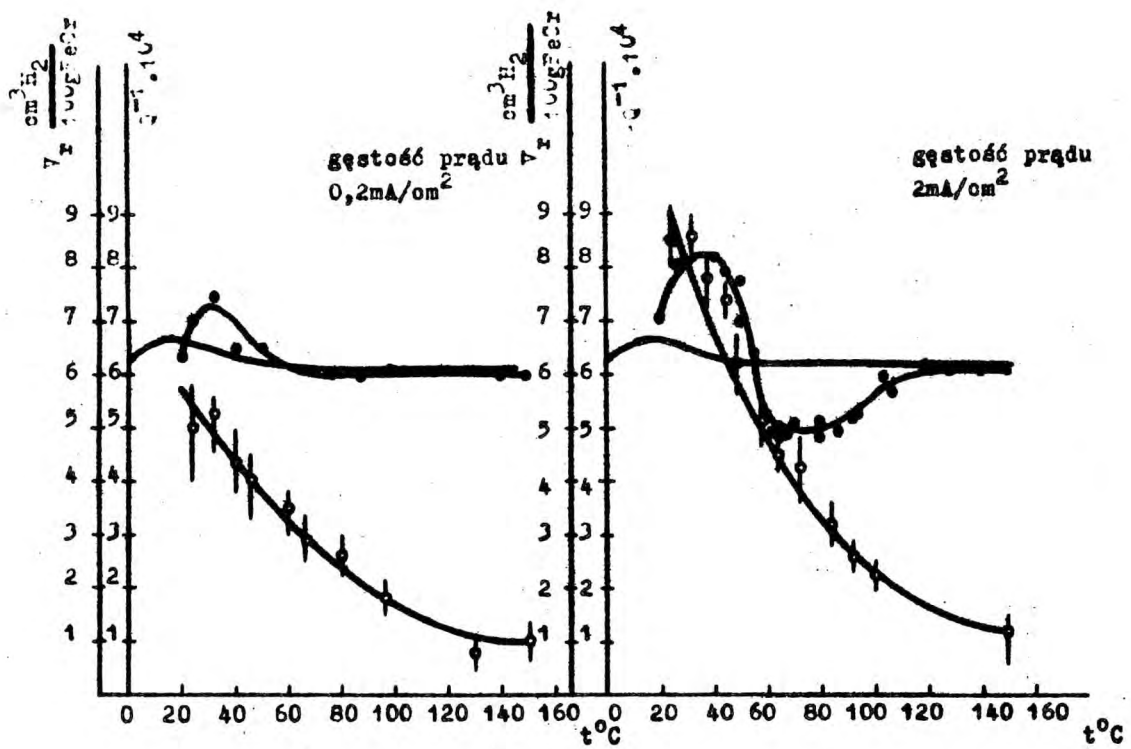
Wartości współczynników tarcia wewnętrznego odpowiadające drugiemu etapowi desorpcji są przedstawione na rys. 25, 25 wraz z zależnościami temperaturowymi ilości "ręsztkowego" wodoru. Na rysunkach przedstawiono również wartości współczynników tarcia wewnętrznego dla próbek nienasyconych, otrzymane przy krótkotrwałych pomiarach /czyli przy stopniowym zwiększeniu temperatury, rozdz. 6.1.1/ w podwyższonych temperaturach.

Dla materiału po obróbce cieplnej 2, zarówno dla próbek nasyconych prądem $0,2 \text{ mA/cm}^2$, jak i prądem 2 mA/cm^2 , przebiegi są jednakowe i stanowią właściwie przedłużenie zależności otrzymanych w niskich temperaturach. W temperatu-



Rys. 24. Zależność ilości wodoru "reszkowego" V_r i współczynnika tarcia wewnętrznego Q^{-1} od temperatury wygrzewania próbek poddanych obróbce cieplnej 2.

- tarcie wewnętrzne próbki nienasyconej
- tarcie wewnętrzne próbki nasyconej
- wódór reszkowy



Rys.25. Zależność ilości wodoru "reszkowego" V_r i współczynnika tarcia wewnętrznego Q^{-1} od temperatury wygrzewania próbek poddanych obróbce cieplnej 1.

- tarcie wewnętrzne próbki nienasyconej
- tarcie wewnętrzne próbki nawodorowanej
- wódór reszkowy

rze powyżej 150°C krzywe dla próbek nasyconych właściwie zbiegają się z krzywą dla materiału nienasyconego /rys.24/. Dla materiału poddanego uprzednio obróbce cieplnej 1 zależności są inne.

W przypadku nasycenia prądem o gęstości $0,2 \text{ mA/cm}^2$ występuje ^{nie} wielki wzrost wartości współczynnika tarcia wewnętrznego w okolicy 30°C /rys. 25/.

W przypadku nasycania prądem o gęstości 2 mA/cm^2 po wzroście współczynnika tarcia wewnętrznego w okolicy $30-50^{\circ}$ następuje obniżenie jego wartości w obszarze $60-110^{\circ}\text{C}$ /rys. 25/.

6.4. Analiza wyników pomiarów tarcia wewnętrznego w podwyższonych temperaturach

Wyniki pomiarów tarcia wewnętrznego przeprowadzone w podwyższonych temperaturach /rozd. 6.3/ na próbkach stali poddanych obróbce cieplnej 1 i 2 nawodorowanych elektroli-tycznie mogą być streszczone w następujący sposób.

1. Wodór "resztkowy" nie wpływa w sposób decydujący na charakter zależności współczynnika tarcia wewnętrznego od temperatury /w omawianym zakresie/. Wniosek taki można wysnuć na podstawie stwierdzonego faktu, że mimo podobnego temperaturowego przebiegu zawartości wodoru "resztkowego" w próbkach poddanych obróbce 1 i 2 występują różnice temperaturowego przebiegu współczynnika tarcia wewnętrznego w zależności od obróbki cieplnej /rys. 24 i 25/.

2. Dla materiału poddanego obróbce cieplnej 1 zauważo-no różnicę przebiegu współczynnika tarcia wewnętrznego próbek nawodorowanych w porównaniu z uzyskanym przy pomiarach krótkotrwałych przebiegiem współczynnika tarcia wewnętrznego

nienawodorowanych próbek. Różnica ta /a szczególnie wzrost tarcia wewnętrznego w okolicy 30-40°C/ nie może być wytłumaczona jedynie innym przebiegiem doświadczenia.

