

УДК 539.561, 539.563, 539.421

**Н.Н. Сергеев**, д-р техн. наук, профессор, ФГОУ ВО «Тульский государственный педагогический университет им. Л.Н. Толстого» (Тула, Россия) (e-mail: technology@tspu.tula.ru)

**А.Н. Сергеев**, д-р пед. наук, профессор, ФГОУ ВО «Тульский государственный педагогический университет им. Л.Н. Толстого» (Тула, Россия) (e-mail: ansergueev@mail.ru)

**С.Н. Кутепов**, канд. пед. наук, ФГОУ ВО «Тульский государственный педагогический университет им. Л.Н. Толстого» (Тула, Россия) (e-mail: kutepov.sergei@mail.ru)

**А.Е. Гвоздев**, д-р техн. наук, профессор, ФГОУ ВО «Тульский государственный педагогический университет им. Л.Н. Толстого» (Тула, Россия) (e-mail: gwozdew.alexandr2013@yandex.ru)

**Е.В. Агеев**, д-р техн. наук, доцент, ФГБОУ ВО «Юго-Западный государственный университет» (Курск, Россия) (e-mail: ageev\_ev@mail.ru)

### **АНАЛИЗ ТЕОРЕТИЧЕСКИХ ПРЕДСТАВЛЕНИЙ О МЕХАНИЗМАХ ВОДОРОДНОГО РАСТРЕСКИВАНИЯ МЕТАЛЛОВ И СПЛАВОВ**

*В настоящее время прослеживается тенденция к увеличению спроса на использование высокопрочных металлических материалов при возведении ответственных конструкций и объектов, эксплуатируемых в условиях различных температурно-силовых воздействий, которая определяется их технологической необходимостью и экономической целесообразностью. Однако с повышением прочностных характеристик свойства пластичности резко снижаются и металл становится неспособным более претерпевать большие пластические деформации. В этом случае реализуется процесс хрупкого разрушения твердого тела, зачастую носящий стохастический характер и приводящий к огромным финансовым и человеческим потерям.*

*В опубликованной литературе содержится относительно мало сведений по проблеме замедленного разрушения как такового, однако многие исследования указанного явления показали, что ведущую роль в данном процессе играет водород, взаимодействующий с различного рода микродефектами кристаллической решетки.*

*Для того, чтобы понять, почему облегчение движения дислокаций от вершины трещины приводит к охрупчиванию, необходимо рассмотреть вопрос о том, как происходит рост трещины в инертных средах для пластичных материалов.*

*Общность протекания различных механизмов водородного растрескивания позволяет заключить, что создание единой теории должно базироваться на объединении концепций водородной повреждаемости с учетом синергизма металл-водородных систем, то есть смены механизма охрупчивания в процессе самоорганизации структуры материала на различных структурно-масштабных уровнях. При этом весьма важным вопросом остается исследование отклика тонкой структуры материала (структурной релаксации) на воздействие водородсодержащих сред при различных температурно-скоростных условиях деформирования. Такое исследование целесообразно проводить с использованием электронно-микроскопических приборов, а также методов акустической эмиссии и внутреннего трения. Это позволит рассмотреть автоволновой характер пластической деформации металла, а также выявить наиболее характерные устойчивые диссипативные структуры, возникающие в процессе самоорганизации материала при совместном воздействии растягивающих напряжений и агрессивных сред.*

**Ключевые слова:** водородное растрескивание, вершина трещины, пластическая деформация.

**DOI:** 10.21869/2223-1560-2017-21-3-6-33

**Ссылка для цитирования:** Анализ теоретических представлений о механизмах водородного растрескивания металлов и сплавов / Н.Н. Сергеев, А.Н. Сергеев, С.Н. Кутепов, А.Е. Гвоздев, Е.В. Агеев // Известия Юго-Западного государственного университета. 2017. Т. 21, № 3(72). С. 6-33.

\*\*\*

В настоящее время прослеживается тенденция к увеличению спроса на ис-

пользование высокопрочных металлических материалов при возведении ответ-

ственных конструкций и объектов, эксплуатируемых в условиях различных температурно-силовых воздействий, которая определяется их технологической необходимостью и экономической целесообразностью. Однако с повышением прочностных характеристик свойства пластичности резко снижаются и металл становится неспособным более претерпевать большие пластические деформации. В этом случае реализуется процесс хрупкого разрушения твердого тела, зачастую носящий стохастический характер и приводящий к огромным финансовым и человеческим потерям.

Наиболее часто процесс хрупкого разрушения металлов, особенно высокопрочных сталей, осуществляется по механизму замедленного разрушения, при напряжениях значительно меньших предела текучести под действием постоянной статической нагрузки спустя некоторое время после нагружения в отсутствии или при наличии агрессивных сред, вызывающих водородное охрупчивание и коррозионное растрескивание [1-3].

В опубликованной литературе содержится относительно мало сведений по проблеме замедленного разрушения как такового, однако многие исследования указанного явления показали, что ведущую роль в данном процессе играет водород, взаимодействующий с различного рода микродефектами кристаллической решетки [4-6], который вследствие своего наименьшего размера легко проникает в структуру металла и молизуясь заполняет микропустоты, что приводит к резкому изменению пластических свойств практически всех металлов и сплавов, особенно высокопрочных сталей. Процесс снижения пластических свойств металла из-

за воздействия водорода носит название «водородного охрупчивания».

В последние десятилетия широкий спектр металлов и сплавов был исследован с точки зрения их склонности к водородному охрупчиванию. Однако вплоть до настоящего времени не удалось создать единый механизм взаимодействия водорода с металлическими материалами, который позволил бы объяснить всю совокупность явлений, проявлению которых водород может способствовать в дефектной металлической матрице. В первую очередь это связано с тем, что каждая из предлагаемых теорий объясняет результаты, которые были получены в конкретных условиях испытаний. Также при описании доминирующего механизма водородного охрупчивания следует учитывать такие факторы, как: растворимость водорода в металле, коэффициент диффузии, вид транспортировки водорода, взаимодействие водорода с дефектами кристаллического строения и рекомбинацию водорода.

Существуют три основные формы повреждения из-за присутствия водорода в металлах и сплавах. Первая форма обобщает повреждения во внутренних порах, трещинах, вздутых и других дефектах, возникающих при захвате пузырьков газообразного водорода в процессе затвердевания расплава или диффузии водорода через металлическую решетку, для того чтобы инициировать появление дефектов. Вторая форма повреждения вызывается водородом, образующим гидриды в определенных положениях решетки и, следовательно, ухудшающим механические свойства. Третья форма повреждения включает остальную часть разрушений, связанных с присутствием водорода в объеме материала в

условиях длительно действующих статических нагрузок, которое описывается Бешамом [7] как «растрескивание при помощи водорода».

Для объяснения феномена водородного растрескивания (ВР) металлов и сплавов были предложены следующие основные механизмы и теории: теории внутреннего давления, адсорбции, хрупкого разрушения вершины трещины; механизмы образования хрупкого гидроксида; индуцированной водородом атомной декогезии решетки (*mechanism hydrogen-enhanced decohesion embrittlement* – HEDE-механизм), водородного усиления локализованной пластичности (*mechanism hydrogen-enhanced localized plasticity* – HELP-механизм), эмиссии дислокация при адсорбции водорода (*adsorption-induced dislocation emission* – AIDE-механизм).

По мнению Хирша [8] деградация физико-механических свойств сталей в присутствии водорода представляет собой сложный процесс, который включает в себя многие из существующих механизмов охрупчивания. Вместе с тем до того, как водород охрупчивает металл или сплав он должен претерпеть транспортировку к поверхности металла, адсорбироваться, абсорбироваться и диффундировать в объем металла, где он затем способствует зарождению и распространению трещин. Указанные процессы являются серийными процессами – кроме параллельных внутренних процессов переноса, которые могут иметь активационный барьер и в принципе могли бы контролировать скорость растрескивания. Несмотря на то, что рассматриваемые процессы способствуют водородной деградации, они не являются самостоятельными механизмами, а скорее частью общего механизма.

Одна из первых попыток объяснить процесс ВР была предпринята Цаппе и Симсом [9], которые предположили, что атомы водорода, диффундировавшие в объем металла, обладают более низким химическим потенциалом взаимодействия с водородными ловушками, результатом которого является образование молекулярного водорода ( $H_2$ ).

По мере достижения критической концентрации водорода в дефектной структуре металла давление, оказываемое водородом, продолжает увеличиваться и достигает порядка нескольких тысяч МПа, что приводит к увеличению числа микронесплошностей и их последующей коалесценции (рис. 1). Поскольку это давление превышает предел текучести материала, считается, что развитие трещины может происходить даже при отсутствии внешнего приложенного напряжения. Эта теория впоследствии получила название теории «молекулярного давления».

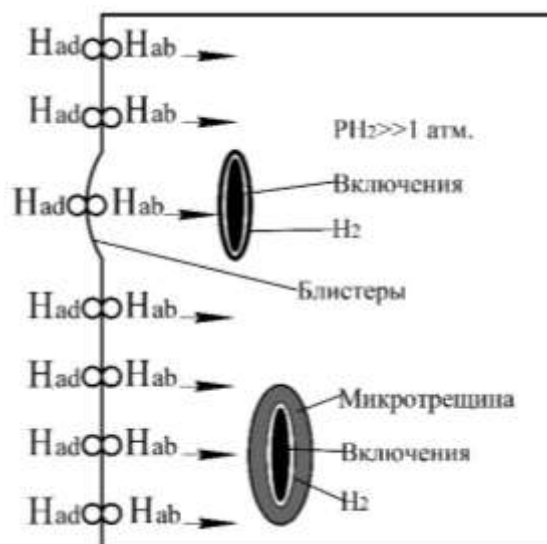


Рис. 1. Схематическое изображение механизма ВР на основе теории внутреннего давления:  
 $P_{H_2}$  – давление молекулярного водорода;  
 $H_{ad}$  – адсорбированный атом водорода;  
 $H_{ab}$  – абсорбированные атомы водорода [10]

Привлекательность рассматриваемой теории в том, что она может объяснить многие (хотя и не все) из наблюдаемых явлений, связанных с присутствием водорода в стали. Например, появление блистеров на поверхности сильно наводороженных образцов кажется легко объяснимым на основе создания водородом высокого внутреннего давления, разрушающего поверхностные слои металла. Теория давления была уточнена Казински [11, 12], который ввел некоторое обобщение, предположив, что предварительная диффузия водорода к существующим пустотам или трещинам необходима для поддержания внутреннего напряжения в распространяющейся трещине, которое позволило бы объяснить временную и температурную зависимости процесса ВР.

Тем не менее, дальнейшее исследование процесса ВР показало, что возможность применения теории «молекулярного давления» водорода является весьма ограниченной в приложении к низкотемпературному ВР, так как концентрация водорода, необходимая для создания высокого внутреннего давления, в несколько раз превышает реальную концентрацию водорода в металле [8, 13-15].

Теория молекулярного давления получила дальнейшее развитие в работах [16-22], в которых обсуждалось замедленное разрушение материалов при статической нагрузке из-за поглощения газа на поверхности трещин. Согласно адсорбционной теории ВР [16-18] водород, адсорбированный на поверхности трещины, приводит к уменьшению удельной поверхностной энергии в уравнениях Гриффитса и Стро-Петча, что приводит к уменьшению разрушающего напряжения, необходимого для ее распространения (рис.2). Таким образом водород раство-

ренный в металле взаимодействует с деформированной связью в вершине трещины и уменьшает прочность связи [23].

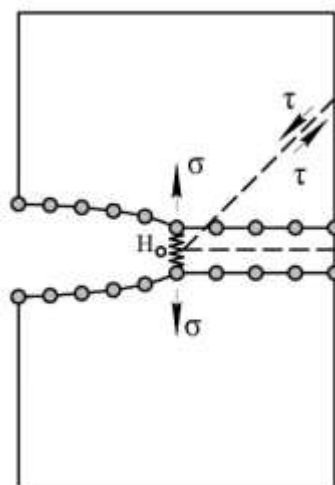


Рис. 2. Схематическое изображение механизма ВР на основе теории адсорбции [44]

Теоретическое обоснование адсорбционной теории можно получить из критерия Гриффитса для распространения трещин. Критерий Гриффитса, связанный поверхностной энергией с теоретическим разрушающим напряжением, приводит к хрупкому разрушению и вводится в уравнении

$$\sigma_F = \sqrt{\frac{2\gamma E}{\pi c(1-\nu)}}, \quad (1)$$

где  $\sigma_F$  – теоретическое напряжение;  $E$  – модуль Юнга;  $\gamma$  – свободная поверхностная энергия;  $c$  – половина длины трещины;  $\nu$  – коэффициент Пуассона.

