

ЧЕБЫШЕВСКИЙ СБОРНИК

Том 23. Выпуск 5.

УДК 539.4

DOI 10.22405/2226-8383-2022-23-5-241-257

О поведении водорода в металлических сплавах

С. Н. Кутепов, А. Е. Гвоздев, О. В. Кузовлева, Д. С. Клементьев

Кутепов Сергей Николаевич — кандидат педагогических наук, доцент, Тульский государственный педагогический университет им. Л. Н. Толстого (г. Тула).

e-mail: kutepovsn@yandex.ru

Гвоздев Александр Евгеньевич — доктор технических наук, профессор, Тульский государственный педагогический университет им. Л. Н. Толстого (г. Тула).

e-mail: gwozdew.alexandr2013@yandex.ru

Кузовлева Ольга Владимировна — кандидат технических наук, доцент, Российский государственный университет правосудия (г. Москва).

e-mail: kusovleva@yandex.ru

Клементьев Денис Сергеевич — аспирант, Тульский государственный педагогический университет им. Л. Н. Толстого (г. Тула).

e-mail: denis.klementev.93@mail.ru

Аннотация

В статье рассмотрено взаимодействие водорода с дефектами кристаллического строения в металлах и сплавах. Приведена классификация водородных ловушек с точки зрения их энергетических уровней. Рассмотрены различные виды взаимодействий водородных ловушек, в зависимости от их энергии связи. Изучено влияние водородных ловушек на коэффициент диффузии водорода в стали. Показано, что наличие в металлах высокоэнергетических водородных ловушек приводит к снижению диффузионной подвижности водорода, который тем самым исключается из процесса охрупчивания.

Ключевые слова: водородное охрупчивание, водородные ловушки, диффузия водорода, энергия связи, дислокации, границы раздела.

Библиография: 44 названия.

Для цитирования:

С. Н. Кутепов, А. Е. Гвоздев, О. В. Кузовлева, Д. С. Клементьев. О поведении водорода в металлических сплавах // Чебышевский сборник, 2022, т. 23, вып. 5, с. 241–257.

CHEBYSHEVSKII SBORNIK

Vol. 23. No. 5.

UDC 539.4

DOI 10.22405/2226-8383-2022-23-5-241-257

On the behavior of hydrogen in metal alloys

S. N. Kutepov, А. Е. Gvozdev, О. V. Kuzovleva, D. S. Klementyev

Kutepov Sergey Nikolaevich — candidate of pedagogical sciences, associate professor, Tula State Lev Tolstoy Pedagogical University (Tula).

e-mail: kutepovsn@yandex.ru

Gvozdev Alexander Evgenievich — doctor of technical sciences, professor, Tula State Lev Tolstoy Pedagogical University (Tula).

e-mail: gvozdev.alexandr2013@yandex.ru

Kuzovleva Olga Vladimirovna — candidate of technical sciences, associate professor, Russian State University of Justice (Moscow).

e-mail: kusovleva@yandex.ru

Klementyev Denis Sergeevich — postgraduate student, Tula State Lev Tolstoy Pedagogical University (Tula).

e-mail: denis.klementev.93@mail.ru

Abstract

The article considers the interaction of hydrogen with crystal structure defects in metals and alloys. The classification of hydrogen traps in terms of their energy levels is given. Various types of interactions of hydrogen traps are considered, depending on their binding energy. The effect of hydrogen traps on the diffusion coefficient of hydrogen in steel has been studied. It is shown that the presence of high-energy hydrogen traps in metals leads to a decrease in the diffusion mobility of hydrogen, which is thereby excluded from the embrittlement process.

Keywords: hydrogen embrittlement, hydrogen traps, hydrogen diffusion, binding energy, dislocations, interfaces.

Bibliography: 44 titles.

For citation:

S. N. Kutepov, A. E. Gvozdev, O. V. Kuzovleva, D. S. Klementyev, 2022, “On the behavior of hydrogen in metal alloys”, *Chebyshevskii sbornik*, vol. 23, no. 5, pp. 241–257.

1. Введение

Взаимодействие водорода с дефектами кристаллической решетки металлических материалов является важным и часто преобладающим фактором при определении механизма водородного охрупчивания. Тем не менее, такое взаимодействие гораздо менее понятно на фундаментальном уровне, чем поведение водорода в идеальной кристаллической решетке. Такая ситуация обусловлена многообразием и сложностью процессов взаимодействий водорода с дефектами, а также расхождением между теоретическими расчетами и экспериментальными данными, полученными в ходе исследований процесса водородного охрупчивания металлических материалов [1].

