

УДК 621.791

**Н.Н. Сергеев**, д-р техн. наук, профессор, ФГБОУ ВПО «ТГПУ им. Л.Н Толстого» (Тула, Россия) (e-mail: technology@tspu.tula.ru)

**А.Н. Сергеев**, д-р пед. наук, профессор, ФГБОУ ВПО «ТГПУ им. Л.Н Толстого» (Тула, Россия) (e-mail: ansergueev@mail.ru)

**С.Н. Кутепов**, канд. техн. наук, профессор, ФГБОУ ВПО «ТГПУ им. Л.Н Толстого» (Тула, Россия) (e-mail: kutepov.sergei@mail.ru)

**А.Е. Гвоздев**, д-р техн. наук, профессор, ФГБОУ ВПО «ТГПУ 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)

### **ДИФФУЗИЯ ВОДОРОДА В СВАРНЫХ СОЕДИНЕНИЯХ КОНСТРУКЦИОННЫХ СТАЛЕЙ**

*Высокопрочные низколегированные стали очень широко используются в строительных сварных металлоконструкциях. Основным преимуществом указанных сталей является хорошее сочетание прочно-сти и ударной вязкости, а также их свариваемость. Однако при сварке высокопрочных низколегированных сталей, в процессе охлаждения сварного шва до температуры ниже 150-100 °С может существовать риск возникновения в зоне сварного соединения объемных дефектов кристаллического строения – холодных трещин.*

*Экспериментально установлено, что одним из факторов, способствующих образованию таких холодных трещин, может быть окклюзия водорода, в атмосфере плазмы дуги в затвердевающем металле сварного шва, из которого диффузионный водород может диффундировать в различные области сварного шва, после охлаждения. Водородное растрескивание обычно имеет замедленный характер, т.е. трещины могут возникнуть через несколько дней после завершения процесса сварки. Как правило, водородное растрескивание происходит либо в исходной стали в околосшовной зоне, либо в металле сварного шва, что важно, актуально и давно исследуется различными научными школами.*

*Современные технологии обработки высокопрочных низколегированных сталей значительно улучшили качество основного материала путем снижения количества углерода и примесей, что повысило устойчивость сварного шва в зоне термического влияния (ЗТВ) к индуцированному водородом холодному растрескиванию.*

*В статье представлены современные подходы к определению коэффициента диффузии водорода в сварных соединениях высокопрочных низколегированных сталей. С учетом температуры, градиента химического потенциала и условий непрерывности рассмотрен процесс массопереноса водорода под влиянием диффузионно-неоднородных сред. Показано, что локальные эффекты изменения давления и химического потенциала возможно описать, используя уравнение обобщенного потенциала диффундирующего вещества. Представлены аналитические выражения для определения кажущегося коэффициента диффузии водорода на различных локальных участках сварного соединения в зависимости от температуры.*

**Ключевые слова:** диффузия, коэффициент диффузии, диффузионный водород, металл сварного шва, зона термического влияния, сварные соединения.

**DOI:** 10.21869/2223-1560-2017-21-6-85-95

**Ссылка для цитирования:** Диффузия водорода в сварных соединениях конструкционных сталей / Н.Н. Сергеев, А.Н. Сергеев, С.Н. Кутепов, А.Е. Гвоздев, Е.В. Агеев // Известия Юго-Западного государственного университета. 2017. Т. 21, № 6(75). С.85-95.

\*\*\*

Высокопрочные низколегированные стали очень широко используются в строительных сварных металлоконструкциях. Основным преимуществом указанных сталей является хорошее сочетание прочности и ударной вязкости, а также их

свариваемость. Однако при сварке высокопрочных низколегированных сталей, в процессе охлаждения сварного шва до температуры ниже 150-100 °С может существовать риск возникновения в зоне сварного соединения объемных дефектов

кристаллического строения – холодных трещин.

Экспериментально установлено, что одним из факторов, способствующих образованию таких холодных трещин, может быть окклюзия водорода, в атмосфере плазмы дуги в затвердевающем металле сварного шва, из которого диффузионный водород может диффундировать в различные области сварного шва, после охлаждения. Водородное растрескивание обычно имеет замедленный характер, т.е. трещины могут возникнуть через несколько дней после завершения процесса сварки. Как правило, водородное растрескивание происходит либо в исходной стали в околошовной зоне, либо в металле сварного шва, что важно, актуально и давно исследуется различными научными школами [16-19, 22, 23].

Современные технологии обработки высокопрочных низколегированных сталей значительно улучшили качество основного материала путем снижения количества углерода и примесей, что повысило устойчивость сварного шва в зоне термического влияния (ЗТВ) к индуцированному водородом холодному растрескиванию.

Для углеродисто-марганцевых и высокопрочных низколегированных сталей растрескивание в ЗТВ может являться основной формой хрупкого разрушения, вызванного водородом. На практике это охватывает стали с пределом текучести от 350 до 600 МПа. Наиболее часто растрескивание в ЗТВ, проявляется в виде растрескивания в корне сварного шва, так как на данном участке сварного соединения имеет место наибольшая концентрация локальных (пиковых) напряжений.

Для сверхпрочных сталей с пределом текучести более 600 МПа, водородное

растрескивание металла сварного шва является преобладающей формой растрескивания, которое обычно происходит либо поперечно, либо продольно к направлению сварки [1-5].