По мнению Улига [17] адсорбция происходит на дислокациях или других подвижных дефектах в непосредственной близости от вершины трещины вместо напряженных связей в вершине упругих трещин. Также предполагается, что существует точно определенный потенциал, ниже которого адсорбция повреждает ионы, и, следовательно, образование трещин не возникает.

Тем не менее, эта модель не учитывает влияние энергии для пластической деформации, включенной в эффективную поверхностную энергию. Энергия пластической деформации почти полностью контролируется эффективной поверхностной энергией разрушения, при этом изменения поверхностной энергии, вызванные поглощением водорода, практически незначительны [24].

В качестве аргументов против адсорбционной теории Хирш [8] приводит следующие доводы: 1) теория в значительной степени недооценивает работу разрушения; 2) не может объяснить прерывистость растрескивания, наблюдаемого методом акустической эмиссии; 3) не может объяснить склонности к обратимости замедленного разрушения при снятии нагрузки; 4) не может объяснить, почему кислород не способствует растрескиванию и снимает эффекты водородной деградации.

Еще одним недостатком рассматриваемой модели является объяснение того, каким образом водород способствует образованию новой поверхности, на которую он может впоследствии адсорбироваться, так как по мнению Бешама [7] для дальнейшего растрескивания необходима дальнейшая диффузия водорода в процессе пластической деформации, а также захват водорода ловушками, для выхода вершины трещины на поверхность. Для предложенной модели, траектория разрушения и микроструктура имеют большее значение, в то время как сама модель основана на энергетических соображениях, без учета каких-либо эффектов пластичности.

Несмотря на указанные недостатки, рассматриваемая теория может быть использована при водородном растрескива-

нии высокопрочных нержавеющих сталей, из-за их низкой пластичности [25].

В 1969 году Вестлэйк [26] предложил обобщенную модель ВР, основанную на предположении о том, что процесс ВР любого металла может быть объяснен на основе локализованного образования интерметаллической гидридной фазы, чьи механические свойства отличаются от свойств матрицы за счет обогащения водородом. Гидрид металла формируется впереди вершины трещины, в области высоких трехосных напряжений, при этом распространение трещин может происходить из-за растрескивания хрупкой гидридной фазы.

Среди систем, которые явно склонны к образованию хрупких гидридов, являются переходные металлы IV и V группы (например, Ti, Zr, Nb, V и Ta) и их сплавы [27-29], которые обладают сильным термодинамическим потенциалом для образования гидридов [30]. В случае сплавов Zr, непосредственные наблюдения гидридов в передней части вершины трещины были сделаны Канном и Секстоном в 1980 году с помощью просвечивающей электронной микроскопии [31].

По мнению Бирнбаума [27-29], механизм гидридного охрупчивания, представленный на рисунке 3, осуществляется следующим образом: химический потенциал локально растворенного водорода в вершине трещины с экстремальным распределением напряжений и деформаций может быть уменьшен путем приложения растягивающего напряжения, которое приводит к транспортировке водорода в вершину трещины. Локальная концентрация водорода перед вершиной трещины увеличивается до тех пор, пока она не достигнет значения, указанного в уравнении:

$$[C_H]_{\text{prs}} = [C_H]_{\text{abs}} \exp \frac{\sigma_{\text{ii}} \bar{V}_H}{RT}, \quad (2)$$

где  $[C_H]_{\text{abs}}$  – концентрация водорода в отсутствие напряжения;  $R$  – универсальная

газовая постоянная;  $\sigma_{\text{ii}}$  – сферическое напряжение,  $\bar{V}_H$  – парциальный молярный объем водорода в растворе.

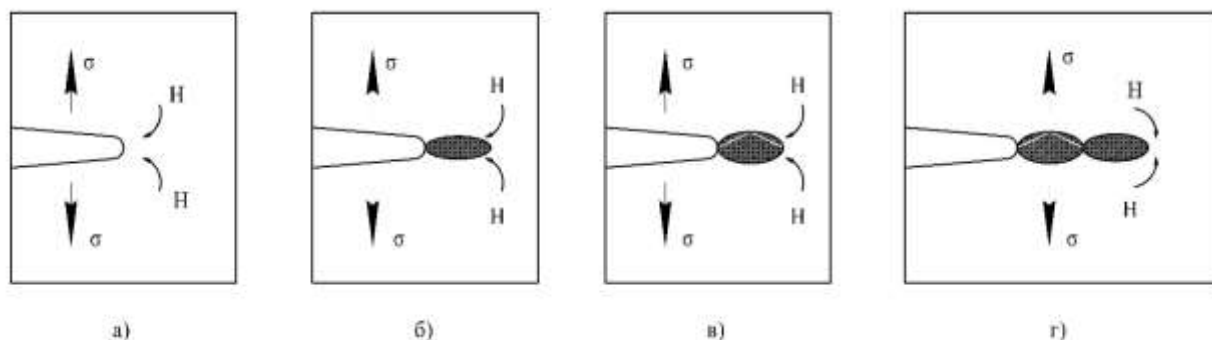


Рис. 3. Схематическое изображение механизма образования хрупкого гидрида:  
а – диффузия водорода в области высокого гидростатического напряжения перед трещиной;  
б – зарождение и рост гидридной фазы; в – расщепление гидрида, когда он достигает критического размера; г – повторение процесса распространения трещины; Н – атомарный водород [29]

Напряжение также уменьшает свободную энергию образования гидрида ( $\Delta G_{\alpha-\beta}$ ) в зонах концентрации напряжений, и гидридное осаждение произойдет, если свободная энергия равна нулю ( $\Delta G_{\alpha-\beta} = 0$ ). В общем случае может иметь место охрупчивание сплавов за счет присутствия металлических гидридов в матричной решетке. Кинетика этого процесса контролируется транспортировкой водорода в поле гидростатических напряжений.

Охрупчивание материала под влиянием присутствия металлических гидридов в матричной решетке может происходить либо из-за увеличения локального объема в решетке матрицы за счет образования гидридов, либо из-за того, что пластичность материала уменьшается за счет присутствия металлических гидридов [32].

Теория образования гидридов является приемлемой для большинства материалов, которые имеют тенденцию образовывать гидриды металлов в присутствии водорода. Тем не менее, для металлов, устойчивых к образованию гидри-

дов, Барановский [33] обнаружил, что ни один гидрид не стабилен вплоть до давления водорода, равного 2 ГПа, и, следовательно, эта модель невозможно применять для ВР чугуна и стали.

Тем не менее, расчеты Хирша и Карнахана [34] указывают на то, что необходим достаточно высокий уровень насыщения водородом железа, чтобы произвести ситуацию, эквивалентную образованию гидридов с механической точки зрения. При более низких абсолютных температурах насыщение выше, так как оно получено из распределения Больцмана и Ферми-Дирака, которые рассматривают соотношение между атомной долей растворенного вещества в равновесном состоянии, как в дефектной области, так и в области, удаленной от дефекта, а также при температуре, отличающейся от абсолютной. Причины невозможности обнаружения гидридов после механического разрушения в железе и стали могут лежать в последующем разложении гидрида, когда происходит раскрытие трещины и его поле напряжений удаляется.

Классический механизм влияния водорода на когезионную прочность решетки железа (HEDE-механизм) впервые был предложен Трояно с соавторами [35-37] и получил дальнейшее развитие в работах Ориани [38, 39] и ряда других авторов [40, 41].

По мнению Трояно [35-37], растворенный в сталях водород концентрируется в областях с высоким значением трехосных растягивающих напряжений, образуя более концентрированные растворы водорода в железе, в отличие от тех, которые будут образовываться без приложения нагрузки, и, тем самым, ослабляет силу сцепления между атомами металла, способствуя зарождению микротрещины в пластичной зоне. Когда локальная концентрация водорода достигает критического уровня в сочетании с большим значением трехосных растягивающих напряжений, зарождается хрупкая трещина, которая будет распространяться из-за синергетического эффекта уменьшения когезионной прочности в сочетании с увеличением локального напряжения. Распространение трещины прекращается после выхода трещины из области, обогащенной водородом, где ее развитие тормозится за счет пластической деформации. Когда распространение останавливается, процесс вновь повторяется, в конечном счете приводя к скачкообразному распространению трещины, которое в большинстве случаев характеризуется сколом при исследовании морфологии поверхности разрушения.

В декогезионной теории с атомарной точки зрения растворенный водород в металлах уменьшает когезионную прочность решетки, в связи с заполнением  $d$ -орбит металлов электронами атомов во-

дорода. Заполнение  $d$ -орбит вызывает увеличение межатомного расстояния, что приводит к уменьшению когезионной прочности между атомными плоскостями. Ослабление металлических связей в присутствии водорода в свою очередь приводит к возникновению разрыва атомных плоскостей, вместо скольжения, как показано на рисунке 4.

Развивая идеи Трояно, Ориани [38] модифицировал модель декогезии с точки зрения: 1) величины упругих напряжений, необходимых для создания определенной концентрации водорода; 2) расположения участков хрупкости; 3) способа распространения трещин.

Что касается первого пункта, то данные, полученные Трояно [35], подтверждают, что максимальное напряжение при растяжении впереди трещины примерно в три раза превышает предел текучести металла. Тем не менее, Ориани [43] показал, что напряжение такой степени приводит к повышению трехкратной растворимости водорода,  $3c_0$ , в стали, если  $c_0$  обозначает нормальный уровень растворимости без приложения напряжения, который в железе при комнатной температуре составляет примерно 3 атома  $H$  на  $10^8$  атомов  $Fe$  при давлении газообразного водорода, равном 1 атм. Такое небольшое увеличение концентрации водорода не учитывает наблюдаемое разрушение. Следовательно, большую растворимость растворенного водорода следует считать убедительной моделью декогезии.

Что касается величины локальных напряжений, приводящих к большому накоплению водорода, Ориани предположил, что они могли бы быть столь же большими, как 10 % от модуля Юнга  $E$ .

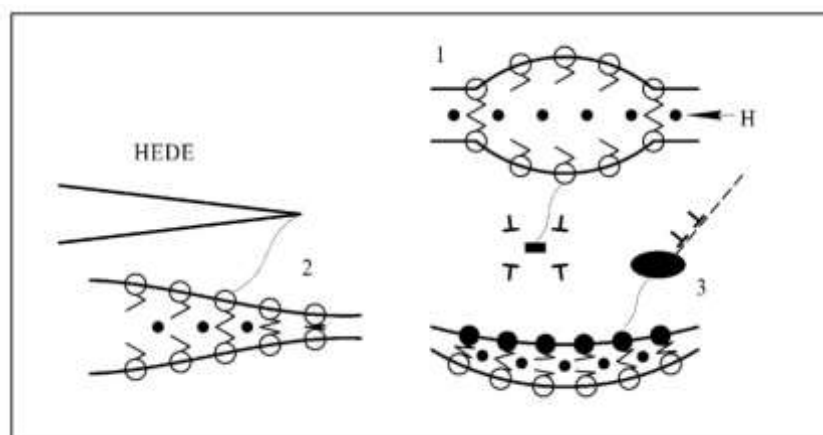


Рис. 4. Механизм водородного усиления атомной декогезии: 1 – растворенный водород; 2 – абсорбированный водород; 3 – водород в частицах матричных интерфейсов; H – атомарный водород [42]

Это основное условие модели Ориани, несомненно, существующее на концах критических трещин в идеально хрупких телах, но сильно оспариваемое Пью [23] для пластичных материалов, где можно было бы ожидать, что напряжения  $E/10$ , будут незамедлительно устранены за счет пластической деформации.

Основным принципом рассматриваемой модели является тот факт, что распространение трещины может произойти, если локальное максимальное растягивающее напряжение  $\sigma_{\max}^L$  в определенном месте перед вершиной трещины, приложенное по нормали к плоскости трещины, равно максимальной когезионной силе сопротивления металла  $nF_m$  на единицу площади в вершине трещины [45]:

$$\sigma_{\max}^L = nF_m [C_H], \quad (3)$$

где  $n$  – число атомов металла на единицу плоскости растрескивания, а  $F_m$  – максимальная когезионная сила сопротивления атомов железа.

Ориани считает процесс распространения трещины непрерывным и, как следствие, как и в случае с адсорбционной теорией сталкивается с проблемой объяснения того, как хрупкие трещины

могут распространяться при малых скоростях, не затупляясь в процессе пластической деформации [39, 45], так как непрерывный процесс трещинообразования не согласуется с результатами акустической эмиссии. Тем не менее, модель Ориани отличается от теории адсорбции в том, что предполагаемое охрупчивание происходит на несколько атомных расстояний ниже поверхности, а не на самой поверхности. Следовательно, последняя имеет то преимущество, что поверхностная концентрация водорода по своей сути является большей, так что любое утверждение того, что увеличение упругих напряжений повышает концентрацию водорода, является ненужным. И наконец, по мнению Ориани [38, 45], связь между теорией адсорбции для ВР и теорией декогезии решетки заключается в том, что уменьшение сил связи между атомами железа, вызванное водородом, означает уменьшение поверхностной энергии, и, таким образом, понижение термодинамически установленного критерия роста трещин.