Для получения однородного раствора водорода внутри металлической решетки, в идеальном монокристалле необходимы предварительные условия, так как концентрации водорода

ниже предела растворимости. Однако все реальные твердые тела не являются идеальными кристаллами, поскольку они содержат дефекты, которые могут играть решающую роль в поглощении и транспортировке водорода в металлических материалах и их последующем растрескивании [2]. Следовательно, распределение водорода внутри решетки металла зависит от взаимодействия отдельных адсорбированных атомов водорода с дефектами и структурными неоднородностями в кристаллической решетке, такими как вакансии, атомы примесей, дислокации, границы зерен, микропоры и частицы второй фазы [3, 4, 5]. Такие дефекты и неоднородности принято называть водородными ловушками [6, 7].

2. Результаты и их обсуждение

2.1. Водородные ловушки в металлах: классификация и характерные особенности

Ловушковая теория была предложена Макнаббом и Фостером в начале 1960-х годов [8] и была представлена в качестве математической модели. Эта конкретная идея ловушек возникла из наблюдения, что диффузия водорода в металлах не соответствует закону диффузии Фика (для диффузии при более низких температурах, чем 400°C). Согласно их теории, захват водорода происходит, когда свободная энергия водорода в определенном месте решетки меньше его энергии в междоузлии решетки. Следовательно, время пребывания водорода внутри этого конкретного места больше, чем среднее время пребывания водорода в нормальном междоузлии решетки. Этот эффект называется «энергия связи» ловушки [9].

Прочность ловушки, т. е. доля времени, в течение которого атом водорода находится в ловушке, зависит от энергии связи E_B атома водорода с ловушкой. Чтобы качественно описать прочность мест скопления ловушек, одно водород-ловушечное взаимодействие может быть записано как реакция первого порядка:



где $[H]$ — концентрация диффундирующего водорода, T — место расположения ловушки, а H_T — концентрация водорода в ловушке.

Кинетика захвата водорода, которая включает выделение и захват ловушкой, была получена Макнаббом и Фостером [8]:

$$\frac{\partial \phi}{\partial t} = K c_L (1 - \phi) + \rho \phi, \quad (2)$$

где ϕ — доля ловушек, занятых в течение времени t , c_L — концентрация диффундирующего водорода, K и ρ — константы скорости для захвата и высвобождения водорода, соответственно. Отношение K к ρ (K/ρ) пропорционально $\exp(E_B/RT)$ [10].

Значение параметров K и ρ Макнабба-Фостера подробно обсуждалось несколькими авторами [11, 12]. Пренебрегая фактором энтропии константа скорости высвобождения ρ может быть интерпретирована как связанная с энергией связи ловушек [12]:

$$\rho = \nu_T \varphi(Z) \exp \left[\frac{-(E_B + E_S)}{kT} \right], \quad (3)$$

где E_S — энергия точки перегиба, которая включает в себя энергию активации для скачка между нормальными междоузлиями решетки; ν_T — частота колебаний захваченного атома водорода. Функция $\varphi(Z)$ задается формулой $\varphi(Z) = (1 - e^{-Z})/Z$, где $Z = \frac{\hbar \nu_T}{kT}$, $\hbar$ — постоянная Планка.

Ориани [12], применяя бимолекулярную теорию Уайта, предложил модель, в которой каждая ловушка может удерживать только один атом водорода, который захватывается при рассеивании в небольшой объем на расстоянии r_0 от незаполненной ловушки. Он интерпретировал соотношение между $\mathcal{K}$ и ρ как $\mathcal{K}/\rho = 4\pi r_0 \lambda^2 \exp(E_B/kT)$, считая, что частота колебаний водорода в междоузлии решетки ν_L такая же, как и на участке ловушки, $\nu_T \approx \nu_L = \sqrt{E_L/2m\lambda^2} \approx 10^{13} \text{ с}^{-1}$, где m — масса водорода, λ — расстояние диффузионного перехода. Оценки значений $\mathcal{K}$ и ρ из экспериментальных данных ограничены. Исследуя сплавы системы Fe-Ti Прессшур и Бернштейн [12] сообщили, что значение $\mathcal{K}$ должно быть порядка 10^{-24} или $10^{-23} \text{ см}^3/\text{с}$.

В настоящее время в зависимости от энергии связи принято различать следующие типы водородных ловушек: привлекательные (обратимые), физические (необратимые) и смешанные ловушки [2, 14].