3. Podwyższenie tarcia wewnętrznego dla nawodorowanych próbek poddanych uprzednio obróbce cieplnej 1 w okolicy 30-40°C /rys. 25/ może wskazywać na wzrost maksimum Snoeka dla azotu. Wysokość zaś maksimum Snoeka oraz poziom tła wokół niego zależy tak od ilości atomów wtrąconych /azotu/ w sieci, jak i od struktury dyslokacyjnej [10].

Nasuwa się przypuszczenie, że wprowadzenie na drodze elektrolitycznej wodoru do badanej stali po obróbce cieplnej 1 powoduje zmianę wyżej wymienionych czynników strukturalnych materiału. Obniżenie poziomu tarcia wewnętrznego, stwierdzone przy pomiarach próbek nasyconych do $\sim 15 \text{ cm}^3 \text{ H}_2/100\text{g FeCr}$ w podwyższonych temperaturach /w obszarze 50-100°C/, może być związane ze stopniowym obsadzeniem dyslokacji przez atomy azotu w toku pomiaru po częściowej desorpcji wodoru.

7. GŁÓWNE WNIOSKI Z PRZEPROWADZONYCH BADAŃ

W świetle postawionego celu pracy /rozd. 3/ najważniejsze wyniki otrzymane w toku przeprowadzonych badań przedstawiają się następująco.

1. W wyniku zastosowanych obróbek cieplnych badanej stali typu OH18 ze zwiększoną ilością azotu otrzymano materiał o różnym stopniu zablokowania dyslokacji przez atomy azotu. Po obróbce cieplnej 1 dyslokacje są słabo zablokowane, zaś po obróbce cieplnej 2 - dyslokacje są zablokowane nasyconymi atmosferami azotu /rozd. 4/.

2. Badania rentgenostrukturalne i pomiary tarcia wewnętrznego w temperaturach niskich i podwyższonych próbek nawodorowanych do zawartości wodoru nie wywołującej powstania nieciągłości materiału dały dwie grupy wyników jakościowo różniących się od siebie w zależności od przeprowadzonej obróbki cieplnej przed nawodorowaniem.

I tak materiał poddany obróbce cieplnej 1 po nawodorowaniu wykazuje:

- zmianę stanu naprężeń wewnętrznych /struktury dyslokacyjnej/
- różny od określonego dla materiału wyjściowego charakter temperaturowej zależności współczynnika tarcia wewnętrznego
- występowanie wodorowe maksimum dyslokacyjnego charakteryzującego się energią aktywacji rzędu 11-12 kcal/mol.

Materiał poddany obróbce cieplnej 2 po nawodorowaniu nie wykazuje zmiany stanu naprężeń wewnętrznych, zaś przebieg zależności temperaturowej współczynnika tarcia wewnętrznego różni się od zależności dla materiału wyjściowego tylko podwyższeniem tła.

Różnice dotyczą również szybkości desorpcji wodoru "ruchliwego" z nasyconych próbek w temperaturze pokojowej i podwyższonych, która jest większa w przypadku zastosowania obróbki cieplnej 2, jak również ilości wodoru "resztkowego", ilość którego jest dla danej temperatury większa w przypadku obróbki 1 /rozd. 5.3; 6.2; 6.3.2/.

3. Badana stal wykazuje różną podatność na występowanie kruchości wodorowej w zależności od rodzaju obróbki cieplnej /rozdział 5.3, Tablica 11 punkt 1/.

Porównanie ze sobą przedstawionych wyżej wyników pozwala wnioskować, że:

1. Wodór wprowadzony elektrolitycznie do badanej stali /w zawartościach nie powodujących powstawania nieciągłości materiału/ wywołuje zmiany w strukturze metalu ze słabo zablokowanymi dyslokacjami, co wiąże się z większą podatnością tego materiału na występowanie kruchości wodorowej.

2. Wodór wprowadzony elektrolitycznie do badanej stali oddziałuje z dyslokacjami, skupiając się wokół nich, co przejawia się w występowaniu maksimum typu CWP w przypadku materiału poddanego obróbce cieplnej 1.

Należy zaznaczyć, że stwierdzone różnice własności i struktury /badania rentgenostrukturalne, pomiary skręcalności/ materiału wygrzanego w 320°C przez 1,5 h /obróbka cieplna 2/ w porównaniu z własnościami materiału poddanego obróbce cieplnej 1, nawodorowanego a następnie poddanego odgazowaniu w temperaturze 320°C, jak również zmiany własności w trakcie późniejszego starzenia całkowicie zdesorbowanego materiału /rozd. 5.3/ świadczą o złożoności zmian zachodzących podczas elektrolitycznego wprowadzania wodoru

do metalu. Wyjaśnienie tego zagadnienia wykracza poza zakres pracy, gdyż wymaga przeprowadzenia bardziej szczegółowych badań strukturalnych.

8. PODSUMOWANIE WYNIKÓW

W związku z tym, że zakres pracy obejmował wykonanie stanowiska do badań tarcia wewnętrznego i uzyskanie informacji odnośnie wpływu wodoru na tarcie wewnętrzne ferrytycznego stopu żelaza, wyniki pracy należy rozpatrywać w tych dwóch aspektach.

1. Zaprojektowano część mechaniczną i uruchomiono specjalne urządzenie przystosowane do badań tarcia wewnętrznego nasyconych wodorem próbek w postaci drutu. Zastosowana konstrukcja pozwoliła na otrzymanie wyników porównywalnych z przedstawionymi w literaturze otrzymanymi na urządzeniach konwencjonalnych, jak również okazała się dostatecznie czuła, dla uchwycenia efektów nawodorowania badanego metalu.

2. Dobrano parametry obróbki cieplnej stali ferrytycznej typu OH18 ze zwiększoną do 0,06% zawartością azotu, pozwalające otrzymać materiał o dyslokacjach zablokowanych i niezablokowanych przez azot.

3. Wykazano słabsze kruszące działanie wodoru na metal charakteryzujący się zablokowanymi dyslokacjami.

4. Stwierdzono występowanie na temperaturowej zależności tarcia wewnętrznego maksimum, charakteryzującego się energią aktywacji rzędu 11-12 kcal/mol, określonego jako maksimum typu CWP dla wodoru w danej stali.

5. Stwierdzono występowanie dwóch etapów desorpcji wodoru w badanej stali w temperaturze 20-100°C.

6. Wykazano, że wodór wprowadzony nawet w ilościach nie powodujących powstawania nieciągłości materiału powoduje zmiany w strukturze dyslokacyjnej w przypadku obecności niezablokowanych dyslokacji.