Ориани также предположил, что ВР осуществляется вследствие протекания



различных процессов: декогезии, облегчаемой водородом и пластическим разрывом связей в областях, не подверженных влиянию водорода. По мнению Томсона [46], пластичные зоны вокруг вершины трещины защищают вершину трещины от внешнего поля напряжений, и в то же время позволяют ей хрупко распространяться. Водород, присутствующий в стали, может адекватно снизить поверхностную энергию, с тем, чтобы сдержать притупление острой трещины. Эта идея не соответствует распространенному мнению о том, что разрушение в металлах является пластичным процессом роста ямок, и зарождение трещины происходит в месте максимальных трехосных напряжений впереди хорошо закругленной основной трещины. По мнению Томсона, вышеупомянутый механизм может иметь место, если трещина неустойчива по отношению к резко образующемуся затуплению и зарождению дислокаций в вершине трещины. В противном случае, этот модифицированный механизм хрупкого разрушения, возможный в пластичных материалах, может нести ответственность за процесс ВР высокопрочных сталей.

Теория хрупкого разрушения вершины трещины рассматривается в рамках термодинамической теории, где необратимое хрупкое растрескивание может локально происходить путем термической или атермической активации по решетке, захватывающей препятствие, связанной с периодическим расположением на атомарно острой вершине трещины.

Прямое экспериментальное доказательство существования декогезионного механизма, невозможно получить. Он может быть описан только теоретически. Например, квантово-механические расчеты показывают, что водород ослабляет

прочность межатомных связей за счет уменьшения плотности заряда электронов между атомами, в частности, на границах зерен [47]. Ли и Унгер [41] разработали эту модель, используя численное моделирование, и показали, что распространение трещины и разрушение происходит при реальном напряженном состоянии при рассмотрении вопроса о снижении сил сцепления между атомами железа в присутствии водорода.

Авторами работ [48-50] изложена дислокационно-декогезионная концепция водородного растрескивания деформированных металлов, согласно которой микроразрушение (потеря устойчивости равновесия в дислокационных очагах предразрушения) есть результат локализованного в ядрах сверх (дислокаций) декогезионного действия водорода, которое рассматривается как эффективное механическое проявление факторов разной физической природы (электронной, кластерной или гидридной).

В дислокационно-декогезионной концепции заложена более реалистичная основа по сравнению с классической декогезионной теорией Трояно-Ориани [35, 45] и, кроме того, в ней устраняется весьма убедительное возражение [19] против классического варианта теории, в соответствии с которым декогезия не может быть причиной столь существенного облегчения разрушения, например сталей, которое имеет место при средней по макрообъемам концентрации водорода порядка 10 ppm. Согласно расчетам, приведенным в работах [34, 51], в диапазоне температур, при которых наблюдается водородное охрупчивание, большая часть водорода в металлах концентрируется вблизи дислокационных скоплений, причем в зоне ядра дислокации его атомная

концентрация достигает значений порядка единицы [34, 52-54], что может обеспечить локальный декогезионный эффект, достаточный для активации дислокационных механизмов разрушения.

Взаимодействие водорода с дислокациями постулировали Бастьен и Азу [55] в 1951 году, и оно было поддержано авторами работ [3, 8, 56-59].

Основное предположение для взаимодействия водорода с дислокациями состоит в том, что присутствие водорода вокруг дислокации может изменить подвижность дислокации. Эта подвижность может влиять на поведение трещин в материалах, изменяя степень и характер пластичности. Нельсон [32] заметил, что влияние водорода на подвижность дислокаций представляет либо эффект упрочнения, либо пластифицирующий эффект, зависящий от материала и от состава легирующих элементов.

Что касается упрочняющего эффекта, предполагается, что водород будет взаимодействовать с полем максимальных трехосных напряжений, прилегающим к дислокации, чтобы образовать атмосферу Коттрелла [60], т.е. водородную атмосферу, которая может сильно препятствовать движению дислокации, так что для дальнейшего движения дислокации потребуются приложение значительной нагрузки.

Уменьшение подвижности дислокаций и изменение характера скольжения затрудняет деформацию на вершине трещины, поэтому распространение трещины происходит при низких уровнях внешней нагрузки, приложенной к материалу.

Вклад в такие явления растрескивания обобщил Луатан с соавторами [61], показав, что объединение и транспортировка водорода с дислокациями может

вызвать деградацию свойств металла, поскольку взаимодействие водород-дислокация изменяет процессы пластической деформации путем стабилизации микротрещин и путем изменения скорости упрочнения. Однако такой механизм охрупчивания более применим к пластичным материалам, чем хрупким, поскольку деформация хрупких материалов уже ограничена [32].

В 1972 году Бешам [7] предложил *«новую модель растрескивания при помощи водорода»*, в которой он отметил, что все типы разрушений, существующих в присутствии водорода, могут быть обнаружены и в его отсутствие. Вкратце в присутствии водорода могут произойти следующие нетипичные типы разрушений: коалесценция микропор, квазискол или межзеренное разрушение. На основе фрактографических наблюдений Бешам [7] обнаружил доказательства существования микроскопической пластичности на поверхностях разрушения наводороженных образцов, которая колебалась от относительно больших степеней, когда тип разрушения был представлен коалесценцией микропор, до малых степеней, когда произошло разрушение квазисколом или межзеренное разрушение. В случае распространения трещин вдоль границ исходных аустенитных зерен, Бешам предположил, что они были вызваны сильной локализованной деформацией в вершине трещины и не являются результатом исчерпания ресурса пластичности. Эти наблюдения [7] привели к разработке новой модели, согласно которой предполагается, что водород диффундирует в решетку, только впереди вершины трещины, а также делает возможным облегчение любого процесса деформации металлической матрицы. Предполагается,

что коалесценция микропор, квазискол или межзеренное разрушение происходят в результате этого процесса деформации, в зависимости от химического состава стали, степени термообработки, интенсивности напряжений в вершине трещины, которая определяет концентрацию водорода в зоне максимальных трехосных напряжений. Бешам [7] также предположил, что водород вместо блокировки дислокаций облегчает их движение и позволяет им образовываться или двигаться при пониженных напряжениях. В этом контексте новая модель не учитывает теории хрупкости. Тем не менее, автор [7] считает, что новая модель хорошо согласуется с теорией молекулярного давления при малой интенсивности напряжений, с теорией, что водород концентрируется в объемах материала при трехосном растягивающем напряжении и теории, что водород снижает истинную силу разрушения решетки при длительном ста-

тическом нагружении в виду того, что размножение дислокаций и их движение облегчается.

Идея пластифицирующего эффекта заключается в предположении, что водород может уменьшить прочность материала на разрыв. Из экспериментальных наблюдений Бешама [7] видно, что уменьшение микроскопической пластичности и изменение режимов разрушения, связанное с хрупким разрушением в присутствии водорода. В поддержку этой идеи были упомянуты фратографические наблюдения в высокопрочных сталях. Такая деформация в основном локализуется в зоне, где достигнута критическая концентрация водорода. Разрушение решетки металла произойдет, когда критическая деформация будет достигнута в пределах конкретной локальной зоны перед вершиной трещины, как схематично показано на рисунке 5.

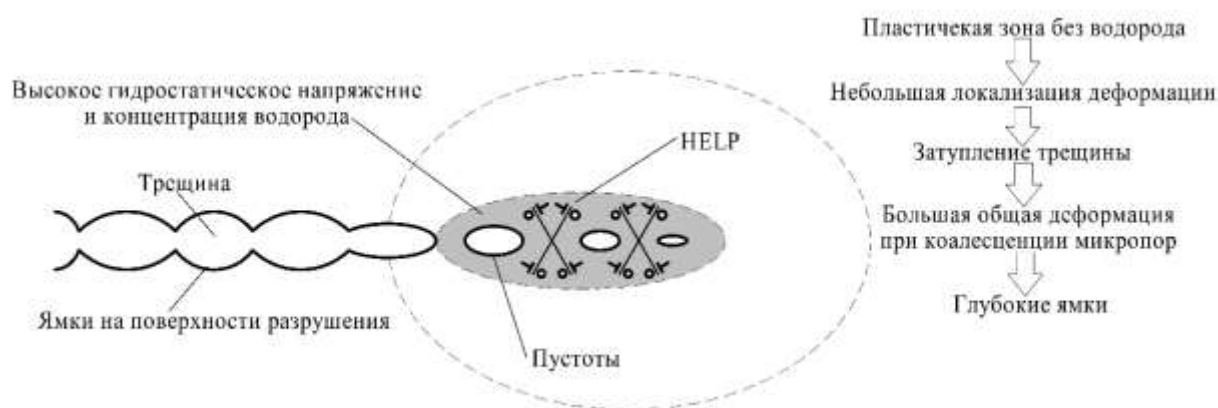


Рис. 5. Схематическое изображение HELP- механизма, связывающего процесс коалесценции микропор с усилением локализованной пластичности в районах высокой концентрации водорода [42]

Софронис и Бирнбаум с соавторами [28, 62, 63] провели наиболее полное исследование этих явлений, разработав механизм водородного усиления локализованной пластичности (HELP-механизм). Основная идея механизма состоит в том, что присутствие водорода в твердом рас-

творе уменьшает барьеры для движения дислокаций и увеличивает их подвижность, создавая тем самым высокие возможности локальной деформации. Процесс разрушения представляет собой высоко локализованный процесс пластического разрушения за счет уменьшения

прочности материала, а не охрупчивания, поскольку локализованная зона смягчается присутствием локального водорода. Согласно предложенному механизму характер распространения трещин, характерный для относительно чистых металлов и их сплавов, может быть различным. Для чистых металлов раскрытие трещины происходит по плоскостям скольжения, а для сплавов трещина распространяется перпендикулярно к плоскости максимального нормального напряжения вследствие действия нескольких систем скольжения.

Учитывая вклад Тиена с соавторами [64], который предложил модель для определения водорода, переносимого дислокацией, а также водорода, усиливающего подвижность дислокации, исходя из пред-

положения модели атмосферы Коттрелла, влияние концентрации водорода на дислокацию можно описать уравнением Больцмана [64]:

$$[C_H]_{dis} = [C_H]_{\infty} \exp\left(-\frac{E_B}{kT}\right), \quad (4)$$

где  $E_B$  – энергия связи водорода с дислокацией ( $E_B = 0,1 \dots 0,5$  эВ);  $k$  – постоянная Больцмана,  $T$  – абсолютная температура;  $[C_H]_{dis}$  – концентрация водорода в дислокации;  $[C_H]_{\infty}$  – равновесная концентрация водорода в ловушке.

На рисунке 6 представлена модель атмосферы Коттрелла (водородного облака Коттрелла), представляющая собой дислокацию с обогащением водорода, проходящего через включения при приложении внешней нагрузки.

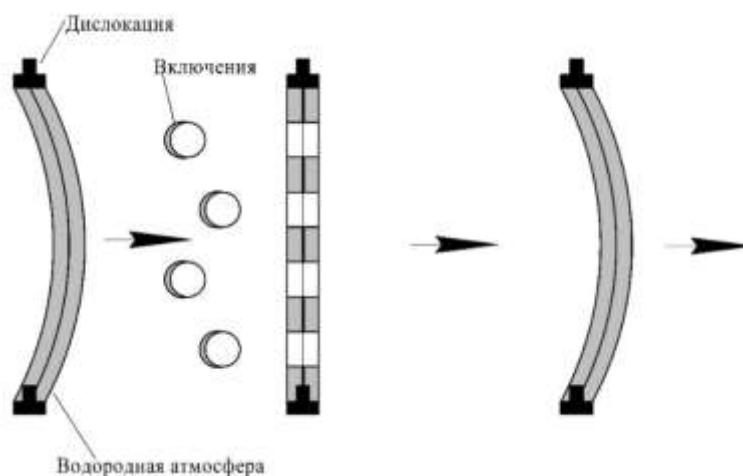


Рис. 6. Схема накопления водорода на включениях (порах) при взаимодействии их с подвижными дислокациями, транспортирующими водород (сегрегации водорода выделены серым фоном) [32, 64]

Водород может быть захвачен включениями, что приводит к увеличению сил сопротивления при движении дислокаций и уменьшению количества водорода в движущейся дислокации, что в свою очередь приводит к уменьшению скорости движения дислокации. Таким образом, распространение трещины может происходить в восприимчивых областях, в ко-

торых образуется более острый и более хрупкий наконечник трещины. Кинетика роста трещины будет резко возрастать, если дополнительно будет применяться глобальная нагрузка. Причина заключается в том, что на изменение поведения трещины влияет уменьшение подвижности дислокаций с изменением характеристик скольжения [32]. Скорость движения

дислокаций с водородной атмосферой  $\bar{v}_{DH}$  может быть выражена соотношением Эйнштейна-Стокса [64]:

$$\bar{v}_{DH} = MF_{dd}, \quad (5)$$

где  $M$  – подвижность водородного облака;  $F_{dd}$  – сила, движущая дислокацию.