Авторы работ [1-3, 6-8] показали, что индуцированное водородом холодное растрескивание в металле многопроходных сварных швов происходит при накоплении диффузионного водорода выше определенной критической концентрации,  $H_{cr}$ . Для анализа динамического поведения диффузионного водорода, процесс диффузии может быть описан в терминах уравнения массопереноса, с введением коэффициента активности диффундирующего вещества [6, 7]. Это позволяет определять диффузию и накопление водорода в условиях, когда свойства диффузионной среды изменяются локально и при определенных распределениях напряжений и деформаций в условиях воздействия на материал шва сопряженных полей различной природы [25, 26].

Стальной сварной шов невозможно рассматривать в качестве сплошной среды для диффузии водорода, так как он состоит из областей, составленных из различных микроструктур, в то время как ЗТВ ферритной стали включает в себя главным образом закаленные, бейнитно-мартенситные продукты структурных превращений с относительно высокой плотностью дислокаций. Сварные соединения, менее закаленные по своей природе, и имеют микроструктуру бейнита или феррита. При этом плотность дислокаций, количество и морфологии включений и частиц второй фазы, действующих как ловушки для диффузионного водорода, также различны между ЗТВ и металлом сварного шва [6, 7]. Следовательно,

диффузия водорода под влиянием диффузной среды неравномерна по своей природе, из-за температурных эффектов и преобладает над массопереносом, а также зависит от степени однородности микроструктур, плотности дислокаций, полей напряжений и деформаций в области сварного шва [7, 9].

Предположим, что диффузия происходит только в направлении оси  $x$  (так называемый линейный, или одномерный случай). При этом концентрация изменяется в направлении оси  $x$ , а в плоскостях, перпендикулярных к направлению диффузии, постоянна. Температуру предполагаем постоянной. Тогда диффузия вещества определяется вторым законом Фика [7, 10], который связывает изменение концентрации веществ в рассматриваемом объеме по времени –  $c(x, t)$ :

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \nabla^2 c = D \left( \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \right), \quad (1)$$

где  $c$  – концентрация диффундирующего вещества;  $t$  – время, и  $D$  – коэффициент диффузии;  $\Delta = \nabla^2$  – оператор Лапласа;  $\nabla$  – оператор Гамильтона-Набла.

Общее уравнение диффузии вещества в гетерогенной среде может быть записано в виде [6, 7]:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = -\nabla J, \quad (2)$$

где  $J$  – поток диффундирующего вещества, который может быть определен в терминах химического потенциала диффундирующего вещества  $\mu$ , в виде [6, 7]:

$$J = - \left[ \frac{Dc}{RT} \right] \nabla \mu, \quad (3)$$

где  $R$  – универсальная газовая постоянная;  $T$  – абсолютная температура.

Химический потенциал  $\mu$ , применяемый в термодинамике, определяется как [6, 10]:

$$\mu = \frac{\partial G'}{\partial n} = G_0 + RT \ln(x) = \mu_0 + RT \ln(a). \quad (4)$$

$$a = \gamma c, \quad (5)$$

где  $G'$  – свободная энергия Гиббса в системе;  $\partial n$  – изменение количества атомов вещества в системе;  $a$  – активность диффундирующего вещества;  $\gamma$  – коэффициент активности диффундирующего вещества.

Объединяя уравнения (2-5), получим общее уравнение диффузии вещества [6]:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \nabla \cdot \left\{ \left[ \left( \frac{D}{\gamma} \right) \nabla(\gamma c) \right] + \left[ \left( \frac{Dc}{T} \right) (\ln(\gamma c)) \nabla T \right] \right\}. \quad (6)$$

В сварном соединении на стадии его охлаждения, массообмен в определенной локальной точке оценивается в определенный момент времени. Таким образом, изменение температуры в течение промежутка времени можно считать очень малым по отношению к абсолютной температуре (т.е.  $\nabla T \approx 0$ ). Это приближение позволяет привести уравнение (6), к следующему виду [6]:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \nabla \cdot \left[ \left( \frac{D}{\gamma} \right) \nabla(\gamma c) \right] \quad (7a)$$

или

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \nabla \cdot (D \nabla c) + \nabla \cdot \left[ \left( \frac{Dc}{\gamma} \right) \nabla \gamma \right]. \quad (7b)$$

Если предположить, что коэффициент диффузии  $D$  и обобщенный коэффициент активности  $\gamma$  не зависят от местоположения, то  $\nabla D = 0$  и  $\nabla \gamma = 0$  [7]. Тогда уравнение (7a), с точки зрения активности диффундирующего вещества, в соответствии с уравнением (5) примет вид [6]:

$$\frac{\partial a}{\partial t} = \frac{a}{\gamma} \frac{\partial \gamma}{\partial t} + \gamma \nabla \cdot \left[ \left( \frac{D}{\gamma} \right) \nabla a \right]. \quad (8)$$

В определенный момент времени  $t$ , любое изменение температуры  $T$  приводит к соответствующему изменению концентрации диффундирующего вещества  $c$  и, следовательно, также его активности  $a$ .

Если предположить, что коэффициент активности  $\gamma$  не зависит от времени  $t$ , то  $\partial\gamma/\partial t = 0$  и уравнение (8) можно записать в виде [6]:

$$\frac{\partial a}{\partial t} = \gamma \nabla \cdot \left[ \left( \frac{D}{\gamma} \right) \nabla a \right]. \quad (9)$$

Данное уравнение выражает массоперенос в системе с точки зрения градиента активности диффундирующего вещества  $\nabla a$ , в сочетании с коэффициентом активности вещества  $\gamma$  и коэффициентом диффузии  $D$ . При этом коэффициенты диффузии и активности сильно зависят от температуры, микроструктуры и напряжения.