7. Przeprowadzone badania potwierdziły tezę, że obróbka cieplna stali, prowadząca do stabilizacji jej struktury dyslokacyjnej zwiększa odporność tej stali na kruchość wodorową.

8. Wyniki przeprowadzonych pomiarów tarcia wewnętrznego nawodorowanej stali wykazały przydatność tej metody do śledzenia istoty procesów zachodzących w metalu pod działaniem wodoru.

Spis literatury.

1. C.Zener, *Elasticity and anelasticity of metals*, Chicago, 1948.
2. М.А.Кришвал, Д.В.Пигузов, С.А.Головин, *Внутреннее трение в металлах и сплавах*, *Металлургия*, Москва, 1964
3. A.S.Nowick, B.S.Berry, *JMB Journ.*, octob., 297 (1961)
4. A.S.Nowick, B.S.Berry, *JMB Journ.*, octob., 312 (1961)
5. С.П.Стрелков, *Введение в теорию колебаний*, Наука, Москва, 1964
6. В.С.Пестников, *Внутреннее трение в металлах*, *Металлургия*, Москва, 1969
7. В.К.Григоревич, *Электронное строение и термодинамика сплавов железа*, Наука, Москва, 1970
8. J.L.Snoek, *Physica*, 8, 711 (1941)
9. Т.Хефт, *Измерение внутреннего трения*, *Сб.Испытания металлов пер. с нем.* *Металлургия*, Москва, 1967
10. E.T.Stephenson, G.P.Conard, *Acta Met.*, 16, 1253, (1968)
11. М.Л.Верштейн, Е.С.Тихомирова, *Сб.Релаксационные явления в металлах и сплавах*, *Металлургиядат*, Москва, 1960, -279
12. J.G.Ritshie, R.Rawlings, *Acta Met.*, 15, 491, (1967)
13. J.Friedel, *Dislocations*, Pergamon Press, 1964
14. H.G.van Bueren, *Imperfections in crystals*, North Holland Publishing Co, 1962
15. F.R.N.Nabarro, *Theory of crystal dislocations*, Oxford, 1967
16. М.С.Влантер, *Сури*, *ФХМ*, 11, 187 /1971/
17. A.H.Cotterell, B.A.Bilby, *Proc.Phys.Soc.* A62, 49, (1949)
18. J.L.Snoek, *Physica*, 8, 711, (1941)
19. G.Schoeck, A.Seeger, *Acta Met.*, 7, 469, (1959)
20. J.Narada, A.S.Keh, *Acta Met.*, 15, 879, (1967)
21. J.H.Humphreys, A.Plumtree, W.J.Bratina, *Acta Met.*, 17, 775, (1969)
22. J.Wilson, S.Russel, *Acta Met.*, 7, 628 (1959)
23. B.W.Christ, G.V.Smith, *Metal.Trans.*, 1, 827, (1970)

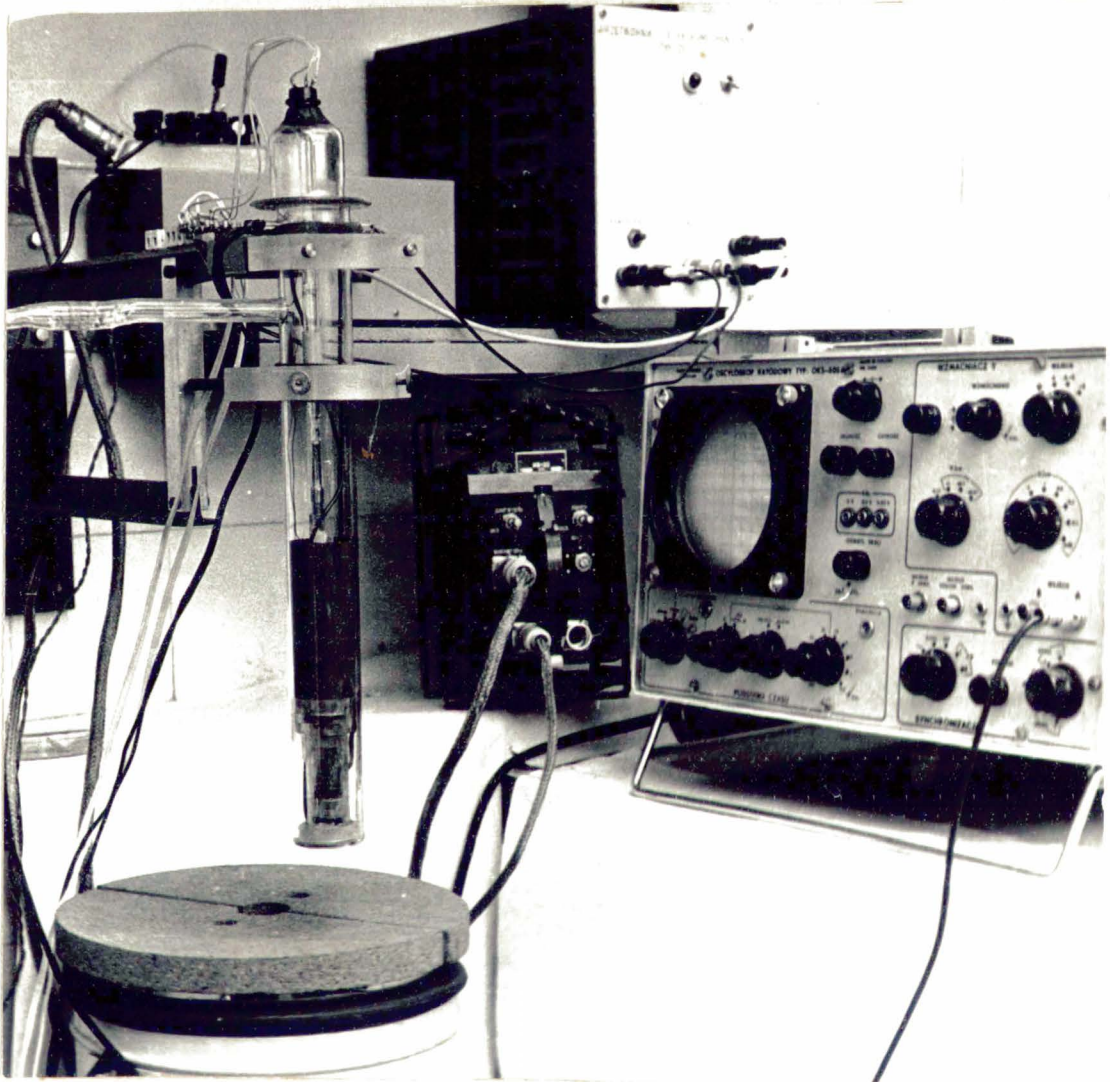
24. А. Гранато, К. Янке, Сб. Ультразвуковые методы исследования дислокаций, Иностран. Лит., Москва, 1968
25. В. И. Лихтман, М. А. Кристал, С. А. Головин, И. А. Гончаренко, В. М. Власов ФХМ, 5, 136 /1969/
26. D. P. Petarra, D. N. Beshers, Acta Met., 15, 791 (1967)
27. J. E. Dorn, A. K. Mukherjee, Trans. TMS AIME, 245, 1495, (1969)
28. A. S. Nowick, W. R. Heller, Advances in Phys., 12, 251, No 47 (1963)
29. A. Cochardt, G. Schoeck, H. Wiedersich, Acta Met., 3, 533 (1955)
30. А. М. Косевич, В. Д. Напик, ФТТ, 8, 1250 /1966/
31. D. N. Beshers, Diffusion in body-centered cubic metals, Am. Soc. for Metals, 1964
32. H. A. Wriedt, L. S. Darken, TRANS AIME, 263, 111, 122, (1965)
33. Н. Петч, Сб. Атомный механизм разрушения, пер., Металлургиздат, Москва, 1963, 69
34. H. Ino, T. Sugeno, Acta Met., 15, 1197, (1967)
35. T. Mura, J. Tamura, J. O. Brittain, J. Appl. Phys., 32, 92 (1961)
36. W. Köster, L. Bangret, R. Hahn, Arch. Eisenhüttenwes. 25, 569, (1954)
37. G. Schoeck, Acta Met., 11, 617 (1963)
38. Внутреннее трение в металлах и сплавах, Наука, Москва, 1966
39. В. Н. Фиксельштейн, Сб. Релаксационные явления в металлах и сплавах, Металлургиздат, Москва, 1960, 123
40. R. Gibala, Acta Met., 15, 428 (1967)
41. C. Wert, J. Marx, Acta Met., 1, 113, (1953)
42. W. Seith, Diffusion in Metallen, Springer Verlag, 1955
43. K. Kamber, D. Keefer, C. Wert, Acta Met., 9, 569 (1961)
44. C. W. Weaver, Acta Met., 10, 69, 1151 (1962)
45. J. Hayashi, T. Sugeno, Acta Met., 18, 693 (1970)
46. K. Bungardt, H. Preisendanz, Arch. Eisenhüttenwes., 29, 241 (1958)
47. Ф. Тавадзе, С. Байрамшвили, В. Метревели, Сб Внутреннее трение в металлах и сплавах, Наука, Москва, 1966, 37
48. G. Szabo-Mishenti, Acta Met., 18, No5 (1970)
49. W. Wepner, Arch. Eisenhüttenwes., 27, 55, 413 (1956)