Подвижность водородного облака выражается формулой

$$M = \frac{D_{eff}}{kT}, \quad (6)$$

поэтому скорость движения дислокации с водородным облаком может быть записана в виде [64]:

$$\bar{v}_{DH} = \frac{D_{eff}}{kT} \times F_{dd}, \quad (7)$$

где  $D_{eff}$  – эффективный коэффициент диффузии водорода.

В середине 80-ых годов XX века Линч [65, 66] предложил механизм водо-

родного охрупчивания, связанный с эмиссией дислокаций при адсорбции водорода (AIDE-механизм). AIDE-механизм (рис. 7) представляет собой попытку создать единый механизм водородного охрупчивания, сочетающий в себе основные принципы HELP и HEDE (водородного усиления атомной декогезии) – механизмов. Для AIDE-механизма, термин «эмиссия дислокаций» включает в себя как зарождение, так и последующее движение дислокаций от вершины трещины, и это важно отметить, в связи с тем, что стадия зарождения имеет решающее значение и способствует адсорбции. После зарождения, дислокации легко могут отойти от вершины трещины под действием приложенного напряжения.

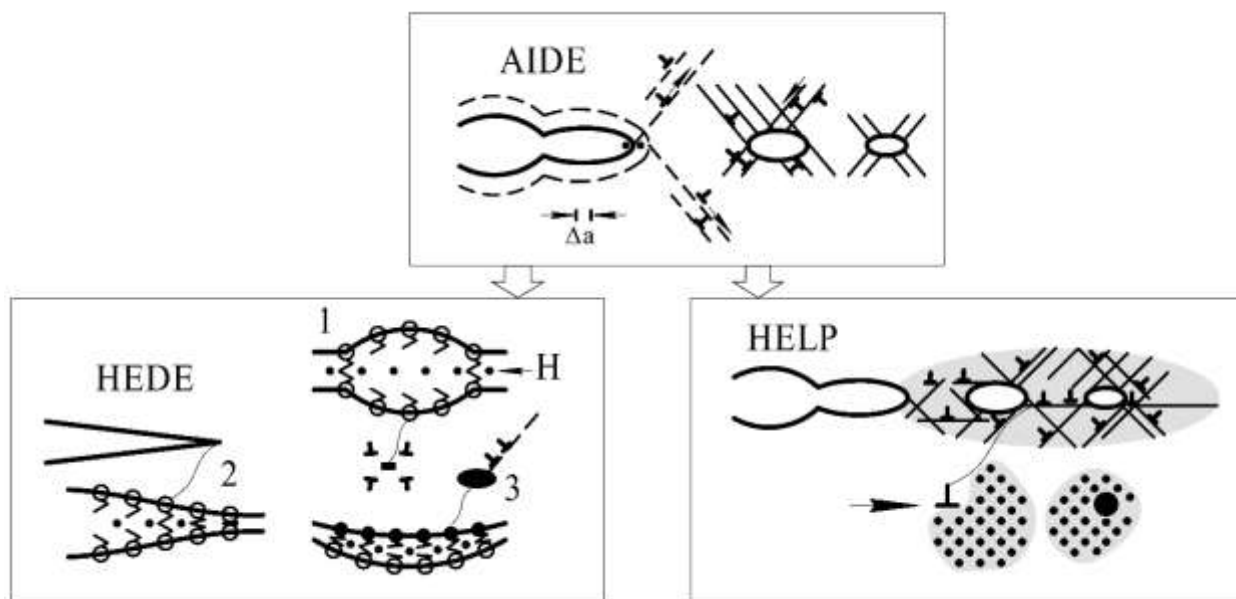


Рис. 7. Механизм водородного охрупчивания, связанный с эмиссией дислокаций при адсорбции водорода: 1 – растворенный водород; 2 – абсорбированный водород; 3 – водород в частицах матричных интерфейсов; H – атомарный водород [42]

В соответствии с HEDE, механизм включает в себя ослабление межатомных связей в вершине трещины в результате абсорбции водорода. Поверхностные (подповерхностные) трещины выступают в

качестве мест скопления водородных ловушек. Присутствие водорода в этих поверхностях приводит к ослаблению межатомных связей (предположительно металлических связей, в то время как связи

водород-металл являются по своей природе слабыми) в вершине трещины, и способствует формированию и распространению дислокаций. Эмиссия дислокаций, в свою очередь, способствует и облегчает объединение трещин с микропустотами. Это объединение происходит преимущественно вдоль некоторых плоскостей с низкими индексами или по границам зерен, оставляя неглубокие ямки на поверхности разрушения, в процессе дальнейшего растрескивания [67].

Определяющая роль эмиссии дислокаций в AIDE-механизме, в свою очередь, подобна HELP, за исключением того, что деформации могут быть еще более локализованными, чем для коалесценции микропустот, связанной с HELP, так как напряжения, необходимые для распространения дислокаций, достаточно высоки для повышения общей дислокационной активности в пластической зоне перед трещинами. Это приводит к образованию небольших пустот на пересекающихся полосах скольжения. Таким образом, рост трещины происходит в основном за счет эмиссии дислокаций. Тем не менее, эмиссия дислокаций к вершинам трещин и образование пустот впереди трещин также вносят свой вклад. При этом образование пустот впереди трещины помогает поддерживать малый радиус вершины трещины и малые углы раскрывающейся вершины трещины.

Для того, чтобы понять, почему облегчение движения дислокаций от вершины трещины приводит к «охрупчиванию», необходимо рассмотреть вопрос о том, как происходит рост трещины в инертных средах для пластичных материалов. Пластичный рост трещины, как представляется, происходит преимущественно из-за дислокаций, зарождающихся

от источников в пластической зоне впереди вершины трещины и движущихся обратно на поверхности вершины трещины, с небольшим или нулевым выбросом дислокаций, происходящих из вершины трещины. Лишь небольшое количество дислокаций, выходящих из источников, ближайших к вершине трещины, будет точно пересекать вершину трещины, чтобы произвести продвижение трещины – большинство будет только производить притупление или способствовать деформации впереди трещин. Поэтому необходимы большие деформации впереди трещины, чтобы произвести рост трещин с помощью коалесценции микропустот и глубоких впадин, с более мелкими углублениями в них, которые производятся на поверхностях разрушения. Небольшие впадины в пределах больших впадин возникают из-за слияния больших пустот (зарождающихся от крупных частиц) и включают в себя зарождение и рост мелких пустот (зарождающихся из более мелких частиц или других объектов при больших деформациях) между большими пустотами [42].

Адсорбция водорода способствует движению дислокаций от вершины трещины и росту дислокационной активности, результатом которой является подрастание трещины после эмиссии дислокаций на соответствующим образом расположенных плоскостях скольжения, вызывающее распространение и раскрытие трещины. В этом случае, слияние трещин с пустотами происходит при более низких напряжениях и неглубокие ямки возникают на поверхностях разрушения при реализации AIDE-механизма.

В качестве доказательств, подтверждающих AIDE-механизм и теорию эмиссии дислокаций, этот механизм был при-

знан [67] также в условиях, когда не было времени для какой-либо значительной диффузии водорода впереди трещины. Таким образом, для AIDE-механизма не является обязательным условием совместное движение водородных атмосфер и дислокаций, как это было в случае с HELP-механизмом [67].

Барноус и Вехов, используя технику наноиндентирования, смогли доказать, что присутствие водорода в металлическом кристалле уменьшает необходимое напряжение для зарождения дислокаций, которое было названо «напряжением растрескивания». Это допускается путем уменьшения модуля сдвига, энергии линии дислокации и энергии дефектов упаковки [68, 69]. Эти наблюдения являются сильной поддержкой для возникновения и взаимодействия HEDE- и HELP-механизмов.

Характерные особенности AIDE-механизма, которые могут быть получены с помощью электронной микроскопии рассматриваются в [67], как: 1) ямочки поверхностей разрушения из-за высоких локализованных деформаций; 2) обширные скольжения на плоскостях, пересекающих трещины; и 3) образование локализованных объединенных микрополостей в сочетании с усилением дислокационной активности. По сравнению с HEDE- или HELP-механизмом, важность трещиноподобных поверхностных эффектов при водородном растрескивании считается [67] более выраженной в AIDE-механизме и, следовательно, ей необходимо уделять больше внимания. Полученные результаты, подтверждающие роль поверхностных эффектов в AIDE-механизме, приведены в [67], как: 1) высокая концентрация водорода на и под

поверхностью вершины трещины; 2) существенное влияние адсорбции водорода на атомные связи; 3) развитие трещин при очень высоких скоростях и 4) резкий переход из пластичного в хрупкое состояние, зависящий, например, от изменения температуры.

Общность протекания различных механизмов ВР позволяет заключить, что создание единой теории должно базироваться на объединении концепций водородной повреждаемости с учетом синергизма металл-водородных систем, то есть смены механизма охрупчивания в процессе самоорганизации структуры материала на различных структурно-масштабных уровнях. При этом весьма важным вопросом остается исследование отклика тонкой структуры материала (структурной релаксации) на воздействие водородсодержащих сред при различных температурно-скоростных условиях деформирования. Такое исследование целесообразно проводить с использованием электронно-микроскопических приборов, а также методов акустической эмиссии и внутреннего трения. Это позволит рассмотреть автоволновой характер пластической деформации металла, а также выявить наиболее характерные устойчивые диссипативные структуры, возникающие в процессе самоорганизации материала при совместном воздействии растягивающих напряжений и агрессивных сред.

Результаты исследований могут быть использованы при создании ресурсосберегающих технологий обработки различных материалов с использованием новых нанокomпозиционных материалов и покрытий [70-100].

*Работа выполнена по проекту №11.6682.2017/БЧ.*

**Список литературы**

1. Баранов В.П., Сергеев Н.Н. Кинетика разрушения и прогнозирование долговечности деформированных высокопрочных сталей в водородсодержащих средах. Тула: Изд-во ТГПУ им. Л.Н. Толстого, 2007. 210 с.
2. Извольский В.В., Сергеев Н.Н. Коррозионное растрескивание и водородное охрупчивание арматурных сталей железобетона повышенной и высокой прочности. Тула: Изд-во ТГПУ им. Л. Н. Толстого, 2001. 163 с.
3. Колачев Б.А. Водородная хрупкость металлов. М.: Metallurgia, 1985. 216 с.
4. Dayal R.K. Parvathavarthini N. Hydrogen embrittlement in power plant steels // Sadhana. 2003. V. 28. P. 431-451.
5. Развитие повреждаемости и обезуглероживание высокопрочных низколегированных сталей в условиях водородного охрупчивания / Н.Н. Сергеев, А.Н. Чуканов, В.П. Баранов, А.А. Яковенко // МиТОМ. 2015. № 2. С. 4-9.
6. Накопление и транспорт водорода в ферритно-мартенситной стали РУ-СФЕР-ЭК-181 / Е.А. Денисов, Т.Н. Компаниец, М.А. Мурзинова, А.А. Юхимчук (мл.) // ЖТФ. 2013. Т. 83. № 6. С. 38-44.
7. Beachem C.D. New model for hydrogen assisted cracking (hydrogen embrittlement) // Metall. Trans. 1972. V. 3. P. 437-451.
8. Hirth J. P. Effects of hydrogen on the properties of iron and steel // Metall. Trans. A. 1980. V. 11A. P. 861-890.
9. Zapffe C.A., Sims C.E. Hydrogen embrittlement, internal stress and defects in steel // Transactions AIME. 1941. V.145. P. 225-261.
10. Kuron D. Wasserstoff und Korrosion / Verlag Irene Kuron, Ed. 1. – Bonn, 1986.
11. Kazinczy F. A theory of hydrogen embrittlement // Journal of the Iron and Steel Institute. 1954. V. 177. P. 85-92.
12. Kazinczy F. Effect of hydrogen on the yielding of mild steel // Acta Metall. 1959. V. 7. № 11. P. 706-708.
13. Hancock G.G., Johnson H.H. Hydrogen, oxygen and sub-critical crack growth in a high strength steel // Transactions of the Metallurgical society of AIME, V. 236. 1966. P. 513-516.
14. Johnson H.H., Hirth J.P. Internal hydrogen supersaturation produced by dislocation transport // Metall. Trans. A. 1976. V. 7A. P. 1543-1548.
15. Iino M. Hydrogen-defect interactions and hydrogen-induced embrittlement in iron, steel and other metals // Proceedings of Conference on Hydrogen and Materials. Beijing, China. 9-13 May 1988. P. 1-8.
16. Petch N., Stables P. Delayed fracture of metals under static load // Nature. 1952. V. 169. №4307. P. 842-843.
17. Uhlig H.H. An evaluation of stress corrosion cracking mechanisms // ASM-Corrosion. 1987. V. 13. P. 86-97.
18. Petch N. The lowering of fracture-stress due to surface adsorption // Philosophical Magazine. 1956. № 1. P.331-337.
19. К вопросу о механизме водородной хрупкости / В.Г. Карпенко, А.К. Литвин, В.И. Ткачев, А.И. Сошко // ФХММ. 1973. № 4. С. 6-12.
20. Потак Я.И. Хрупкое разрушение стали и стальных изделий. М.: Оборонгиз, 1955. 389 с.
21. Ткачев В. И. Некоторые аспекты водородной хрупкости сталей // ФХММ. 1979. № 3. С. 31-35.