Привлекательная (обратимая) ловушка, представляет собой область решетки Di, где атомы водорода подвергаются действию сил притяжения, таких как электрическое поле, поле напряжений, градиент температуры или взаимодействию с растворенными атомами, которые находятся слева от железа в периодической таблице. Поля напряжений, как правило, сосредоточены в непосредственной близости от таких дефектов, как дислокации, границы зерен и фаз, вершин трещин и микротрещин [14].

Физическая ловушка является объектом в решетке, в которой диффундирующий атом водорода будет захвачен случайным образом, а не будет привлечен. Этот тип ловушек существует из-за искажений идеальной кристаллической решетки, таких как большеугловые границы зерен и фаз, точечные и объемные дефекты. Для водорода является энергетически более выгодным, остаться в этом типе ловушки, чем в междоузлии решетки [2].

Смешанная ловушка является наиболее распространенным типом водородных ловушек, так как в большинстве случаев она сочетает в себе как привлекательные, так и физические характеристики.

Обратимые ловушки могут выступать в роли скоплений и источников водорода, так как они могут поглощать и отдавать водород достаточно легко. При повышенных температурах данный тип ловушек будет обладать свойствами, присущими водороду, находящемуся в кристаллической решетке в свободном состоянии. С другой стороны, физические ловушки могут действовать только в качестве поглотителя водорода, при условии, что рабочая температура недостаточно высока для выхода водорода из мест скоплений такого рода [2, 12]. Следовательно, обратимость ловушки определяется ее энергией связи. Ловушки, обладающие *энергией* связи выше, чем 60 кДж/моль определяются как необратимые ловушки, в то время как ловушки с энергией ниже, чем 60 кДж/моль определяются как обратимые ловушки [15].

В общем случае обратимые ловушки имеют скорость высвобождения $\rho \neq 0$ и в установившемся состоянии:

$$\frac{\partial \phi_\infty}{\partial t} = 0; \quad \phi_\infty = \frac{\mathcal{K}c_L}{1 + \mathcal{K}c_{L\infty}/\rho}, \quad (4)$$

где индекс ∞ указывает на установившееся состояние.

При $\rho \neq 0$ обратимая ловушка не будет насыщена и может быть принято равновесие между обратимо захваченным и диффузионно-подвижным водородом.

Для слабых ловушек ($\mathcal{K}/\rho \ll 1$) равновесная доля ловушек может быть представлена в виде:

$$\phi_\infty^R = \mathcal{K}c_{L\infty}/\rho \quad (5)$$

Обратимая ловушка может приближаться к насыщению ($\phi_\infty^R \approx 1$) только в том случае если $c_{L\infty}$ очень велико. С другой стороны, необратимые ловушки, учитывая достаточное время и содержание водорода, всегда будут достигать насыщения ($\phi_\infty^I = 1$) независимо от количества диффундирующего водорода.

Прессшур [16], в ловушковой теории водородного охрупчивания, обсудил влияние использования как обратимых, так и необратимых ловушек на устойчивость металла к водородному охрупчиванию. Поскольку энергия взаимодействия между решеткой и ловушкой ΔE_{LT} всегда будет положительной, доля водорода в обратимых (ϕ^R) или необратимых ловушках (ϕ^I) всегда будет больше, чем в междоузлии решетки (ϕ^L), в результате чего концентрации диффундирующего водорода (c_L) уменьшается. При условии, что ловушки мелкие и однородно распределены по всей решетке, эти ловушки полезны для устойчивости к ВО. Чтобы достичь такой стойкости, требуется однородное распределение ловушек, чтобы уменьшить вероятность того, что любая конкретная ловушка достигнет насыщения и/или критической концентрации, которая может инициировать растрескивание [17].

Данные работ [7, 16] показывают, что восприимчивость материала к водородному охрупчиванию непосредственно связана с характерной плотностью ловушек. Как правило, главная роль ловушек в процессе охрупчивания сводится к их способности стимулировать или подавлять образование мест скопления водорода путем воздействия на подвижные характеристики водорода. Ловушки, как обратимые, так и необратимые в целом уменьшают коэффициент диффузии водорода в материале и, следовательно, подавляют образование мест скопления водорода. Тем не менее, необратимые ловушки с их большой вместимостью способствуют сосредоточенной концентрации водорода и, так как поля напряжений также имеют тенденцию концентрироваться в окрестности дефектов, их присутствие может повысить восприимчивость материала к ВО [31].