50. И.С.Дукеревич, А.М.Петриченко, Изв.ВУЗ, Черн.Мет., № 4, 123 /1968/
51. R.H.Chambers, J.Schultz, Acta Met., 10, 466 (1962)
52. D.F.Gibbons, V.G Chirba, Acta Met., 10, 484 (1962)
53. В.М.Сидоренко, Р.И.Кривякевич, ФХММ, 5, 191 /1969/
54. Н.А.Галактионова, Водород в металлах, Металлургиздат, М., /1959/
55. А.И.Красников, Известия ОИИ АН СССР, 1, 1946
56. И.С.Слабковский, А.К.Литвин, В.А.Тетерский, ФХММ, 5, 735 /1969/
57. C.A.Coulsn, Wiązania chemiczne, PWN, Warszawa, 1963
58. И.И.Василенко, Г.В.Карпенко, С.И.Микитишин, Н.Н.Ткаченко, ФХММ, № 5, 624 /1965/
59. M.E.Hermant, Internal friction in cold deformed bcc metals containing interst.Hydrogen in α -Fe, Ph.D.Theses, Amsterdam (1966)
60. А.И. Губанов, ФТТ, 6, 1023 /1964/
61. R.A. Oriani, Hydrogen in metals, Symp. Stress Corrosion, Ohio, Sept., (1967)
62. C.M.Sturges, A.P.Miodownik, Acta Met., 17, N 9 (1969)
63. A.E.Lord, Acta Met., 15, 1241 (1967)
64. P.Bastien, Arch.Hutnictwa, 4, 93 (1959)
65. J.Plusquellec, P.Azou, P.Bastien, C.R.Acad.Sci.Paris, 244, 1195, (1957)
66. R.A.Oriani, Acta Met., 18, 147 (1970)
67. H.G.Rogers, Acta Met., 4, 114 (1956)
68. W.R.Heller, Acta Met., 9, 600 (1961)
69. L.Weiner, M.Gensamer, Acta Met., 5, 692 (1957)
70. J.Hewitt, Interservice Metallurgical Research Council Ferrous Metals Committee.
71. R.Gibala, Trans AIME, 239, 1574 (1967)
72. M.Lasocka, W.Raczyński, Bul.Academ.Pol., Sci., Chim., v.XV, No1, 1967
73. W.Geller, Tak-No-Sun, Arch.Eisenhutwes., 21, 423 (1950)
74. П.В.Гельд, ФХММ, № 3, 255 /1965/
75. Jei.J.Choi, Metall.Trans., 1, 911 (1970)
76. W.Raczyński, Praca doktorska, PW, 1964
77. C.F.Barth, E.A.Steigerwald, Metall Trans., 1, 3451, (1970)
78. W.Schwartz, H.Zitter, Arch.Eisenhutwes., 36, 343 (1965)