22. Василенко И.И., Мелехов К.К. Коррозионное растрескивание сталей. Киев: Наукова думка, 1977. 265 с.
23. Pugh E.N. A post conference evaluation of our understanding of the failure mechanism / Stress corrosion cracking and hydrogen embrittlement of iron base alloys. R.W. Staehle (Ed.). – Unieux-Firminy, France, 1973. – P. 37-51.
24. Böllinghaus Th., Hoffmeister H., Klemme J., Alzer H. Hydrogen permeation in a low carbon martensitic stainless steel exposed to H<sub>2</sub>S containing brines at free corrosion / in: NACE International, CORROSION 99. San Antonio, Tx, 1999.
25. Hack J.E. On the reconciliation of reduced cohesion and enhanced plasticity mechanisms for hydrogen embrittlement / Scripta Metall. 1985. V. 19. P.543-545.
26. Westlake D.G. A generalised model for hydrogen embrittlement // Transactions ASM. 1969. V. 62, № 4. P. 1000-1006.
27. Birnbaum H.K. Mechanisms of hydrogen related fracture of metals / Hydrogen effects on materials behavior; N.R. Moody and A.W Thompson (eds). TMS. Warrendale, PA, 1990. P. 639-658.
28. Birnbaum H.K., Robertson I.M., Sofronis P., Teter D. Mechanisms of hydrogen related fracture – a review / Corrosion-Deformation Interactions, T. Magnin (ed.). – Institute of Materials, London, 1997, and references therein. P. 172-195.
29. Birnbaum H.K. Hydrogen related second phase embrittlement of solids / Hydrogen embrittlement and stress corrosion cracking; R. Gibala and R.F. Hehemann (ed.). – ASM, 1995. P.153-177.
30. Owen C., Scott T. Relation between hydrogen embrittlement and the formation of hydride in the group V transition metals // Metall. Mater. Trans. B. 1972 V. 3B. P. 1715-1726.
31. Cann C.D., Sexton E.E. An electron optical study of hydride precipitation and growth at crack tips in zirconium // Acta Metall. 1980. V. 28 P.1215-1221.
32. Nelson H.G. Hydrogen embrittlement // Treatise on Materials Science and Technologie. 1983. V. 25. P. 275-359.
33. Baranowski B. Thermodynamics of metal/hydrogen systems at high pressures. // Berichte der Bunsen – Gesellschaft für Physikalische Chemie. 1972. V. 76. P. 714-723.
34. Hirth J.P., Carnahan B. Hydrogen adsorption at dislocations and cracks in Fe // Acta metall. 1978. V. 26. № 12. P. 1795-1803.
35. Troiano A.R. The role of hydrogen and other interstitials in the mechanical behavior of metals / Trans. of The ASM. 1960. V. 52. P. 54-80.
36. Troiano A.R., Hehemann R.F. Stress corrosion cracking of ferritic and austenitic stainless steels / Hydrogen Embrittlement and Stress Corrosion Cracking; R.Gibala and R.F.Hehemann (ed.). ASM, 1995. P.231-248.
37. Frohberg R., Barnett W., Troiano A.R. Delayed failure and hydrogen embrittlement in steel // Trans ASM. 1954. V. 47. P.941-954.
38. Oriani R.A. A decohesion theory for hydrogen-induced crack propagation / Stress Corrosion Cracking and Hydrogen Embrittlement of Iron Based Alloys; R.W. Staehle (Ed.). – Unieux-Firminy, France, 1973. – P. 351-358.
39. Oriani R.A. Hydrogen embrittlement of steels // Annual Review of Materials Science. 1978. № 8. P.327-57.
40. Gerberich W.W., Oriani R.A., Lji M., Chen X., Foecke T. The necessity of both plasticity and brittleness in the fracture thresholds of iron // Philosophical Magazine A. 1991. V. 63. P.363-376.

41. Lee S., Unger D. A decohesion model of hydrogen assisted cracking // *Engineering Fracture Mechanics*. 1988. V. 31. P.647-660.
42. Lynch S.P. Chapter 2: Hydrogen embrittlement (HE) phenomena and mechanisms // *Stress Corrosion Cracking*. Woodhead Publishing Limited, 2011. P. 90-130.
43. Oriani R.A. Hydrogen – the versatile embrittler // *Corrosion-NACE*. 1987. V. 43. № 7. P. 390-397.
44. Wendler-Kalsch E. Grundlage und Mechanismen der H-induzierten Korrosion metallischer Werkstoffe / Wasserstoff und Korrosion; D.Kuron(ed.), Verlag Irene Kuron. Bonn, 1986. P. 8-47.
45. Oriani R.A. A mechanistic theory of hydrogen embrittlement of steels // *Berichte der Bunsengesellschaft*. 1972. V. 76. P. 848-857.
46. Thompson R. Brittle fracture in a ductile material with application to hydrogen embrittlement // *J. of Mater. Sci*. 1978. V.13. P. 128-142.
47. Gesari S., Pronsato M., Juan A. The electronic structure and bonding of H pairs at  $\Sigma = 5$  BCC Fe grain boundary // *Applied Surface Science*. 2002. V. 187. P. 207-217.
48. Панасюк В.В., Андрейкив А.Е., Харин В.С. Теоретический анализ роста трещин в металлах при воздействии водорода // *ФХММ*. 1981. № 4. С. 61-75.
49. Панасюк В.В., Андрейкив А.Е., Харин В.С. Модель роста трещин в деформированных металлах при воздействии водорода // *ФХММ*. 1987. № 2. С. 3-17.
50. Панасюк В.В., Андрейкив А.Е., Обуховский О.И. Расчетная модель роста трещины в металлах при воздействии водорода // *ФХММ*. 1984. № 3. С. 3-6.
51. Gibala R. Hydrogen-dislocation interaction in iron // *Scripta Metall*. 1970. V. 4. № 2. P. 77-80.
52. Oriani R.A. The diffusion and trapping of hydrogen in steel // *Acta Metall*. 1970. V. 18. P. 147–157.
53. Heady R.B. Hydrogen embrittlement and hydrogen-dislocation interactions // *Corrosion*. 1978. V. 34. № 9. P. 303- 306.
54. Колачев Б.А. Обратимая водородная хрупкость металлов // *ФХММ*. 1979. Т. 15. № 3. С. 17-23.
55. Bastien P., Azou P. Effect of hydrogen on the deformation and fracture of iron and steel in simple tension / *Proc. of the First World Metallurgical Congress*. ASM, 1951. P. 535-552.
56. Гельд П.В., Рябов Р.А., Кодес Е.С. Водород и несовершенства структуры металла. М.: Металлургия, 1979. 221 с.
57. Максимов Е.Г., Панкратов О.А. Водород в металлах // *УФН*. 1975. Т. 116. Вып. 3. С. 385-412.
58. Cornet M., Talbot- Besnard S. Present ideals about mechanisms of hydrogen embrittlement of iron and ferrous alloys // *Metall. Sci*. 1978. № 6. P. 335-339.
59. Kikuta V., Sugimoto K., Ochiai S. Hydrogen-dislocation interaction and its parallelism with hydrogen embrittlement // *Trans. Iron and Steel. Inst. Jap*. 1975. V. 15. P. 87-94.
60. Cottrell A.H. Dislocations and Plastic Flow in Crystals. – Oxford: Oxford University Press, 1953.
61. Louthan M.R. Jr., Caskey G.R. Jr., Donovan J.A., and Rawl D.E. Jr. Hydrogen Embrittlement of Metals // *Mater. Sci. Eng*. 1972. V. 10. P.357-368.
62. Sofronis P., Birnbaum H.K. Mechanics of the hydrogen dislocation impurity interactions-I. Increasing shear modulus // *J. Mech. Phys. Solids*. 1995. V.43. № 1. P. 49-90.
63. Sofronis P. The Influence of mobility of dissolved hydrogen on the elastic re-

sponse of a metal // J. Mech. Phys. Solids. 1995. V. 43. № 9. P. 1385-1407.

64. Tien J.K., Thomson A.W., Bernstein I.M., Richards R.J. Hydrogen transport by dislocation // Metall. Trans. A // 1976. V. 7A. P. 821-829.

65. Lynch S.P. A fractographic study of gaseous hydrogen embrittlement and liquid-metal embrittlement in a tempered martensitic steel // Acta Metall. 1984. V. 32. № 1. P. 79-90.

66. Lynch S.P. A fractographic study of hydrogen-assisted cracking and liquid-metal embrittlement in nickel // J. Mater. Sci. 1986. V. 21. P. 692-704.

67. Lynch S.P. Mechanisms and kinetics of environmentally assisted cracking: Current status, issues, and suggestions for further work // Metall. Mat. Trans. A. 2013. V. 44A. P. 1209-1229.

68. Barnoush A., Vehoff H. Electrochemical nanoindentation: A new approach to probe hydrogen/deformation interaction // Scripta Mater. 2006. V. 55. P. 195-198.

69. Barnoush A., Asgari M., Johnsen R. Resolving the hydrogen effect on dislocation nucleation and mobility by electrochemical nanoindentation // Scripta Mater. 2012. V. 66. P. 414-417.

70. Технология конструкционных и эксплуатационных материалов: учебник / А.Е. Гвоздев, Н.Е. Стариков, В.И. Золотухин, Н.Н. Сергеев, А.Н. Сергеев, А.Д. Бреки; под ред. А.Е. Гвоздева. Тула: Изд-во ТулГУ, 2016. 351 с.

71. Организация и планирование деятельности предприятий сервиса: учебное пособие / Ю.С. Дорохин, А.Н. Сергеев, К.С. Дорохина, Н.Н. Сергеев, А.Е. Гвоздев, П.Н. Медведев, А.В. Сергеева, Д.В. Малий. Тула: Изд-во ТулГУ, 2016. 380 с.

72. Триботехнические свойства композиционных покрытий с полиимидными

матрицами и наполнителями из наночастиц дихалькогенидов вольфрама для узлов трения машин: монография / А.Д. Бреки, В.В. Кудрявцев, А.Л. Диденко, Е.С. Васильева, О.В. Толочко, Н.Н. Сергеев, Н.Е. Стариков, А.Е. Гвоздев; под ред. А.Д. Бреки. Тула: Изд-во ТулГУ, 2015. 128 с.

73. Эксплуатация, техническое обслуживание и ремонт автомобиля: учебное пособие / Н.Н. Сергеев, А.Е. Гвоздев, А.Н. Сергеев, К.Г. Мирза, Ю.С. Дорохин, Д.М. Хонелидзе. Тула: Изд-во ТулГУ, 2015. 160 с.

74. Основы технологической подготовки: учеб. пособие / Н.Н. Сергеев, А.Н. Сергеев, А.Е. Гвоздев, А.Г. Колмаков, А.Д. Бреки, Д.А. Провоторов, В.И. Золотухин, Н.Е. Стариков, П.Н. Медведев, Д.В. Малий, Ю.С. Дорохин, Д.Н. Боголюбова, А.А. Калинин, О.В. Кузовлева, К.Н. Старикова, С.Н. Кутепов, Д.М. Хонелидзе, В.В. Новикова; под ред. проф. А.Е. Гвоздева. Изд. 2-е испр. и доп. Тула: Изд-во ТулГУ, 2015. 187 с.

75. Материаловедение: учебник для вузов / Ф.К. Малыгин, Н.Е. Стариков, В.М. Павлов, А.Е. Гвоздев, И.В. Тихонова. Тула: Изд-во ТулГУ, 2014. 232 с.

76. Триботехнические характеристики жидких смазочных и полиимидных композиционных материалов, содержащих антифрикционные наночастицы дихалькогенидов вольфрама: монография / А.Д. Бреки, Е.С. Васильева, О.В. Толочко, Н.Е. Стариков, Н.Н. Сергеев, Д.А. Провоторов, А.Н. Сергеев, А.Е. Гвоздев; под ред. А.Д. Бреки. Тула: Изд-во ТулГУ, 2015. 276 с.

77. Многопараметрическая оптимизация параметров лазерной резки стальных листов / А.Е. Гвоздев, И.В. Голышев, И.В. Минаев, А.Н. Сергеев, Н.Н. Сергеев, И.В. Тихонова, Д.М. Хонелидзе, А.Г. Кол-

маков // Материаловедение. 2015. № 2. С. 31-36.