В отличие от общей диффузии, диффузия водорода под влиянием диффузионных сред имеет неоднородную природу [9]. Таким образом, второй закон Фика в виде уравнения (1) не может достаточно полно описать диффузию водорода в сварных соединениях.

Уравнение (1) может быть изменено с учетом влияния температуры  $T$  на диффузию водорода. Тогда с учетом [9], получаем:

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \kappa \left( \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} \right), \quad (10)$$

$$\kappa = \frac{\lambda}{\rho C}, \quad (11)$$

где  $\kappa$  – тепловой коэффициент диффузии,  $\lambda$  – теплопроводность и  $\rho C$  – объем удельной теплоемкости материала.

Объединяя уравнения (10) и (11), получим общее уравнение в зависимости от температуры:

$$\rho C \left( \frac{\partial T}{\partial t} \right) = \lambda \left( \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} \right). \quad (12)$$

На практике это, градиент потенциала  $\mu$ , который может регулировать диффузию водорода в любой среде. Общий химический состав в системе всегда остается одним и тем же, изменяется только

температура  $T$  и локальные концентрации  $c_i$  [9]. Таким образом, условие непрерывности на границе А-В между двумя отдельными концентрациями,  $c_1$  и  $c_2$ , могут быть выражены в терминах химического потенциала водорода  $\mu$ , в виде [9]:

$$\mu_A = \mu_B \Rightarrow \mu_0 + RT \ln(\gamma_\alpha c_1) = \mu_0 + RT \ln(\gamma_\beta c_2). \quad (13a)$$

Таким образом, отсюда следует, что:

$$\begin{aligned} \gamma_\alpha c_1 = \gamma_\beta c_2 &\Rightarrow \gamma_\alpha = \left( \frac{c_2}{c_1} \right) \gamma_\beta \Rightarrow \\ \Rightarrow \gamma_\beta &= \left( \frac{c_1}{c_2} \right) \gamma_\alpha. \end{aligned} \quad (13b)$$

Таким образом градиент химического потенциала,  $\nabla \mu$ , по сравнению с уравнением (3), определяет массовую диффузию водорода.

Поток диффундирующего вещества  $J$ , который диффундирует в любой системе, в условиях локального изменения давления  $P$  и химического потенциала  $\mu'$ , может быть выражен, в соответствии с уравнением (3), в виде [6]:

$$J = - \left[ \frac{Dc}{RT} \right] \nabla (-PV^* + \mu'), \quad (14)$$

где  $V^*$  – парциальный молярный объем диффундирующего вещества (водорода), и  $P$  – гидростатическое давление, представленное в виде [7]:

$$P = - \frac{(\sigma_x + \sigma_y + \sigma_z)}{3}, \quad (15)$$

где  $\sigma_x, \sigma_y, \sigma_z$  – напряжения в точке среды.

В этом случае химический потенциал  $\mu$ , определяемый формулами (4) и (5), может быть выражен в виде:

$$\mu = \mu_0 + RT \ln(a) = \mu_0 + RT \ln(\gamma_m c), \quad (16)$$

где  $\gamma_m$  – коэффициент активности, определяемый типом микроструктуры и величиной пластической деформации [7].

Сравнение формул (3) и (14) дает следующее соотношение, которое включает эффекты локального изменения давления и химического потенциала в потоке

диффундирующего вещества. Это соотношение определяется [7, 11] путем введения термина – обобщенный потенциал диффундирующего вещества,  $\Phi$ :

$$\Phi = PV^* + \mu.$$

(17)

Объединяя уравнения (16) и (17), получим уравнение для обобщенного потенциала  $\Phi$ :

$$\begin{aligned} \Phi &= \mu_0 + RT \ln(\gamma_m c) + PV^* = \\ &= \mu_0 + RT \ln(\gamma_m c) + RT \ln \left[ \exp \left( \frac{PV^*}{RT} \right) \right]. \end{aligned} \quad (18)$$

Представив последний член уравнения (18) в виде

$$\exp \left( \frac{PV^*}{RT} \right) = \gamma_P,$$

получим окончательное уравнение обобщенного потенциала  $\Phi$  в виде [7]

$$\Phi = \mu_0 + RT \ln(\gamma_m \cdot \gamma_P \cdot c). \quad (19)$$

Аналогично коэффициент активности можно записать в виде обобщенного коэффициента активности  $\gamma$  диффундирующего вещества, определяемого как [7]:

$$\gamma = \gamma_m \cdot \gamma_P, \quad (20)$$

где  $\gamma_m$  и  $\gamma_P$  – интерактивные коэффициенты активности, связанные с микроструктурой, пластической деформацией и напряжением, соответственно.

Данные [6, 7, 20] о влиянии пластической деформации и легирующих элементов на окклюзию водорода показали, что введение интерактивных коэффициентов активности позволяет включить эффекты пластической деформации, микроструктуры и напряжения в анализ диффузии водорода и его накопления. Однако с точки зрения термодинамического подхода указанные коэффициенты можно рассматривать лишь в качестве весовых функций, а не фактических коэффициентов активности, поскольку они не коррелируют с атомным связыванием

между водородом и другими элементами в твердых растворах.