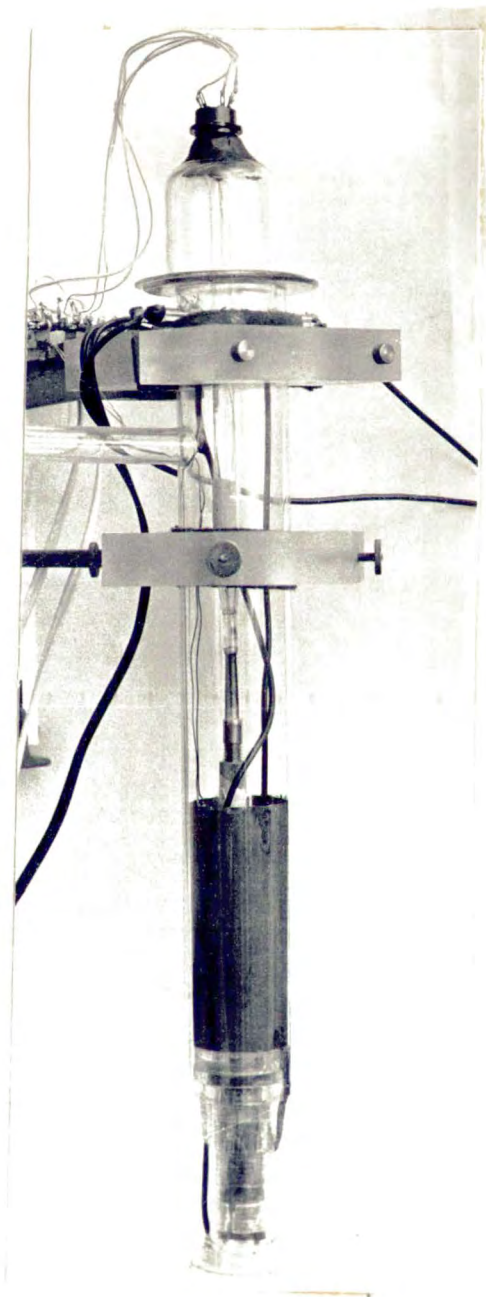
79. J.T.Brown, W.M.Baldwin, J.Metals, 6, ser.2, 298 (1954)
80. H.G.Vaughan, M.E.deMorton, Acta Met., 4, 224 (1956)
81. A.M.Adair, R.E.Hook, Acta Met., 10, 741 (1962)
82. K.Farrel, Iron and Steel Inst.J., 203, 71 (1965)
83. R.E.Maringer, E.B.Swetnam, L.L.Marsh, G.K.Manning, National Advisory Com.f.Aeronautics, rep.NoTN4328, sept 1958, 62
84. Ke Ting-sui, Yung Pao-tsui, Scientia Sinica, 3, 261 (1954)
85. G.Mima, M.Mizuta, Tetsu-to Hagane, dai-43-nen, dai-2-go, 132, 36 (鉄と鋼, 第四三年, 第二号, 百三十二, 三十六)
86. L.Chang, M.Gensamer, Acta Met, 1, 483 (1953)
87. К.Попов, Г.Григорьева, ФХММ, 6, № 6 /1970/
88. J.O.M.Bockris, W.Beck, M.A.Genshaw, P.K.Subramanyan, P.SWilliams Acta Met., 19, 1209 (1971)
89. Л.С.Мороз, В.В.Чечулин, Водородная хрупкость металлов, **Металлургия, Москва, 1967**
90. К.Попов, Е.Нёчай, ФХММ, 3, 631 /1967/
91. К.Попов, В.Ягунова, ФММ, 19, №2 /1965/
92. A.Lawey, W.Liebman, R.Maddin, Acta Met., 9, 841 (1961)
93. J.Pielaszek, J.Zmija, Phys.stat.sch., 4, K123 (1971)
94. М.А.Криштал, ФХММ, 1969, №6, 643
95. S.Prussin, J.Appl.Phys., 32, 1876 (1961)
96. В.М.Чернов, В.Л.Индембом, Сб, Внутреннее трение в металлических материалах, Наука, Москва, 1970, 26
97. Л.АлПлавич, Н.П.Дук, М.Л.Вершттейн, ФХММ 1970, №6, 49
98. A.Taylor, X-ray metallography, J.Wiley and S.Inc.London, 1962
99. Г.Эшбах, **Практические сведения по вакуумной технике, пер. Энергия, Москва, 1966**
100. R.Barrer, Diffusion in and through solids, Cambridge, 1951
101. R.Kurowski, M.Niezdodziński, Wytrzymałość materiałów, PWN, Warszawa, 1955
102. M.Huber, Stereomechanika techniczna, PZWSz, Warszawa, 1951
103. Т.Гевондян, Л.Киселёв, **Приборы для измерения и регистрации колебаний, Машиндат, Москва, 1962**

- I04. Ф.Диментберг, К.Шаталов, А.Гусаров, Колебания машин, Машиностроение, Москва, 1964
- I05. М.Хвингия, Вибрация пружин, Машиностроение, Москва, 1969
- I06. Ю.Иерш, Виброметрия, Машиностроение, Москва, 1968
- I07. С.М.Велоглазов, ФХММ, 1965, № 3
- I08. W.Beck, B.Jankowski, Metall.Progr., 84, 92 (1963)
- I09. П.Аверченко, Л.Михайлов, ФХММ, 3, 663 /1967/
- I10. В.Рачиньски, М.Смяловски, Защита металлов, 5, 482 /1969/
- I11. P.Chang, W.Bennett, J.Iron and Steel Inst.J. 170, 205 (1952)
- I12. Э.Гудгемон, Специальные стали, 1, пер. с нем. Металлургиядат, Москва, 1959
- I13. В.С.Месьякин, Основы легирования стали, Металлургия, Москва, 1964
- I14. Ke Ting-sui, J.Appl.Phys., 20, 274 (1949)
- I15. А.Куслицкий, И.Кургале, С.Зелотников, В.Старчек, ФХММ, 1970, № 5, 98
- I16. Металловедение и термическая обработка, Справочник, Металлургиядат, Москва, 1956
- I17. Stal, Wyściagi z PN, Wyd.Normalizac., Watszawa, 1964
- I18. Э.Каминский, Ю.Мейш, И.Аптекарь, ФММ, 31, 1024 /1971/
- I19. M.G.H.Wells, J.F.Butler, Trans.ASM, 59, 427 (1966)
- I20. Н.Г.Шульга и др. МИТОМ, 1970, №2, 51
- I21. И.Богачёв, Н.Папина, МИТОМ, 1971, №5, 59
- I22. Е.З.Винтайкин, В.Ю.Коленцов, ФММ, 26, 282 /1968/
- I23. B.Brown, R.A.Ekqvall, Acta Met., 10, 1101 (1962)
- I24. Д.Шашков, ФММ, 26, III /1968/
- I25. Х.Вейн и др. пер. Проблемы современной металлургии, №6, II: Изд.Иностранлит., Москва, 1958
- I26. А.В.Белоцкий и др. ФММ, 26, 942, /1968/
- I27. М.Д.Дворцин, В.Д.Яхмина, ФММ, 26, 648 /1968/
- I28. М.Я.Фукс, Э.В.Аренсон, ИТФ, 24, 1448 /1954/
- I29. Г.Ф.Кеселавов, О.Н.Сидунова, Москва, ВИНТИ, 1957, М-57-178/12
- I30. B.W.Christ, Metal.Trans., 1, 832 (1970)
- I31. A.B.Newman, Trans.Am.IN.Chem.Eng. 27, 203 (1931)