78. Синтез и триботехнические свойства композиционного покрытия с матрицей из полиимида (Р-ООО) ФТ и наполнителем из наночастиц дисульфида вольфрама при сухом трении скольжения / А.Д. Бреки, А.Л. Диденко, В.В. Кудрявцев, Е.С. Васильева, О.В. Толочко, А.Г. Колмаков, А.Е. Гвоздев, Д.А. Провоторов, Н.Е. Стариков, Ю.А. Фадин // Материаловедение. 2016. № 4. С. 44-48.

79. Постановка задачи расчета деформационной повреждаемости металлов и сплавов / А.Е. Гвоздев, Г.М. Журавлев, Н.Н. Сергеев, В.И. Золотухин, Д.А. Провоторов // Производство проката. 2015. №10. С. 18-26.

80. Триботехнические свойства композиционных покрытий на основе полигетероарилена «Р-ОДФО» с наполнителем из наночастиц диселенида вольфрама / А.Д. Бреки, Ю.А. Фадин, А.Л. Диденко, В.В. Кудрявцев, О.В. Толочко, Е.С. Васильева, А.Е. Гвоздев, Н.Е. Стариков, Д.А. Провоторов // Известия Тульского государственного университета. Технические науки. 2015. № 11-1. С. 133-139.

81. Триботехнические свойства композиционных покрытий на основе полигетероарилена «ДАИ» с наполнителем из наночастиц дихалькогенидов вольфрама / А.Д. Бреки, Ю.А. Фадин, А.Л. Диденко, В.В. Кудрявцев, О.В. Толочко, Е.С. Васильева, А.Е. Гвоздев, Н.Е. Стариков, Д.А. Провоторов // Известия Тульского государственного университета. Технические науки. 2015. № 8-2. С. 148-155.

82. Триботехнические свойства композиционных покрытий на основе полигетероарилена «Р-ОООД» с наполнителем из наночастиц диселенида вольфрама / А.Д. Бреки, Ю.А. Фадин, А.Л. Диденко,

В.В. Кудрявцев, О.В. Толочко, Е.С. Васильева, А.Е. Гвоздев, Н.Е. Стариков, Д.А. Провоторов // Известия Тульского государственного университета. Технические науки. 2015. № 8-2. С. 181-188.

83. Выбор дисперсности наполнителя из частиц дихалькогенидов вольфрама для создания смазочного композиционного материала / А.Д. Бреки, О.В. Толочко, Е.С. Васильева, А.Е. Гвоздев, Н.Е. Стариков, Д.А. Провоторов, А.А. Калинин // Известия Тульского государственного университета. Технические науки. 2015. № 7-1. С. 235-243.

84. Оценка влияния размера частиц и концентрации порошков горных пород на противоизносные свойства жидких смазочных композиций / В.В. Медведева, М.А. Скотникова, А.Д. Бреки, Н.А. Крылов, Ю.А. Фадин, Сергеев А.Н., Провоторов Д.А., Гвоздев А.Е., Стариков Н.Е. // Известия Тульского государственного университета. Технические науки. 2015. № 11-1. С. 57-65.

85. Влияние смазочного композиционного материала с наночастицами дисульфида вольфрама на трение в подшипниках качения / А.Д. Бреки, В.В. Медведева, Ю.А. Фадин, О.В. Толочко, Е.С. Васильева, А.Н. Сергеев, Д.А. Провоторов, А.Е. Гвоздев, Н.Е. Стариков // Известия Тульского государственного университета. Технические науки. 2015. № 11-1. С. 78-86.

86. Оценка взаимодействия между наночастицами дихалькогенидов вольфрама в среде жидкого смазочного материала / А.Д. Бреки, О.В. Толочко, Е.С. Васильева, А.Е. Гвоздев, Д.А. Провоторов, Н.Е. Стариков // Известия Тульского государственного университета. Технические науки. 2015. № 7-2. С. 8-14.

87. Оценка влияния жидкого смазочного композиционного материала с наночастицами геомодификатора на трение в подшипниковом узле / А.Д. Бреки, О.В. Толочко, Н.Е. Стариков, Д.А. Провоторов, Н.Н. Сергеев, Е.В. Агеев, А.Е. Гвоздев // Известия Юго-Западного государственного университета: Серия: Техника и технологии. 2015. №3(16). С.17-23.

88. Комплексный подход к исследованию экстремальных эффектов в металлических, композиционных и нанокристаллических материалах: монография / А.Е. Гвоздев, Н.Н. Сергеев, А.Н. Сергеев, Д.А. Провоторов, В.И. Золотухин, А.Д. Бреки, П.Н. Медведев, М.Н. Гаврилин, Г.М. Журавлев, Д.В. Малий, Ю.С. Дорохин, Д.Н. Боголюбова, А.А. Калинин, Д.Н. Романенко, И.В. Минаев, О.В. Кузовлева, Н.Е. Проскуряков, А.С. Пустовгар, Ю.Е. Титова, И.В. Тихонова; под ред. д-ра техн. наук, проф. А.Е. Гвоздева. Тула: Издательство ТулГУ, 2014. 128 с.

89. Триботехнические свойства жидких смазочных композиционных материалов, содержащих полученные методом газофазного синтеза высокодисперсные дисульфид и диселенид вольфрама: монография / А.Д. Бреки, Е.С. Васильева, О.В. Толочко, Н.Н. Сергеев, А.Е. Гвоздев, Н.Е. Стариков; под. ред. А.Д. Бреки. Тула: Изд-во ТулГУ, 2014. 152с.

90. Жидкие смазочные композиционные материалы, содержащие высокодисперсные наполнители, для подшипниковых узлов управляемых систем: монография / А.Д. Бреки, Е.С. Васильева, О.В. Толочко, Н.Н. Сергеев, А.Е. Гвоздев, Н.Е. Стариков. Тула: Изд-во ТулГУ, 2014. 144 с.

91. Механические свойства конструкционных и инструментальных сталей в состоянии предпревращения при термомеханическом воздействии / А.Е. Гвоздев,

А.Г. Колмаков, О.В. Кузовлева, Н.Н. Сергеев, И.В. Тихонова // Деформация и разрушение материалов. 2013. № 11. С. 39-43.

92. Гвоздев А.Е. Производство заготовок быстрорежущего инструмента в условиях сверхпластичности. М.: Машиностроение, 1992. 176 с.

93. Breki A.D., Gvozdev A.E., Kolmakov A.G., Starikov N.E., Provotorov D.A., Sergeyev N.N., Khonelidze D.M. On friction of metallic materials with consideration for superplasticity phenomenon // Inorganic materials: Applied Research. 2017. Т. 8. № 1. P. 126-129.

94. Breki A.D., Didenko A.L., Kudryavtsev V.V., Vasilyeva E.S., Tolochko O.V., Kolmakov A.G., Gvozdev A.E., Provotorov D.A., Starikov N.E., Fadin Yu.A. Synthesis and dry sliding behavior of composite coating with (R-OOO)FT polyimide matrix and tungsten disulfide nanoparticle filler // Inorganic materials: Applied Research. 2017. Т. 8. № 1. P. 32-36.

95. Composite coatings based on A-OOO polyimide and WS<sub>2</sub> nanoparticle filler / Breki A.D., Didenko A.L., Kudryavtsev V.V., Vasilyeva E.S., Tolochko O.V., Gvozdev A.E., Sergeyev N.N. // Inorganic materials: Applied Research. – 2017. – Т. 8. – № 1. – P. 56-59.

96. Фазовый состав частиц порошка, полученного электроэрозионным диспергированием сплава ВК8 в бутиловом спирте / Е.В. Агеева, А.Ю. Алтухов, С.С. Гулидин, Е.В. Агеев, А.А. Горохов // Известия Юго-Западного государственного университета. Серия: Техника и технологии. 2016. № 1 (18). С. 20-25.

97. Размерные характеристики бронзового электроэрозионного порошка, полученного в воде / Е.В. Агеева, Е.В. Агеев, В.Ю. Чаплыгин, А.А. Горохов // Известия Юго-Западного государственного уни-

верситета. Серия: Техника и технологии. 2016. № 1 (18). С. 30-35.

98. Рентгеноспектральный микроанализ нихромового порошка, полученного методом электроэрозионного диспергирования в среде керосина / Е.В. Агеев, А.А. Горюхов, А.Ю. Алтухов, А.В. Щербаков, С.В. Хардигов // Известия Юго-Западного государственного университета. 2016. № 1 (64). С. 26-31.

99. Агеева Е.В., Агеев Е.В., Хардигов С.В. Проведение рентгеноспектраль-

ного микроанализа порошка шарикоподшипниковой стали // Известия Юго-Западного государственного университета. Серия: Техника и технологии. 2015. № 2 (15). С. 17-20.

100. Быстрорежущая сталь, диспергированная в керосине / Е.В. Агеева, Е.В. Агеев, Е.А. Воробьев, М.А. Зубарев // Известия Юго-Западного государственного университета. 2014. № 5 (56). С. 21-25.

*Поступила в редакцию 20.04.17*

UDC 539.561, 539.563, 539.421

**N.N. Sergeev**, Doctor of Engineering Science, Professor, Tula State Lev Tolstoy Pedagogical University (Tula, Russia) (e-mail: technology@tspu.tula.ru)

**A.N. Sergeev**, Doctor of Pedagogical Sciences, Professor, Tula State Lev Tolstoy Pedagogical University (Tula, Russia) (e-mail: ansergieev@mail.ru)

**S.N. Kutepov**, Candidate of Pedagogical Sciences, Tula State Lev Tolstoy Pedagogical University (Tula, Russia) (e-mail: kutepov.sergei@mail.ru)

**A.E. Gvozdev**, Doctor of Engineering Science, Professor, Tula State Lev Tolstoy Pedagogical University (Tula, Russia) (e-mail: gwozdew.alexandr2013@yandex.ru)

**E.V. Ageev**, Doctor of Engineering Sciences, Associate Professor, Southwest State University (Kursk) (e-mail: ageev\_ev@mail.ru)

## **A REVIEW OF THEORETICAL CONCEPTS OF HYDROGEN CRACKING IN METALS AND ALLOYS**

*Today the demand for high-strength metal materials to be used in critical structural elements and facilities that operate under variable temperature and stress conditions is steadily growing economic and engineering tendency. However increased strength features of a metal are opposed by its reduced plasticity so the metal often becomes unfit for large plastic straining. In this case solid body brittle failure starts and this process is quite often of random character, which may result in big financial loss and human injuries.*

*Available literature contains little information on delayed failure issues in principle, however, many research findings demonstrate that the decisive role in this process belongs to hydrogen that interacts with different types of micro-defects in the matrix.*

*In order to understand why a more easy propagation of dislocations from the crack tip down results in embrittlement it is necessary to study the crack growth pattern in inert media for plastic materials.*

*Common features of different hydrogen embrittlement processes make it possible to conclude that a solid theory should be based on consolidated concepts of hydrogen-induced failures with taking into account the synergism of metal-hydrogen systems, i.e. the change in embrittlement mechanism in the process of the material structural self-organization at different structure-scale levels. Here a very important issue is to investigate the response of the material fine structure (structural relaxation) to the influence of a hydrogen medium under various straining temperature and speed conditions. Such investigation should be conducted with the help of electronic microscopes by applying acoustical emission and inner friction methods. Thanks to them it is possible to study the auto-wave nature of metal plastic deformation and to identify the most typical sustainable dissipative structures that emerge during the material self-organizing under combined impact of tensile stress and corrosive media.*

**Key words:** hydrogen embrittlement, crack tip, plastic deformation.

**DOI:** 10.21869/2223-1560-2017-21-3-6-33

**For citation:** Sergeev N.N., Sergeev A.N., Kutepov S.N., Gvozdev A.E., Ageev E.V. A Review of Theoretical Concepts of Hydrogen Cracking in Metals and Alloys, Proceeding of Southwest State University, 2017, vol. 21, no. 3(72), pp. 6-33 (in Russ.).