Ловушковая теория водородного охрупчивания описывает различные ситуации, в которых влияние трех основных факторов играет решающую роль: средства, с помощью которых водород проникает в образец и диффузию внутри него (т. е. дислокации, внутренняя диффузия), расположение водорода перед испытанием (т. е. внутренний водород против внешнего водорода), а также характер мест скоплений ловушек в материале (обратимые или необратимые, насыщающиеся или ненасыщающиеся). Степень и тип хрупкости будет определяться в соответствии с комбинацией этих трех параметров [2, 38].

Как правило, материал более подвержен водородному охрупчиванию, когда обратимые ловушки действуют в качестве источников водорода, а водород транспортируется дислокациями. Причина заключается в том, что источники водорода насыщают дислокации при движении и дислокации достигают дефекта (то есть вершины трещины) с большим количеством водорода. Следовательно, большее количество водорода проникнет в дефект [16, 39, 40, 41].

2.2. Особенности взаимодействия системы водород-водородная ловушка

Вклад в энергию связи ловушек включает четыре конкретных типа взаимодействий: электронное, поля напряжений, межфазное и смешанное. Рассмотрим эти виды взаимодействий более подробно.

Электронное взаимодействие

Было высказано предположение, что электроны атомов водорода будут увеличивать электронную плотность d -полос переходных металлов, увеличивая силы отталкивания между атомами. Это взаимодействие является основой водородного охрупчивания из-за уменьшения энергии декогезии, предложенной Трояно [18]. Считается, что любой дефект, который вводит электронную вакансию на электронном уровне d -оболочки Fe, привлекает водород для достижения локальной нейтральности. Для растворенных атомов в железе тогда будет существовать привлекательное взаимодействие, когда примесь расположена слева от железа в периодической системе Д.И. Менделеева. Привлекательные взаимодействия между этими элементами и водородом коррелировали с увеличением растворимости водорода в жидком растворе железа, когда эти элементы присутствуют в виде растворенных атомов [18]. С другой стороны, атомы растворенного вещества, которые находятся в периодической системе спра-

ва от Fe, будут характеризоваться отталкивающими взаимодействиями. Присутствуя в виде атомов растворенного вещества эти элементы снижают растворимость водорода в жидком растворе железа.

Трояно [18], связал характер заполнения $3d$ -зоны электронами атомов растворенного вещества со склонностью к водородной хрупкости в никелевых сплавах. Его модель была подтверждена экспериментально, когда было обнаружено, что водородное охрупчивание (ВО) уменьшается с небольшим добавлением железа (меньше $3d$ -электронов) к никелю, но увеличивается с небольшим добавлением меди (больше $3d$ -электронов).

Электронное взаимодействие между атомами растворенного вещества и водородом также было выражено макроскопически как термодинамические взаимодействия при формулировании коэффициента взаимодействия ε_H^i в системах Fe-H-i [20, 21], где

$$\varepsilon_H^i = \left[\frac{\partial \ln \gamma_H}{\partial X_i} \right], \quad (6)$$

и

$$\ln \gamma_H = \ln \gamma_H^0 + \sum \varepsilon_H^i X_i, \quad (7)$$

где γ_H — коэффициент активности водорода; γ_H^0 — значение γ_H в бесконечно разбавленном растворе; X_i — атомная доля растворенного атома i .

Привлекательные взаимодействия возникают из-за отрицательного ε_H^i и, следовательно, снижение коэффициента активности водорода в растворе достигается в присутствии растворенного атома i . Это уменьшение коэффициента активности указывает на увеличение энергии связи между водородом и другими элементами в растворе. Напротив, отталкивающее взаимодействие существует, когда ε_H^i положительно.

Используя эти значения, Прессшур [14] вычислил энергии связи водород-атом замещения на основе известных экспериментальных значений энергии связи между титаном и водородом E (Ti:H), т. е.

$$\frac{\varepsilon_H^i}{\varepsilon_H^{Ti}} \approx \frac{[\exp(-E(i; H) - 1)]}{-E(Ti : H)}. \quad (8)$$

Для более высоких концентраций водорода становится важным взаимодействие Н-Н. Начало взаимодействия Н-Н и фазовых переходов при более высокой концентрации водорода является одной из наиболее сложных проблем статистической механики [22]. Для учета Н-Н-взаимодействий использовался только простой средний или квазихимический подход, где к химическому потенциалу добавляется член, который пропорционален концентрации водорода

$$\mu = \mu_{id} + \Omega c, \quad (9)$$

где μ_{id} — химический потенциал без Н-Н-взаимодействия; Ω — энергия взаимодействия между атомами водорода, c — концентрация водорода.