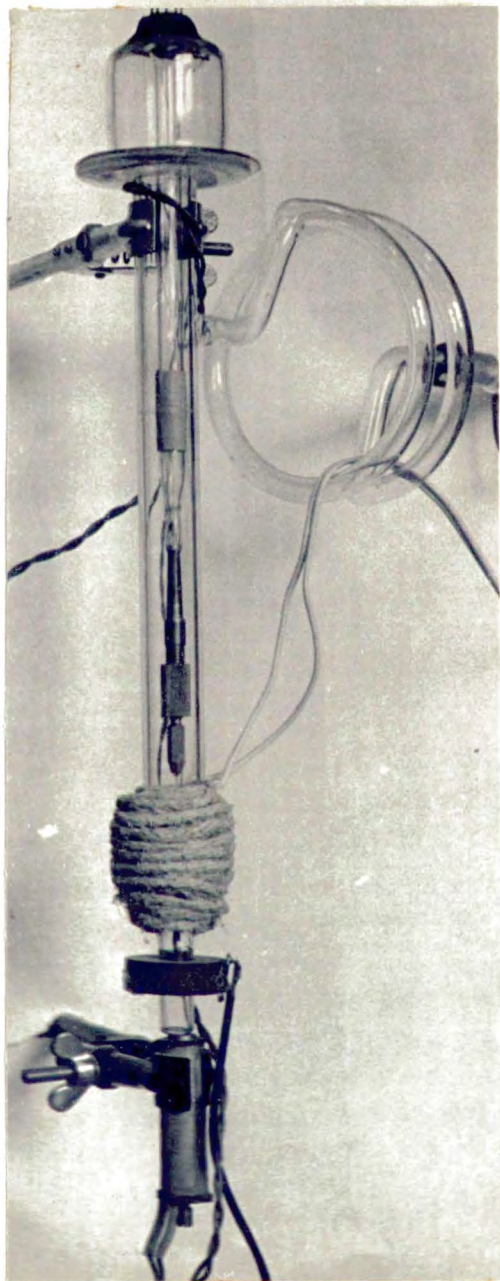
132. J.Cranch, The mathematics of diffusion, Oxford, 1956
133. **А.Коттрелл Сб. Атомный механизм разрушения, пер. Металлургиздат, Москва, 1963, 30**
134. H.G.Rogers, Fracture of engineering materials, ASfM, Ohio, 1959
135. F.A.McClintock, A.S.Argon, Mechanical behavior of materials, Addison-Wesley Publish.Co, USA, Massachusetts, 1966
136. A.S.Tetelman, C.N.J.Wagner, W.R.Robertson, Acta Met., 9, 205 (1961)
137. H.L.Armstrong, Trans AIME, 212, 450 (1958), Tech.Not.
138. **Н.Луэт, Х.Вейн, Сб. Атомный механизм разрушения, пер. Металлургиздат, Москва, 1963, 185**
139. W.J.McG.Tegart, Elektrolityczne i chemiczne polerowanie metali, WNT, Warszawa, 1961
140. J.McGrath, R.Rawlings, Acta Met., 14, 1 (1966)
141. H.J.Queisser, J.Appl.Phys., 32, 1776 (1961)



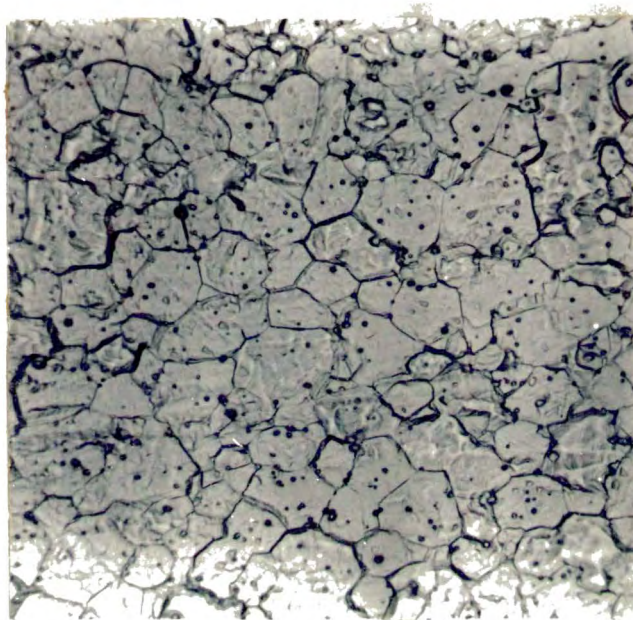
Fot. 1. Układ pomiarowo-rejestrujący urządzenia do pomiaru tarcia wewnętrznego wraz z komorą do niskotemperaturowych pomiarów.



Fot. 2. Komora do badań tarcia wewnętrznego
w niskich temperaturach.



Fot. 3. Komora do badań tarcia wewnętrznego
w podwyższonych temperaturach.



Fot. 4. mikrostruktura badanej stali.

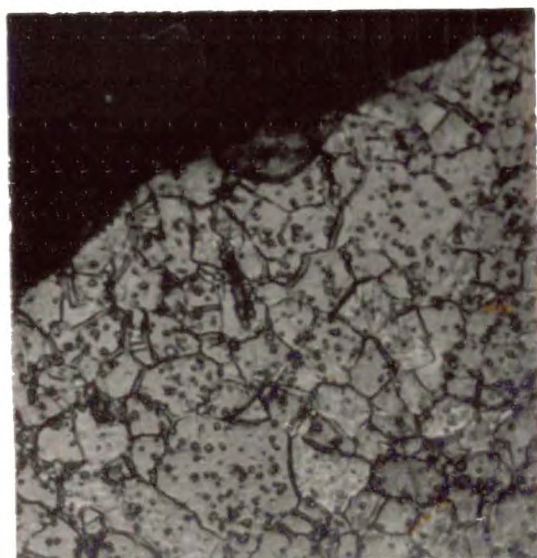
Powiększenie x 1000.