\*\*\*

## Reference

1. Baranov V.P., Sergeev N.N. Kinetika razrusheniya i prognozirovaniye dolgovечnosti deformirovannykh vysoko-prochnykh stalej v vodorodsoderzhashhih sredah. Tula: Izd-vo TGPU im. L.N. Tolstogo, 2007. 210 s.
2. Izvol'skij V.V., Sergeev N.N. Korrozionnoe rastreskivaniye i vodorodnoe ohrupchivaniye armaturnykh stalej zhelezo-betona povyshennoj i vysokoj prochnosti. Tula: Izd-vo TGPU im. L. N. Tolstogo, 2001. 163 s.
3. Kolachev B.A. Vodorodnaya hrupkost' metallov. M.: Metallurgiya, 1985. 216 s.
4. Dayal R.K. Parvathavarthini N. Hydrogen embrittlement in power plant steels // Sadhana. 2003. V. 28. P. 431-451.
5. Razvitiye povrezhdaemosti i obezuglerozhivaniye vysokoprochnykh nizkolegированных stalej v usloviyakh vodorodnogo ohrupchivaniya / N.N. Sergeev, A.N. Chukanov, V.P. Baranov, A.A. Jakovenko // MITOM. 2015. № 2. S. 4-9.
6. Nakopleniye i transport vodoroda v ferritno-martensitnoj stali RU-SFER-JeK-181 / E.A. Denisov, T.N. Kompaniec, M.A. Murzinova, A.A. Juhimchuk (ml.) // ZhTF. 2013. T. 83. № 6. S. 38-44.
7. Beachem C.D. New model for hydrogen assisted cracking (hydrogen embrittlement) // Metall. Trans. 1972. V. 3. P. 437-451.
8. Hirth J. P. Effects of hydrogen on the properties of iron and steel // Metall. Trans. A. 1980. V. 11A. P. 861-890.
9. Zapffe C.A., Sims C.E. Hydrogen embrittlement, internal stress and defects in steel // Transactions AIME. 1941. V.145. P. 225-261.
10. Kuron D. Wasserstoff und Korrosion / Verlag Irene Kuron, Ed. 1. – Bonn, 1986.
11. Kazinczy F. A theory of hydrogen embrittlement // Journal of the Iron and Steel Institute. 1954. V. 177. P. 85-92.
12. Kazinczy F. Effect of hydrogen on the yielding of mild steel // Acta Metall. 1959. V. 7. № 11. P. 706-708.
13. Hancock G.G., Johnson H.H. Hydrogen, oxygen and sub-critical crack growth in a high strength steel // Transactions of the Metallurgical society of AIME, V. 236. 1966. P. 513-516.
14. Johnson H.H., Hirth J.P. Internal hydrogen supersaturation produced by dislocation transport // Metall. Trans. A. 1976. V. 7A. P. 1543-1548.
15. Iino M. Hydrogen-defect interactions and hydrogen-induced embrittlement in iron, steel and other metals // Proceedings of Conference on Hydrogen and Materials. Beijing, China. 9-13 May 1988. P. 1-8.
16. Petch N., Stables P. Delayed fracture of metals under static load // Nature. 1952. V. 169. №4307. P. 842-843.
17. Uhlig H.H. An evaluation of stress corrosion cracking mechanisms // ASM-Corrosion. 1987. V. 13. P. 86-97.
18. Petch N. The lowering of fracture-stress due to surface adsorption // Philosophical Magazine. 1956. № 1. P.331-337.
19. K voprosu o mehanizme vodorodnoy hrupkosti / V.G. Karpenko, A.K. Litvin, V.I. Tkachev, A.I. Soshko // FHMM. 1973. № 4. S. 6-12.
20. Potak Ja.I. Hrupkoe razrusheniye stali i stal'nykh izdelij. M.: Oborongiz, 1955. 389 s.
21. Tkachev V. I. Nekotorye aspekty vodorodnoy hrupkosti stalej // FHMM. 1979. № 3. S. 31-35.
22. Vasilenko I.I., Melekov K.K. Korrozionnoe rastreskivaniye stalej. Kiev: Naukova dumka, 1977. 265 s.

23. Pugh E.N. A post conference evaluation of our understanding of the failure mechanism / Stress corrosion cracking and hydrogen embrittlement of iron base alloys. R.W. Staehle (Ed.). – Unieux-Firminy, France, 1973. – P. 37-51.
24. Böllinghaus Th., Hoffmeister H., Klemme J., Alzer H. Hydrogen permeation in a low carbon martensitic stainless steel exposed to H<sub>2</sub>S containing brines at free corrosion / in: NACE International, CORROSION 99. San Antonio, Tx, 1999.
25. Hack J.E. On the reconciliation of reduced cohesion and enhanced plasticity mechanisms for hydrogen embrittlement / Scripta Metall. 1985. V. 19. P.543-545.
26. Westlake D.G. A generalised model for hydrogen embrittlement // Transactions ASM. 1969. V. 62, № 4. P. 1000-1006.
27. Birnbaum H.K. Mechanisms of hydrogen related fracture of metals / Hydrogen effects on materials behavior; N.R. Moody and A.W Thompson (eds). TMS. Warrendale, PA, 1990. P. 639-658.
28. Birnbaum H.K., Robertson I.M., Sofronis P., Teter D. Mechanisms of hydrogen related fracture – a review / Corrosion-Deformation Interactions, T. Magnin (ed.). – Institute of Materials, London, 1997, and references therein. P. 172-195.
29. Birnbaum H.K. Hydrogen related second phase embrittlement of solids / Hydrogen embrittlement and stress corrosion cracking; R. Gibala and R.F. Hehemann (ed.). – ASM, 1995. P.153-177.
30. Owen C., Scott T. Relation between hydrogen embrittlement and the formation of hydride in the group V transition metals // Metall. Mater. Trans. B. 1972 V. 3B. P. 1715-1726.
31. Cann C.D., Sexton E.E. An electron optical study of hydride precipitation and growth at crack tips in zirconium // Acta Metall. 1980. V. 28 P.1215-1221.
32. Nelson H.G. Hydrogen embrittlement // Treatise on Materials Science and Technologie. 1983. V. 25. P. 275-359.
33. Baranowski B. Thermodynamics of metal/hydrogen systems at high pressures. // Berichte der Bunsen – Gesellschaft für Physikalische Chemie. 1972. V. 76. P. 714-723.
34. Hirth J.P., Carnahan B. Hydrogen adsorption at dislocations and cracks in Fe // Acta metall. 1978. V. 26. № 12. P. 1795-1803.
35. Troiano A.R. The role of hydrogen and other interstitials in the mechanical behavior of metals / Trans. of The ASM. 1960. V. 52. P. 54-80.
36. Troiano A.R., Hehemann R.F. Stress corrosion cracking of ferritic and austenitic stainless steels / Hydrogen Embrittlement and Stress Corrosion Cracking; R.Gibala and R.F.Hehemann (ed.). ASM, 1995. P.231-248.
37. Frohberg R., Barnett W., Troiano A.R. Delayed failure and hydrogen embrittlement in steel // Trans ASM. 1954. V. 47. P.941-954.
38. Oriani R.A. A decohesion theory for hydrogen-induced crack propagation / Stress Corrosion Cracking and Hydrogen Embrittlement of Iron Based Alloys; R.W. Staehle (Ed.). – Unieux-Firminy, France, 1973. – P. 351-358.
39. Oriani R.A. Hydrogen embrittlement of steels // Annual Review of Materials Science. 1978. № 8. P.327-57.
40. Gerberich W.W., Oriani R.A., Lji M., Chen X., Foecke T. The necessity of both plasticity and brittleness in the fracture thresholds of iron // Philosophical Magazine A. 1991. V. 63. P.363-376.
41. Lee S., Unger D. A decohesion model of hydrogen assisted cracking // Engineering Fracture Mechanics. 1988. V. 31. P.647-660.



42. Lynch S.P. Chapter 2: Hydrogen embrittlement (HE) phenomena and mechanisms // *Stress Corrosion Cracking*. Woodhead Publishing Limited, 2011. P. 90-130.
43. Oriani R.A. Hydrogen – the versatile embrittler // *Corrosion-NACE*. 1987. V. 43. № 7. P. 390-397.
44. Wendler-Kalsch E. Grundlage und Mechanismen der H-induzierten Korrosion metallischer Werkstoffe / Wasserstoff und Korrosion; D.Kuron(ed.), Verlag Irene Kuron. Bonn, 1986. P. 8-47.
45. Oriani R.A. A mechanistic theory of hydrogen embrittlement of steels // *Berichte der Bunsengesellschaft*. 1972. V. 76. P. 848-857.
46. Thompson R. Brittle fracture in a ductile material with application to hydrogen embrittlement // *J. of Mater. Sci*. 1978. V.13. P. 128-142.
47. Gesari S., Pronsato M., Juan A. The electronic structure and bonding of H pairs at  $\Sigma = 5$  BCC Fe grain boundary // *Applied Surface Science*. 2002. V. 187. P. 207-217.
48. Panasjuk V.V., Andrejkiv A.E., Harin V.S. Teoreticheskij analiz rosta treshhin v metallah pri vozdeystvii vodoroda // *FHMM*. 1981. № 4. S. 61-75.
49. Panasjuk V.V., Andrejkiv A.E., Harin V.S. Model' rosta treshhin v deformirovannyh metallah pri vozdeystvii vodoroda // *FHMM*. 1987. № 2. S. 3-17.
50. Panasjuk V.V., Andrejkiv A.E., Obuhovskij O.I. Raschetnaja model' rosta treshhiny v metallah pri vozdeystvii vodoroda // *FHMM*. 1984. № 3. S. 3-6.
51. Gibala R. Hydrogen-dislocation interaction in iron // *Scripta Metall*. 1970. V. 4. № 2. P. 77-80.
52. Oriani R.A. The diffusion and trapping of hydrogen in steel // *Acta Metall*. 1970. V. 18. P. 147–157.
53. Heady R.B. Hydrogen embrittlement and hydrogen-dislocation interactions // *Corrosion*. 1978. V. 34. № 9. P. 303- 306.
54. Kolachev B.A. Obratimaja vodorodnaja hrupkost' metallov // *FHMM*. 1979. T. 15. № 3. S. 17-23.
55. Bastien P., Azou P. Effect of hydrogen on the deformation and fracture of iron and steel in simple tension / *Proc. of the First World Metallurgical Congress*. ASM, 1951. R. 535-552.
56. Gel'd P.V., Rjabov R.A., Kodes E.S. *Vodorod i nesovershenstva struktury metalla*. M.: Metallurgija, 1979. 221 s.
57. Maksimov E.G., Pankratov O.A. *Vodorod v metallah* // *UFN*. 1975. T. 116. Vyp. 3. S. 385-412.
58. Cornet M., Talbot- Besnard S. Present ideals about mechanisms of hydrogen embrittlement of iron and ferrous alloys // *Metall. Sci*. 1978. № 6. R. 335-339.
59. Kikuta V., Sugimoto K., Ochiai S. Hydrogen-dislocation interaction and its parallelism with hydrogen embrittlement // *Trans. Iron and Steel. Inst. Jap*. 1975. V. 15. P. 87-94.
60. Cottrell A.H. *Dislocations and Plastic Flow in Crystals*. – Oxford: Oxford University Press, 1953.
61. Louthan M.R. Jr., Caskey G.R. Jr., Donovan J.A., and Rawl D.E. Jr. Hydrogen Embrittlement of Metals // *Mater. Sci. Eng*. 1972. V. 10. P.357-368.
62. Sofronis P., Birnbaum H.K. Mechanics of the hydrogen dislocation impurity interactions-I. Increasing shear modulus // *J. Mech. Phys. Solids*. 1995. V.43. № 1. P. 49-90.
63. Sofronis P. The Influence of mobility of dissolved hydrogen on the elastic response of a metal // *J. Mech. Phys. Solids*. 1995. V. 43. № 9. P. 1385-1407.
64. Tien J.K., Thomson A.W., Bernstein I.M., Richards R.J. Hydrogen transport by dislocation // *Metall. Trans. A* // 1976. V. 7A. P. 821-829.
65. Lynch S.P. A fractographic study of gaseous hydrogen embrittlement and liquid-metal embrittlement in a tempered marten-

sitic steel // *Acta Metall.* 1984. V. 32. № 1. P. 79-90.

66. Lynch S.P. A fractographic study of hydrogen-assisted cracking and liquid-metal embrittlement in nickel // *J. Mater. Sci.* 1986. V. 21. P. 692-704.

67. Lynch S.P. Mechanisms and kinetics of environmentally assisted cracking: Current status, issues, and suggestions for further work // *Metall. Mat. Trans. A.* 2013. V. 44A. P. 1209-1229.

68. Barnoush A., Vehoff H. Electrochemical nanoindentation: A new approach to probe hydrogen/deformation interaction // *Scripta Mater.* 2006. V. 55. P. 195-198.

69. Barnoush A., Asgari M., Johnsen R. Resolving the hydrogen effect on dislocation nucleation and mobility by electrochemical nanoindentation // *Scripta Mater.* 2012. V. 66. P. 414-417.

70. Tehnologija konstrukcionnyh i jekspluatacionnyh materialov: uchebnik / A.E. Gvozdev, N.E. Starikov, V.I. Zolotuhin, N.N. Sergeev, A.N. Sergeev, A.D. Breki; pod red. A.E. Gvozdeva. Tula: Izd-vo TulGU, 2016. 351 s.

71. Organizacija i planirovanie dejatel'nosti predprijatij servisa: uchebnoe posobie / Ju.S. Dorohin, A.N. Sergeev, K.S. Dorohina, N.N. Sergeev, A.E. Gvozdev, P.N. Medvedev, A.V. Sergeeva, D.V. Malij. Tula: Izd-vo TulGU, 2016. 380 s.