Альтернативный подход [7] для анализа диффузии водорода заключается в применении обобщенного коэффициента активности  $\gamma g$  вместо интерактивных коэффициентов активности, выраженного в виде

$$\gamma_g = \frac{\left\{ \exp \frac{PV_H^*}{RT} \right\}}{\left\{ 1 + 0,001228 \cdot V_{\text{pore}} \cdot \exp \left[ \frac{6733}{RT} \right] \right\}};$$

$$V_{\text{pore}} (\%) = V_0 + 0,0123 \varepsilon_p,$$

где  $\varepsilon_p$  – эквивалентная пластическая деформация;  $V_0$  – зависимый от микроструктуры параметр, связанный с конкретной областью сварного шва;  $V_{\text{pore}}$  – параметр для объема микропор (%), относящихся к доступным местам улавливания водорода в решетке.

Когда коэффициент активности  $\gamma$  в системе локально уменьшается, потенциал или активность диффундирующего вещества, а, также уменьшается в соответствии с уравнением (5). Таким образом, массовая диффузия приводит к локальному накоплению водорода в материале. Влияние трехосных напряжений усиливает накопление водорода [11].

Коэффициент активности  $\gamma$  и коэффициент диффузии водорода  $D$  изменяются в широких пределах по всему сварному соединению, так как микроструктура ЗТВ и сварного шва претерпевают температурные изменения, вызванные последовательными термомеханическими сварочными циклами. Кроме того, напряжения и пластические деформации будут существенно различаться, особенно вблизи тех областей, где в свариваемых деталях существуют геометрические концентраторы напряжений, такие как подрезы, несплавления, непровары в корне, которые являются местами лока-

лизации остаточных напряжений, где наиболее вероятно образование холодных трещин [12, 13].

Теории [6, 7, 9, 14], определяющие водородный потенциал  $\mu$ , обычно предполагают, что диффузионный водород, отвечающий за холодное растрескивание, находится во временно захваченном состоянии (кроме остаточного водорода), и что никакие химические реакции не происходят, когда решетка пропускает водород, диффундирующий к местам скопления водородных ловушек. Исходя из этих предположений, можно сформулировать два условия [6], которые должны выполняться на границе  $\alpha$ - $\beta$  между узлом решетки и местами скопления ловушек: 1) условие непрерывности водородного потенциала  $\mu$  означает, что изменение значения  $\mu$  через границу должно быть равномерным, и 2) условие сохранения потока диффундирующего водорода, которое означает, что поток  $J$  плавно непрерывен на границе.

Согласно условию непрерывности водородного потенциала  $\mu$  получим:

$$\mu_{\alpha} = \mu_{\beta}, \quad (21)$$

где индексы  $\alpha$  и  $\beta$  обозначают узлы решетки и места скопления ловушек на границах, соответственно.

Выполнив преобразование уравнения (21) с учетом уравнений (4) и (5), получим уравнение для условия непрерывности:

$$\gamma_{\alpha} c_{\alpha} = \gamma_{\beta} c_{\beta}. \quad (22)$$

Условие, что водородный потенциал плавно непрерывен через границу  $\alpha$ - $\beta$ , позволяет записать следующее соотношение:

$$\nabla \mu_{\alpha} = \nabla \mu_{\beta}. \quad (23)$$

Исходя из условия сохранения потока водорода на границе  $\alpha$ - $\beta$ , имеем:

$$J_{\alpha} = J_{\beta}. \quad (24)$$

Объединяя уравнения (24) и (3), получим уравнение для условия сохранения:

$$\left[ \frac{D_{\alpha} c_{\alpha}}{RT} \right] \nabla \mu_{\alpha} = \left[ \frac{D_{\beta} c_{\beta}}{RT} \right] \nabla \mu_{\beta}. \quad (25)$$

Подставляя уравнение (23) в уравнение (25), можно записать следующее соотношение:

$$D_{\alpha} c_{\alpha} = D_{\beta} c_{\beta}. \quad (26a)$$

Объединение уравнений (26a) и (22) допускает альтернативное выражение для уравнения (26a), которое может быть записано в виде:

$$\frac{D_{\alpha}}{\gamma_{\alpha}} = \frac{D_{\beta}}{\gamma_{\beta}}. \quad (26b)$$

В условиях, определяемых уравнениями (22), (23) и (25), коэффициент диффузии водорода  $D_{\beta}$  в месте скопления ловушек на границе  $\alpha$ - $\beta$  зависит от отношения локальной равновесной концентрации ( $c_{\alpha}/c_{\beta}$ ) или, от обратного отношения коэффициентов активности  $[(1/\gamma_{\alpha})/(1/\gamma_{\beta})]$  на каждом участке границы  $\alpha$ - $\beta$ .

Помимо условий, определяемых уравнениями (21)-(26), альтернативный подход [15] определяет водородный потенциал  $\Phi$  на основе концентрации водорода согласно закону Сивертса, в виде:

$$\Phi = \left( \frac{P_{H_2}}{P_0} \right)^{0.5} = \frac{c}{S_H^{\alpha}}, \quad (27)$$

где  $P_{H_2}$  – парциальное давление водорода;  $P_0$  – общее давление,  $c$  – концентрация водорода,  $S_H^{\alpha}$  – растворимость водорода в  $\alpha$ -железе при давлении 0,1 МПа, рассчитанная как функция температуры  $T$  и подчиняющаяся уравнению вида:

$$\lg S_H^{\alpha} = 1,677 - 1420/T. \quad (28)$$

Формулы (27) и (28) позволяют описать диффузию водорода в сварном шве путем вариационных расчетов с использованием потенциала водорода  $\Phi$  [7, 15, 16].