Trawienie: /139/

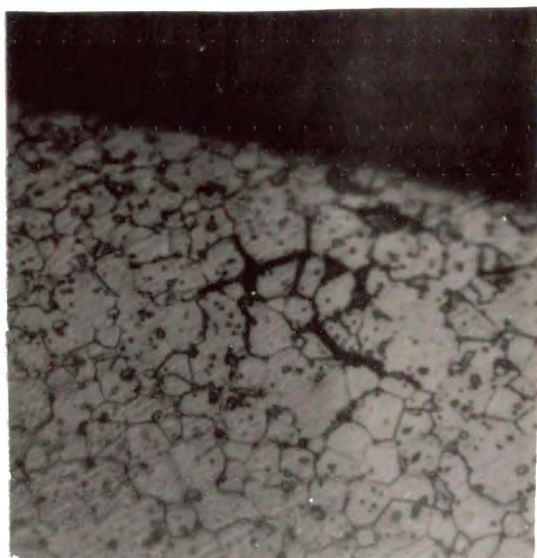
HNO_3 - 2 cz

HF - 1 cz

H_2O - 4 cz, 25°C, 30"



a



b

Fot. 5. Mikrostruktura stali H18.

a - próbka nienawodorowana,

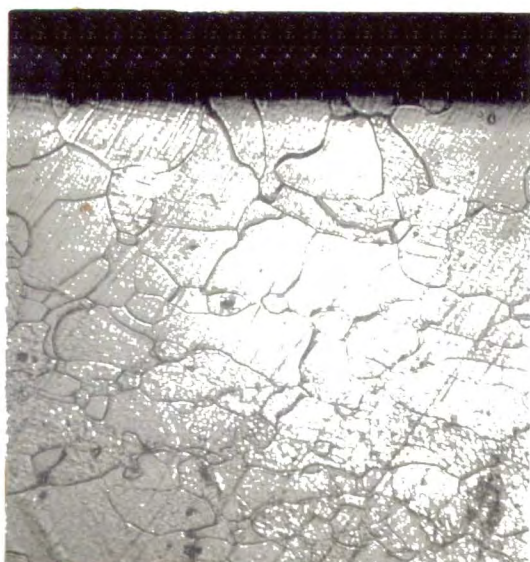
b - po nawodorowaniu w warunkach: 1N H_2SO_4 +
+ 2 mg As_2O_3 na 100 ml roztworu,
gęstość prądu $i=3,8 \text{ mA/cm}^2$, 1 godz.

Trawienie /139/: 1cz HF, 2cz HNO_3 , 4cz H_2O .

Powiększenie x 400, przy reprodukcji x 1,5.



a



b

Fot. 6. Mikrostruktura żelaza-armco.

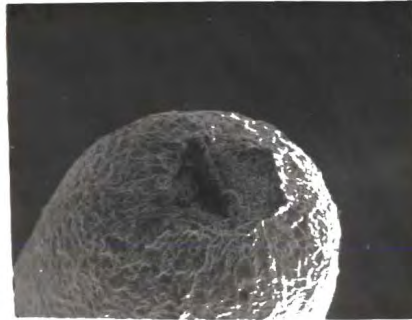
a - próbka nienawodorowana,

b - po nawodorowaniu w warunkach: 1N H_2SO_4 +
+ 2 mg As_2O_3 na 100 ml roztworu,
gęstość prądu $i=350 \text{ mA/cm}^2$, 4 godz.

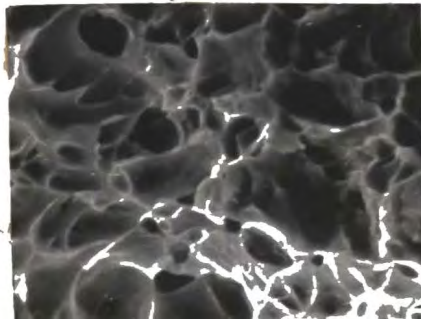
Trawienie 10 % HNO_3 .

Powiększenie x 450, przy reprodukcji x 1,5.

hartowanie

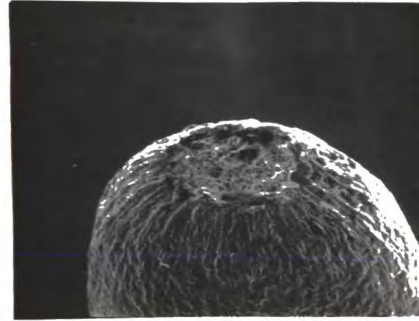


a x 200

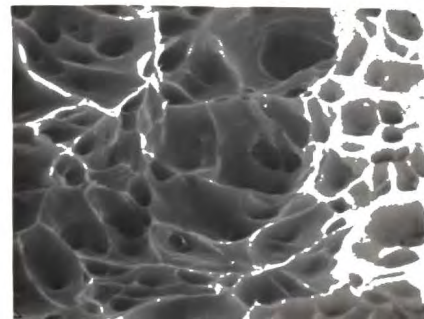


b x 6000

obróbka cieplna 1
nienawodorowana

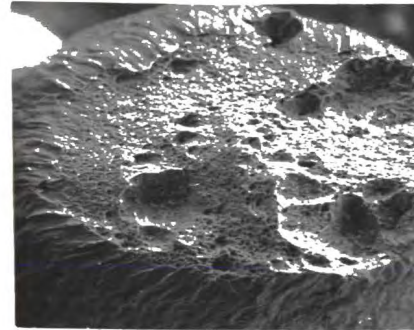


c x 200

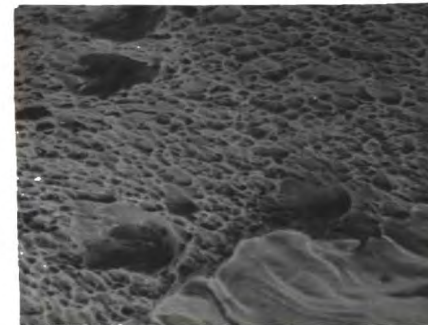


d x 6000

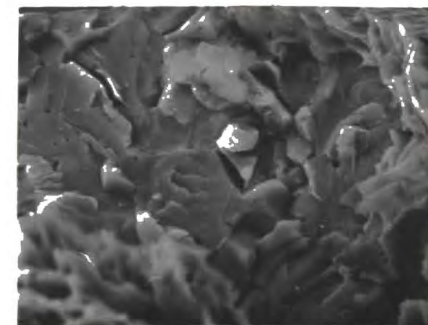
obróbka cieplna 1
zawartość wodoru
 $8 \text{ cm}^3 \text{ H}_2 / 100 \text{ g FeCr}$