72. Tribotekhnicheskie svojstva kompozicionnyh pokrytij s poliimidnymi matricami i napolniteljami iz nanochastic dihal'kogenidov vol'frama dlja uzlov trenija mashin: monografija / A.D. Breki, V.V. Kudrjavcev, A.L. Didenko, E.S. Vasil'eva, O.V. Tolochko, N.N. Sergeev, N.E. Starikov, A.E. Gvozdev; pod red. A.D. Breki. Tula: Izd-vo TulGU, 2015. 128 s.

73. Jekspluatacija, tekhnicheskoe obsluzhivanie i remont avtomobilja: uchebnoe posobie / N.N. Sergeev, A.E. Gvozdev, A.N.

Sergeev, K.G. Mirza, Ju.S. Dorohin, D.M. Honelidze. Tula: Izd-vo TulGU, 2015. 160 s.

74. Osnovy tekhnologicheskij podgotovki: ucheb. posobie / N.N. Sergeev, A.N. Sergeev, A.E. Gvozdev, A.G. Kolmakov, A.D. Breki, D.A. Provotorov, V.I. Zolotuhin, N.E. Starikov, P.N. Medvedev, D.V. Malij, Ju.S. Dorohin, D.N. Bogoljubova, A.A. Kalinin, O.V. Kuzovleva, K.N. Starikova, S.N. Kutepov, D.M. Honelidze, V.V. Novikova; pod red. prof. A.E. Gvozdeva. Izd. 2-e ispr. i dop. Tula: Izd-vo TulGU, 2015. 187 s.

75. Materialovedenie: uchebnik dlja vuzov / F.K. Malygin, N.E. Starikov, V.M. Pavlov, A.E. Gvozdev, I.V. Tihonova. Tula: Izd-vo TulGU, 2014. 232 s.

76. Tribotekhnicheskie harakteristiki zhidkih smazochnyh i poliimidnyh kompozicionnyh materialov, sodержashhih anti-frikcionnye nanochasticy dihal'kogenidov vol'frama: monografija / A.D. Breki, E.S. Vasil'eva, O.V. Tolochko, N.E. Starikov, N.N. Sergeev, D.A. Provotorov, A.N. Sergeev, A.E. Gvozdev; pod red. A.D. Breki. Tula: Izd-vo TulGU, 2015. 276 s.

77. Mnogoparametricheskaja optimizacija parametrov lazernoj rezki stal'nyh listov / A.E. Gvozdev, I.V. Golyshev, I.V. Minaev, A.N. Sergeev, N.N. Sergeev, I.V. Tihonova, D.M. Honelidze, A.G. Kolmakov // *Materialovedenie.* 2015. № 2. S. 31-36.

78. Sintez i tribotekhnicheskie svojstva kompozicionnogo pokrytija s matricей iz poliimida (R-OOO) FT i napolnitelem iz nanochastic disulfida vol'frama pri suhom trenii skol'zhenija / A.D. Breki, A.L. Didenko, V.V. Kudrjavcev, E.S. Vasil'eva, O.V. Tolochko, A.G. Kolmakov, A.E. Gvozdev, D.A. Provotorov, N.E. Starikov, Ju.A. Fadin // *Materialovedenie.* 2016. № 4. S. 44-48.

79. Postanovka zadachi rascheta deformacionnoj povrezhdaemosti metallov i splavov / A.E. Gvozdev, G.M. Zhuravlev,

N.N. Sergeev, V.I. Zolotuhin, D.A. Provotorov // *Proizvodstvo prokata*. 2015. №10. S. 18-26.

80. Tribotekhnicheskie svojstva kompozicionnyh pokrytij na osnove poligeteroarilena «R-ODFO» s napolnitelem iz nanochastic diselenida vol'frama / A.D. Breki, Ju.A. Fadin, A.L. Didenko, V.V. Kudrjavcev, O.V. Tolochko, E.S. Vasil'eva, A.E. Gvozdev, N.E. Starikov, D.A. Provotorov // *Izvestija Tul'skogo gosudarstvennogo universiteta. Tehnicheskie nauki*. 2015. № 11-1. S. 133-139.

81. Tribotekhnicheskie svojstva kompozicionnyh pokrytij na osnove poligeteroarilena «DAI» s napolnitelem iz nanochastic dihal'kogenidov vol'frama / A.D. Breki, Ju.A. Fadin, A.L. Didenko, V.V. Kudrjavcev, O.V. Tolochko, E.S. Vasil'eva, A.E. Gvozdev, N.E. Starikov, D.A. Provotorov // *Izvestija Tul'skogo gosudarstvennogo universiteta. Tehnicheskie nauki*. 2015. № 8-2. S. 148-155.

82. Tribotekhnicheskie svojstva kompozicionnyh pokrytij na osnove poligeteroarilena «R-OOOD» s napolnitelem iz nanochastic diselenida vol'frama / A.D. Breki, Ju.A. Fadin, A.L. Didenko, V.V. Kudrjavcev, O.V. Tolochko, E.S. Vasil'eva, A.E. Gvozdev, N.E. Starikov, D.A. Provotorov // *Izvestija Tul'skogo gosudarstvennogo universiteta. Tehnicheskie nauki*. 2015. № 8-2. S. 181-188.

83. Vybory dispersnosti napolnitelja iz chastic dihal'kogenidov vol'frama dlja sozdanija smazochnogo kompozicionnogo materiala / A.D. Breki, O.V. Tolochko, E.S. Vasil'eva, A.E. Gvozdev, N.E. Starikov, D.A. Provotorov, A.A. Kalinin // *Izvestija Tul'skogo gosudarstvennogo universiteta. Tehnicheskie nauki*. 2015. № 7-1. S. 235-243.

84. Ocenka vlijanija razmera chastic i koncentracii poroshkov gornyh porod na protivoznosnye svojstva zhidkih smazochnyh kompozicij / V.V. Medvedeva, M.A.

Skotnikova, A.D. Breki, N.A. Krylov, Ju.A. Fadin, Sergeev A.N., Provotorov D.A., Gvozdev A.E., Starikov N.E. // *Izvestija Tul'skogo gosudarstvennogo universiteta. Tehnicheskie nauki*. 2015. № 11-1. S. 57-65.

85. Vlijanie smazochnogo kompozicionnogo materiala s nanochasticami disul'fida vol'frama na trenie v podshipnikah kachenija / A.D. Breki, V.V. Medvedeva, Ju.A. Fadin, O.V. Tolochko, E.S. Vasil'eva, A.N. Sergeev, D.A. Provotorov, A.E. Gvozdev, N.E. Starikov // *Izvestija Tul'skogo gosudarstvennogo universiteta. Tehnicheskie nauki*. 2015. № 11-1. S. 78-86.

86. Ocenka vzaimodejstvija mezhdu nanochasticami dihal'kogenidov vol'frama v srede zhidkogo smazochnogo materiala / A.D. Breki, O.V. Tolochko, E.S. Vasil'eva, A.E. Gvozdev, D.A. Provotorov, N.E. Starikov // *Izvestija Tul'skogo gosudarstvennogo universiteta. Tehnicheskie nauki*. 2015. № 7-2. S. 8-14.

87. Ocenka vlijanija zhidkogo smazochnogo kompozicionnogo materiala s nanochasticami geomodifikatora na trenie v podshipnikovom uzle / A.D. Breki, O.V. Tolochko, N.E. Starikov, D.A. Provotorov, N.N. Sergeev, E.V. Ageev, A.E. Gvozdev // *Izvestija Jugo-Zapadnogo gosudarstvennogo universiteta: Serija: Tehnika i tehnologii*. 2015. №3(16). S.17-23.

88. Kompleksnyj podhod k issledovaniju jekstremal'nyh jeffektov v metallicheskih, kompozicionnyh i nanokristallicheskih materialah: monografija / A.E. Gvozdev, N.N. Sergeev, A.N. Sergeev, D.A. Provotorov, V.I. Zolotuhin, A.D. Breki, P.N. Medvedev, M.N. Gavrilin, G.M. Zhuravlev, D.V. Malij, Ju.S. Dorohin, D.N. Bogoljubova, A.A. Kalinin, D.N. Romanenko, I.V. Minaev, O.V. Kuzo-vleva, N.E. Proskurjakov, A.S. Pustovgar, Ju.E. Titova, I.V. Tihonova; pod red. d-ra tehn. nauk, prof. A.E. Gvozdeva. Tula: Izdatel'stvo TulGU, 2014. 128 s.

89. Tribotekhnicheskie svojstva zhidkih smazochnyh kompozicionnyh materialov, sodержashhih poluchennye metodom gazofaznogo sinteza vysokodispersnye disul'fid i diselenid vol'frama: monografija / A.D. Breki, E.S. Vasil'eva, O.V. Tolochko, N.N. Sergeev, A.E. Gvozdev, N.E. Starikov; pod. red. A.D. Breki. Tula: Izd-vo TulGU, 2014. 152s.
90. Zhidkie smazochnye kompozicionnye materialy, sodержashhie vysokodispersnye napolniteli, dlja podshipnikovyh uzlov upravljajemyh sistem: monografija / A.D. Breki, E.S. Vasil'eva, O.V. Tolochko, N.N. Sergeev, A.E. Gvozdev, N.E. Starikov. Tula: Izd-vo TulGU, 2014. 144 s.
91. Mehanicheskie svojstva konstrukcionnyh i instrumental'nyh stalej v sostojanii predprevrashhenija pri termomehanicheskom vozdeystvii / A.E. Gvozdev, A.G. Kolmakov, O.V. Kuzovleva, N.N. Sergeev, I.V. Tihonova // Deformacija i razrushenie materialov. 2013. № 11. S. 39-43.
92. Gvozdev A.E. Proizvodstvo zagotovok bystrorezhushhego instrumenta v uslovijah sverhplasticnosti. M.: Mashinostroenie, 1992. 176 s.
93. Breki A.D., Gvozdev A.E., Kolmakov A.G., Starikov N.E., Provotorov D.A., Sergeyev N.N., Khonelidze D.M. On friction of metallic materials with consideration for superplasticity phenomenon // Inorganic materials: Applied Research. 2017. T. 8. № 1. P. 126-129.
94. Breki A.D., Didenko A.L., Kudryavtsev V.V., Vasilyeva E.S., Tolochko O.V., Kolmakov A.G., Gvozdev A.E., Provotorov D.A., Starikov N.E., Fadin Yu.A. Synthesis and dry sliding behavior of composite coating with (R-OOO)FT polyimide matrix and tungsten disulfide nanoparticle filler // Inorganic materials: Applied Research. 2017. T. 8. № 1. P. 32-36.
95. Composite coatings based on A-OOO polyimide and WS<sub>2</sub> nanoparticle filler / Breki A.D., Didenko A.L., Kudryavtsev V.V., Vasilyeva E.S., Tolochko O.V., Gvozdev A.E., Sergeyev N.N. // Inorganic materials: Applied Research. – 2017. – T. 8. – № 1. – P. 56-59.
96. Fazovyy sostav chastic poroshka, poluchennogo jelektroerozionnym dispergировaniem splava VK8 v butilovom spirte / E.V. Ageeva, A.Ju. Altuhov, S.S. Gulidin, E.V. Ageev, A.A. Gorohov // Izvestija Jugo-Zapadnogo gosudarstvennogo universiteta. Serija: Tehnika i tehnologii. 2016. № 1 (18). S. 20-25.
97. Razmernye harakteristiki bronzovogo jelektroerozionnogo poroshka, poluchennogo v vode / E.V. Ageeva, E.V. Ageev, V.Ju. Chaplygin, A.A. Gorohov // Izvestija Jugo-Zapadnogo gosudarstvennogo universiteta. Serija: Tehnika i tehnologii. 2016. № 1 (18). S. 30-35.
98. Rentgenospektral'nyj mikroanaliz nihromovogo poroshka, poluchennogo metodom jelektroerozionnogo dispergированиja v srede kerosina / E.V. Ageev, A.A. Gorohov, A.Ju. Altuhov, A.V. Shherbakov, S.V. Hardikov // Izvestija Jugo-Zapadnogo gosudarstvennogo universiteta. 2016. № 1 (64). S. 26-31.
99. Ageeva E.V., Ageev E.V., Hardikov S.V. Provedenie rentgenospektral'nogo mikroanaliza poroshka sharikopodshipnikovoj stali // Izvestija Jugo-Zapadnogo gosudarstvennogo universiteta. Serija: Tehnika i tehnologii. 2015. № 2 (15). S. 17-20.
100. Bystrorezhushhaja stal', dispergировannaja v kerosine / E.V. Ageeva, E.V. Ageev, E.A. Vorob'ev, M.A. Zubarev // Izvestija Jugo-Zapadnogo gosudarstvennogo universiteta. 2014. № 5 (56). S. 21-25.