Для аналитического описания диффузии водорода необходимо определить кажущийся коэффициент диффузии во-

дорода,  $D_H$ , в стали в зависимости от температуры. Выбор подходящего значения  $D_H$  является сложной проблемой, из-за широкого разброса получаемых величин. Широкий разброс в кажущихся значениях  $D_H$  зависит от следующих факторов: микроструктуры, химического состава, наличия обратимых водородных ловушек и состояния поверхности исследуемого образца.

В общем случае для расчета кажущегося коэффициента диффузии водорода  $D_H$  в различных температурных областях используют следующие аналитические уравнения [6, 7, 20]:

$$D_H = 1,51 \times 10^{-2} \times \exp[-11970 / RT]; \quad (29a)$$

$\theta \geq 500^\circ\text{C}$

$$D_H = 1,4 \times 10^{-3} \times \exp[-3200 / RT]; \quad (29b)$$

$200 \leq \theta < 500^\circ\text{C}$

$$D_H = 0,12 \times \exp[-7820 / RT]; \quad \theta < 200^\circ\text{C}, (29c)$$

где  $D_H$  (или  $D_a$ ) – кажущийся коэффициент диффузии для водорода в стали ( $\text{см}^2/\text{с}$ ),  $R$  – универсальная газовая постоянная;  $T$  – температура (К), а  $\theta$  – температура ( $^\circ\text{C}$ ).

Другой подход [7, 15] для расчета  $D_H$  и его концентрации в сварных швах непосредственно без использования водородного потенциала заключается в получении коэффициентов диффузии водорода, зависящих от микроструктуры, для каждой области сварного соединения. В таком случае для температурной области от 20 до 200  $^\circ\text{C}$  можно использовать уравнения (30a) - (30c) [15] для исходной стали, ЗТВ и металла шва соответственно:

исходная сталь

$$D_H = 0,89 \times \exp[-8856 / RT]; \quad (30a)$$

$$\text{ЗТВ } D_H = 0,31 \times \exp[-7990 / RT]; \quad (30b)$$

металл сварного шва

$$D_H = 1,22 \times 10^{-2} \times \exp[-5200 / RT]. (30c)$$

Таким образом, кажущиеся коэффициенты диффузии могут быть рассчитаны

в зависимости от конкретной локальной области сварного соединения [7].

Полученные аналитические результаты позволяют описать диффузию водорода в сварных соединениях, имеющих сложную геометрию, в условиях, когда коэффициент диффузии водорода изменяется в зависимости от времени, температуры и местоположения.

Данные результаты могут быть использованы при создании ресурсосберегающих процессов обработки материалов [24-35].

*Работа выполнена по проекту №11.6682.2017/8.9.*

### Список литературы

1. Okuda N., Ogata Y., Nishikawa Y., Aoki T., Goto A., Abe T. Hydrogen-induced cracking susceptibility in high-strength weld metal. *Welding Journal*, 1987, vol. 66, pp. 141-146 s.
2. Yatake T., Yurioka N. Studies of delayed cracking in steel weldments (Report 3). *Journal of the Japan Welding Society*. 1981, vol. 50, no. 3, pp. 291-296.
3. Suzuki H., Yurioka N. Prevention against cold cracking in welding steels. *Australian Welding Journal*, 1982, vol. 27, pp. 9-27.
4. Karppi R. A. Stress Field Parameter for Weld Hydrogen Cracking. Technical Research Centre of Finland Publications. 1982, no. 9, 119 p.
5. Graville B.A. A survey review of weld metal hydrogen cracking. *Welding in the World*, 1986, vol. 24, no. 9/10, pp. 190-199.
6. An analysis of microstructure, strain and stress on the hydrogen accumulation in the weld heat-affected zone / Yurioka N., Ohshita S., Nakamura H., Asano K.. IIW-Doc. IX-1161-80. Nippon Steel Corporation, The International Institute of Welding, Japan, 1980. 18 p.
7. Yurioka N. A review of numerical analyses on the hydrogen diffusion in welding of steel. IIW-Doc. IX-1553-89. Nippon

Steel Corporation, The International Institute of Welding, Japan, July 1989. 15 p.

8. Yurioka N. Predictive methods for prevention and control of hydrogen assisted cold cracking. IW-Doc. IX-1938-99. Nippon Steel Corporation, The International Institute of Welding, Japan, 1999. 16 p.

9. Yurioka N. Diffusion and accumulation of hydrogen in multiple-pass welds. Special Visitors Lectures. Nippon Steel Corporation, Chiba, Japan, 1999.

10. Porter D.A., Easterling K.E. Phase Transformations in Metals and Alloys. Chapman & Hall, London, U.K., 1992. 514 p.

11. Роль пиковых напряжений в образовании холодных трещин в сварных соединениях закаливающих сталей / Ю.А. Стеренбоген, Д.В. Васильев, Э.Л. Демченко, Д.П. Новикова // Автомат. сварка. 2006. № 4. С. 11-20.

12. Махненко В.И. Ресурс безопасной эксплуатации сварных соединений и узлов современных конструкций. Киев: Наук. думка, 2006. 618 с.

13. Гавронойский А.А. Влияние диффузионного водорода на сопротивляемость замедленному разрушению сварных соединений высокоуглеродистой стали // Автомат. сварка. 2013. № 5. С. 15-21.