e x 300

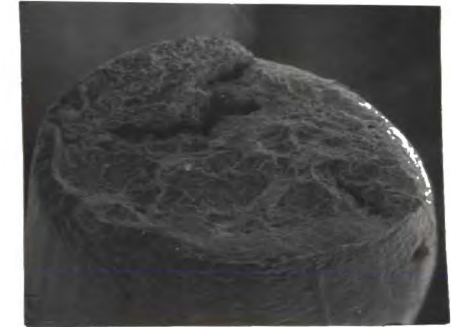


f x 1000

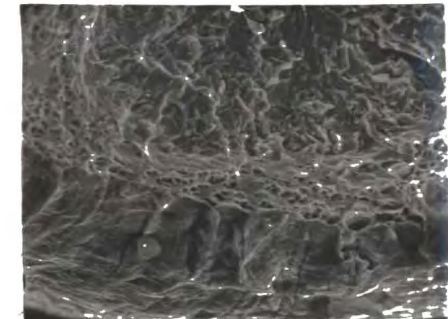


g x 3000

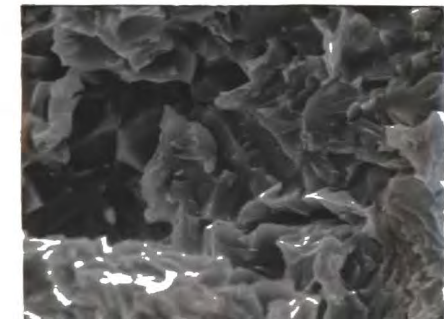
obróbka cieplna 1
zawartość wodoru
 $18 \text{ cm}^3 \text{ H}_2 / 100 \text{ g FeCr}$



h x 200

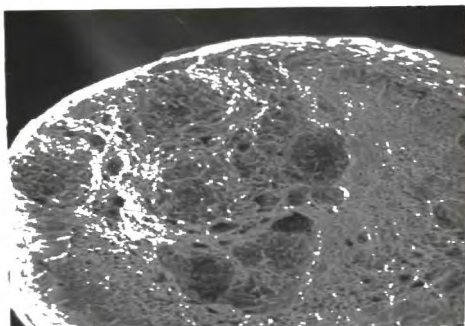


j x 1000

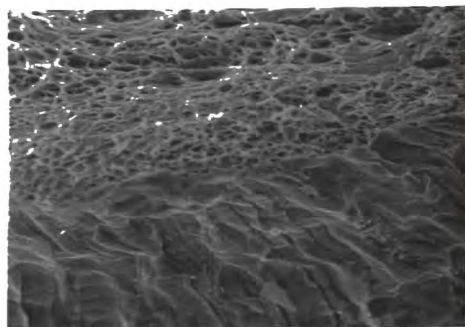


k x 3000

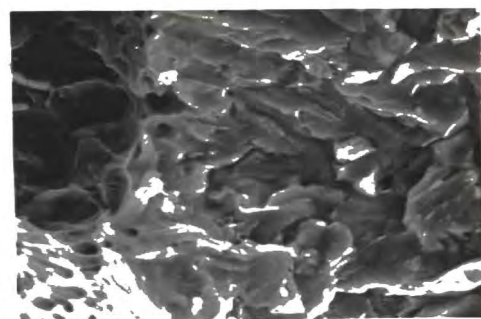
obróbka cieplna 2
zawartość wodoru
8 cm³H₂/100gFeCr



l x 300

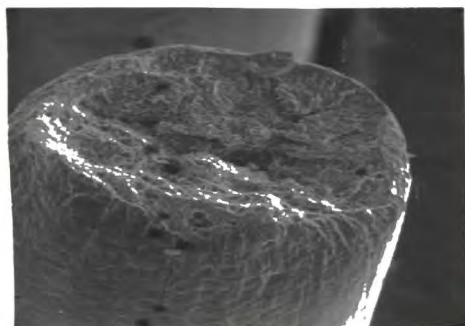


m x 1000

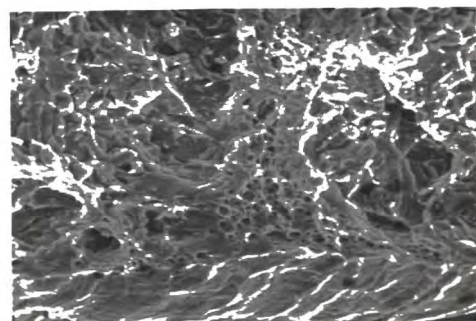


n x 3000

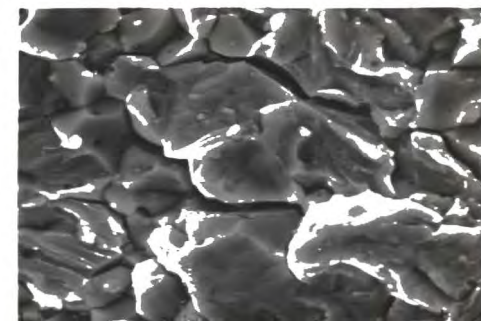
obróbka cieplna 2
zawartość wodoru
24 cm³H₂/100gFeCr



o x 200

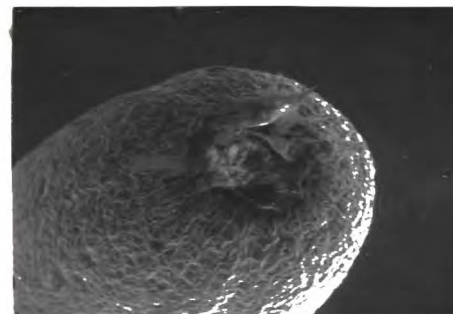


p x 1000

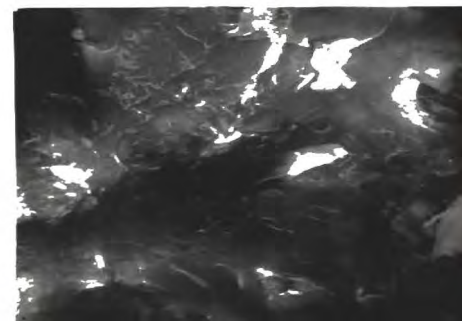


r x 3000

obróbka cieplna 2
nienawodorowana



s x 200



t x 3000

Fot.7. Złomy próbek
poddanych różnej obróbce
cieplnej i nawodorowaniu.
Zdjęcia wykonano na mi-
kroskopie sčaningowym
po próbie rozciągania.



Biblioteka Instytutu Chemii Fizycznej PAN

F-B.90/72



80000000078616