14. Yurioka N., Nakamura H. Investigation of the mass diffusion equation with activity as a variable. Journal of the Japan Welding Society, 1979, vol. 48, no. 9, pp. 726-730.

15. Sleptsov O.I., Mikhailov V.E., Smiyan O.D. Relationship between the delayed fracture process in-welds and kinetics of hydrogen redistribution. Document MIS 1X-1557-89, 1989. 28 p.

16. Шаповалов В.И. Легирование водородом. Днепропетровск: Журфонд, 2013. 385 с.

17. Шоршоров М.Х. Металловедение сварки стали и сплавов титана. М.: Наука, 1965. 336 с.

18. Чернышева Т.А. Границы зерен в металле сварных соединений. М.: Наука, 1986. 125 с.

19. Сергеев Н. Н. Механические свойства и внутреннее трение высоко-

прочных сталей в коррозионных средах: автореф. дис. ... д-ра. техн. наук: 01.04.07. Самара, 1996. 38 с.

20. Johnson E.W., Hill M.L. The diffusivity of hydrogen in alpha iron. Transactions of the Metallurgical Society of AIME, 1960, vol. 218, pp. 1104-1112.

21. Oriani R.A. The diffusion and trapping of hydrogen in steel. Acta Metall, 1970, vol. 18, pp. 147-157.

22. Процессы взаимной диффузии в сплавах: монография / И.Б. Боровский, К.П. Гуков, И.Д. Марчукова, Ю.Э. Угасте; под ред. К.П. Гурова. М.: Наука, 1978. 359 с.

23. Взаимная диффузия в многофазных металлических системах / К.П. Гуков, Б.А. Карташкин, Ю.Э. Угасте; под ред. К.П. Гурова. М.: Наука, 1981. 350 с.

24. Технология металлов и сплавов: учебник / Н.Н. Сергеев, А.Е. Гвоздев, Н.Е. Стариков, В.И. Золотухин, А.Н. Сергеев, А.Д. Бреки, О.В. Кузовлева, Г.М. Журавлев, Д.А. Провоторов; под ред. проф. Н.Н. Сергеева. Тула: Изд-во ТулГУ, 2017. 490 с.

25. Сопряженные поля в упругих, пластических, сыпучих средах и металлических труднодеформируемых системах: монография / Э.С. Макаров, В.Э. Ульченкова, А.Е. Гвоздев, Н.Н. Сергеев, А.Н. Сергеев; под ред. проф. А.Е. Гвоздева. Тула: Изд-во ТулГУ, 2016. 526 с.

26. Теория пластичности дилатирующих сред: монография / Э.С. Макаров, А.Е. Гвоздев, Г.М. Журавлев; под ред. проф. А.Е. Гвоздева. 2-е изд. перераб. и доп. Тула: Изд-во ТулГУ, 2015. 337 с.

27. Роль процесса зародышеобразования в развитии некоторых фазовых переходов второго рода / А.Е. Гвоздев, Н.Н. Сергеев, И.В. Минаев, И.В. Тихонова, А.Г. Колмаков // Материаловедение. 2015. № 1. С. 15-21.

28. Влияние деформационной повреждаемости на формирование механических свойств малоуглеродистых сталей / Г.М. Журавлев, А.Е. Гвоздев, Н.Н. Сергеев, Д.А. Провоторов // Производство проката. 2015. № 12. С. 9-13.



29. Формирование механических свойств углеродистых сталей в процессах вытяжки с утонением / А.Е. Гвоздев, Г.М. Журавлев, А.Г. Колмаков // Технология металлов. 2015. № 11. С. 17-29.

30. Влияние разнотерности аустенита на кинетику перлитного превращения в мало- и среднеуглеродистых низколегированных сталях / А.Е. Гвоздев, А.Г. Колмаков, Д.А. Провоторов, И.В. Минаев, Н.Н. Сергеев, И.В. Тихонова // Материаловедение. 2014. № 7. С. 23-26.

31. Особенности протекания процессов разупрочнения при горячей деформации алюминия, меди и их сплавов / А.Е. Гвоздев, А.Г. Колмаков, Д.Н. Боголюбова, Н.Н. Сергеев, И.В. Тихонова, Д.А. Провоторов // Материаловедение. 2014. № 6. С. 48-55.

32. Распределение температур и структура в зоне термического влияния для стальных листов после лазерной резки / А.Е. Гвоздев, Н.Н. Сергеев, И.В. Минаев, А.Г. Колмаков, И.В. Тихонова, А.Н. Сергеев, Д.А. Провоторов, Д.М. Хонен-

лидзе, Д.В. Малий, И.В. Гольшев // Материаловедение. 2016. № 9. С. 3-7.

33. Механизмы водородного растрескивания металлов и сплавов, связанные с усилением дислокационной активности / Н.Н. Сергеев, С.Н. Кутепов, А.Е. Гвоздев, Е.В. Агеев // Известия Юго-Западного государственного университета. 2017. Т. 21, № 2(71). С. 32-47.

34. 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.

35. Перспективные стали для кожухов доменных агрегатов / Н.Н. Сергеев, А.Е. Гвоздев, А.Н. Сергеев, И.В. Тихонова, С.Н. Кутепов, О.В. Кузовлева, Е. В. Агеев // Известия Юго-Западного государственного университета. Серия: Техника и технологии. 2017. Т. 7, № 2(23). С. 6-15.

*Поступила в редакцию 25.10.17*

UDC 621.791

**N.N. Sergeev**, Doctor of Engineering Sciences, 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: ansergueev@mail.ru)

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

**A.E. Gvozdev**, Doctor of Engineering Sciences, 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, Russia) (e-mail: ageev\_ev@mail.ru)

## **DIFFUSION OF HYDROGEN IN WELDED JOINTS OF STRUCTURAL STEELS**

*High-strength low-alloy steels are widely used in the construction of welded metal structures. The main advantage of these steels is good combination of strength and toughness, and weldability. However, when welding high strength low alloy steels during cooling of the weld to a temperature below 150-100 °C there may be a risk of formation of bulk crystal structures defects in the weld zone – cold cracks.*

*It was experimentally established that one of the factors contributing to the formation of cold cracks may be the occlusion of hydrogen in the atmosphere of arc plasma in the solidifying weld metal, from which diffusion hydrogen may diffuse to different areas of the weld after cooling. Hydrogen cracking typically has a tendency to slow down i.e. cracks can occur several days after the completion of welding process. As a rule, hydrogen induced cracking occurs either in the original steel in the heat-affected zone or in the weld metal, which is important, topical and long been researched by various scientific schools.*

Modern technologies of high strength low alloy steels processing have significantly improved the quality of the base material by reducing the amount of carbon and impurities, which has increased the stability of weld in the heat affected zone (HAZ) to hydrogen induced cold cracking.

The paper presents modern approaches to the definition of diffusion coefficient of hydrogen in welded joints of high-strength low-alloy steels. Taking into account the temperature, the gradient of chemical potential and continuity conditions there has been considered the process of mass transfer of hydrogen under the influence of diffuse inhomogeneous mediums. It has been shown that the local effects of changing pressure and chemical potential are described using the equation of generalized potential of the diffusing substance. Our paper presents analytical expressions to determine the apparent diffusion coefficient of hydrogen in different local areas of a welded joint depending on temperature.

**Key words:** diffusion, diffusion coefficient, diffusion hydrogen, weld metal, heat-affected zone, welded joints.

**DOI:** 10.21869/2223-1560-2017-21-6-85-95

**For citation:** Sergeev N.N., Sergeev A.N., Kutepov S.N., Gvozdev A.E., Ageev E.V. Diffusion of Hydrogen In Welded Joints of Structural Steels, Proceedings of the Southwest State University, 2017, vol. 21, no. 6(75), pp. 85-95 (in Russ.).

\*\*\*

## Reference

1. Okuda N., Ogata Y., Nishikawa Y., Aoki T., Goto A., Abe T. Hydrogen-induced cracking susceptibility in high-strength weld metal. *Welding Journal*, 1987, vol. 66, pp. 141-146 s.
2. Yatake T., Yurioka N. Studies of delayed cracking in steel weldments (Report 3). *Journal of the Japan Welding Society*. 1981, vol. 50, no. 3, pp. 291-296.
3. Suzuki H., Yurioka N. Prevention against cold cracking in welding steels. *Australian Welding Journal*, 1982, vol. 27, pp. 9-27.
4. Karppi R. A. Stress Field Parameter for Weld Hydrogen Cracking. Technical Research Centre of Finland Publications, 1982, no. 9, 119 p.
5. Graville B.A. A survey review of weld metal hydrogen cracking. *Welding in the World*, 1986, vol. 24, no. 9/10, pp. 190-199.
6. An analysis of microstructure, strain and stress on the hydrogen accumulation in the weld heat-affected zone / Yurioka N., Ohshita S., Nakamura H., Asano K.. IIW-Doc. IX-1161-80. Nippon Steel Corporation, The International Institute of Welding, Japan, 1980. 18 p.
7. Yurioka N. A review of numerical analyses on the hydrogen diffusion in welding of steel. IIW-Doc. IX-1553-89. Nippon Steel Corporation, The International Institute of Welding, Japan, July 1989. 15 p.
8. Yurioka N. Predictive methods for prevention and control of hydrogen assisted cold cracking. IIW-Doc. IX-1938-99. Nippon Steel Corporation, The International Institute of Welding, Japan, 1999. 16 p.
9. Yurioka N. Diffusion and accumulation of hydrogen in multiple-pass welds. Special Visitors Lectures. Nippon Steel Corporation, Chiba, Japan, 1999.
10. Porter D.A., Easterling K.E. Phase Transformations in Metals and Alloys. Chapman & Hall, London, U.K., 1992. 514 p.
11. Sterenbogen Yu.A., Vasilev D.V., Demchenko E.L., Novikova D.P. Rol pikovyx napryazhenij v obrazovanii xolodnyx treshhin v svarnyx soedineniyax zakalivayushhixsya stalej. *Avtomat. svarka*, 2006, no. 4, pp. 11-20.
12. Maxnenko V.I. Resurs bezopasnoj ekspluatatsii svarnyx soedinenij i uzlov sovremennyx konstrukcij. Kiev, 2006. 618 p.
13. Gavronojckij A.A. Vliyanie difuzionnogo vodoroda na soprotivlyaemost zamedlennomu razrusheniyu svarnyx soedinenij vysokouglerodistoj stali. *Avtomat. svarka*, 2013, no. 5, pp. 15-21.
14. Yurioka N., Nakamura H. Investigation of the mass diffusion equation with activity as a variable. *Journal of the Japan Welding Society*, 1979, vol. 48, no. 9, pp. 726-730.
15. Sleptsov O.I., Mikhailov V.E., Smiyan O.D. Relationship between the delayed fracture process in-welds and kinetics of hydrogen redistribution. Document MIS 1X-1557-89, 1989. 28 p.

16. Shapovalov V.I. Legirovanie vodorodom. Dnepropetrovsk: Zhurfond Publ., 2013. 385 p.
17. Shorshorov M.X. Metallovedenie svarki stali i splavov titana. Moscow, Nauka Publ., 1965. 336 p.
18. Chernysheva T.A. Granicy zeren v metalle svarnyx soedinenij. Moscow, Nauka Publ., 1986. 125 p.
19. Sergeev N. N. Mexanicheskie svojstva i vnutrennee trenie vysokoprochnyx stalej v korrozionnyx sredax. Avtoref. diss. dokt. tehn. nauk. Samara, 1996. 38 p.
20. Johnson E.W., Hill M.L. The diffusivity of hydrogen in alpha iron. Transactions of the Metallurgical Society of AIME, 1960, vol. 218, pp. 1104-1112.
21. Oriani R.A. The diffusion and trapping of hydrogen in steel. Acta Metall, 1970, vol. 18, pp. 147-157.
22. Borovskij I.B., Gurov K.P., Marchukova I.D., Ugaste Yu.E. Processy vzaimnoj diffuzii v splavax. Moscow, Nauka Publ., 1978. 359 p.
23. Gurov K.P., Kartashkin B.A., Ugaste Yu.E. Vzaimnaya diffuziya v mnogofaznyx metallicheskich sistemax. Moscow, Nauka Publ., 1981. 350 p.
24. Sergeev N.N., Gvozdev A.E., Starikov N.E., Zolotuhin V.I., Sergeev A.N., Breki A.D., Kuzovleva O.V., Zhuravlev G.M., Provotorov D.A. Tekhnologiya metallov i splavov. Tula, 2017. 490 p.
25. Makarov E.S., Ulchenkova V.E., Gvozdev A.E., Sergeev N.N., Sergeev A.N. Sopryazhennye polya v uprugix, plasticheskix, sypuchix sredax i metallicheskich trudnodeformiruemyx sistemax. Tula, 2016. 526 p.
26. Makarov E.S., Gvozdev A.E., Zhuravlev G.M. Teoriya plastichnosti dilatiruyushix sred. Tula, 2015. 337 p.
27. Gvozdev A.E., Sergeev N.N., Minaev I.V., Tixonova I.V., Kolmakov A.G. Rol processa zarodysheobrazovaniya v razvitii nekotoryx fazovyx perexodov vtorogo roda. Materialovedenie, 2015, no. 1, pp. 15-21.
28. Zhuravlev G.M., Gvozdev A.E., Sergeev N.N., Provotorov D.A. Vliyanie deformatsionnoj povrezhdaemosti na formirovanie mexanicheskix svojstv malouglerodistykh stalej. Proizvodstvo prokata, 2015, no. 12, pp. 9-13.
29. Gvozdev A.E., Zhuravlev G.M., Kolmakov A.G. Formirovanie mexanicheskix svojstv uglerodistykh stalej v processax vytyazhki s utoneniem. Tekhnologiya metallov, 2015, no. 11, pp. 17-29.
30. Gvozdev A.E., Kolmakov A.G., Provotorov D.A., Minaev I.V., Sergeev N.N., Tihonova I.V. Vliyanie raznozernistosti austenita na kinetiku perlitnogo prevrashheniya v malo- i sredneuglerodistykh nizkolegirovannyx stalyax. Materialovedenie, 2014, no. 7, pp. 23-26.
31. Gvozdev A.E., Kolmakov A.G., Bogolyubova D.N., Sergeev N.N., Provotorov I.V., Tixonova D.A. Osobennosti protekaniya processov razuprochneniya pri goryachej deformatsii alyuminiya, medi i ix splavov. Materialovedenie, 2014, no. 6, pp. 48-55.
32. Gvozdev A.E., Sergeev N.N., Minaev I.V., Kolmakov A.G., Tixonova I.V., A Sergeev N., Provotorov D.A., Xonelidze D.M., Malij D.V., Golyshev I.V. Raspredelenie temperatur i struktura v zone termicheskogo vliyaniya dlya stalnyx listov posle lazernoj rezki. Materialovedenie, 2016, no. 9, pp. 3-7.
33. Sergeev N.N., Kutepov S.N., Gvozdev A.E., Ageev E.V. Mexanizmy vodorodnogo rastreskivaniya metallov i splavov, svyazannye s usileniem dislokacionnoj aktivnosti. Izvestija Jugo-Zapadnogo gosudarstvennogo universiteta, 2017, vol. 21, no. 2(71), pp. 32-47.
34. Sergeev N.N., Sergeev A.N., Kutepov S.N., Gvozdev A.E., Ageev E.V. Analiz teoreticheskix predstavlenij o mexanizmax vodorodnogo rastreskivaniya metallov i splavov. Izvestija Jugo-Zapadnogo gosudarstvennogo universiteta, 2017, vol. 21, no. 3(72), pp. 6-33.
35. Sergeev N.N., Gvozdev A.E., Sergeev A.N., Tihonova I.V., Kutepov S.N., Kuzovleva O.V., Ageev E. V. Perspektivnye stali dlya kozhuxov domennyx agregatov. Izvestija Jugo-Zapadnogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya: Tehnika i tehnologii. 2017, vol. 7, no. 2(23), pp. 6-15.