Вышеприведенное выражение должно получить большее значение, поскольку ловушка достигает насыщения, когда локальная концентрация водорода в ловушке ($c = cT$) становится значительно выше, чем номинальное содержание водорода в решетке.

Эберхарт с соавторами [23] постулировал орбитальную модель для оптимизации эффективности ловушек в ОЦК-железе. В рамках этой модели утверждается, что энергия связи водорода с ловушками в значительной степени определяется через орбитальную топологию энергии Ферми на границе раздела ловушка–ОЦК-железо. Энергия Ферми для орбитали на границах раздела ОЦК-железа и ловушки в основном представляют собой π -характер, параллельный границе раздела, и δ -характер, перпендикулярный границе раздела. Принимая во внимание, что эффективные ловушки, например, TiC, характеризуются Ферми-орбиталями, которые имеют σ -характер перпендикулярно границе раздела Эберхарт предположил, что

эти разные орбитальные символы не допускают перекрытия для формирования энергетически стабильной границы раздела, причем ловушка обеспечивает «*оборванные связи*» или точнее неудовлетворенный орбитальный характер в области границы раздела. Атомы водорода могут эффективно перекрываться с этими неудовлетворительными орбиталями в процессе, подобном насыщению органических молекул. Это перекрытие снижает энергию этих ловушечных орбиталей до энергий значительно ниже уровня Ферми, стабилизируя границу раздела. Эффективные ловушки затем рассматриваются в этой модели как те ловушки, которые характеризуются σ -связью перпендикулярно границе раздела.

Основываясь на аргументах симметрии, Эберхарт далее предоставил критерий, позволяющий оценивать, исходя из расчетов объемной электронной структуры, какие материалы, вероятно, будут обеспечивать σ -связи, перпендикулярные границе раздела с ОЦК-железом. Расщепление кристаллического поля d -орбиталей переходных металлов (определяемое по разности энергий между d -орбиталями в точке Γ расчетной зоны) и положение энергии Ферми относительно этих орбиталей является единственной информацией, необходимой для прогнозирования. Оптимальная ловушка должна отображать близкое вырождение всех d -орбиталей с энергией Ферми, лежащей чуть выше точки вырождения, т. е. d -полоса только начинает заполняться. Используя этот критерий, были выполнены оценки эффективности ловушек для некоторых включений в стали и предсказано, что Ce_2O_3 является наиболее эффективной ловушкой, за которой следуют TiC , Y_2O_3 , VC , NbC и, наконец, MO_2C .

Взаимодействие поля напряжений

В присутствии включений или дефектов решетки, таких как дислокации или крупные атомы замещения, решетка может быть искажена таким образом, что вокруг дефектов возникает растягивающее напряжение. Эта напряженная область имеет более свободный объем для междоузельных атомов, следовательно, атомы водорода, притягиваются этими полями напряжений. Соответственно, концентрации водорода в напряженной области растяжения будут выше, чем концентрации в междоузлиях решетки. Концентрация водорода, c_T , занимающая напряженную решетку, определяется следующим уравнением [24]:

$$c_T = c_L \exp \left(\frac{V_H \sigma}{RT} \right), \quad (10)$$

где V_H — парциальный молярный объем водорода в решетке, σ — гидростатическое напряжение равное $\sigma = (\sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3)/3$, c_L — равновесная концентрация водорода в ненапряженной решетке.

Понимание взаимодействия водорода с дислокациями имеет большое значение из-за влияния указанного взаимодействия на пластические свойства металлов и подвижность водорода. В областях, удаленных от ядра дислокации, энергию взаимодействия водорода с дислокациями обычно рассматривают в рамках механики сплошной среды. С теоретической точки зрения описание упругой энергии, обусловлено взаимодействием поля напряжений дислокации с полем деформации вокруг атома водорода, растворенного в междоузлии. Напряжения вокруг краевых, винтовых и смешанных дислокаций непрерывно возрастают с приближением к ядру [25], что подразумевает соответствующий диапазон энергий связи. Модель сплошной среды неприменима в ядре дислокации, потому что требует атомистической обработки.

Деформация вокруг атомов водорода в ГЦК-металлах имеет кубическую симметрию, поскольку атомы водорода в растворе занимают октаэдрические междоузлия. Ситуация принципиально отличается для ОЦК-металлов, где занятие тетраэдрических междоузлий вызывает тетрагональные искажения. Однако в действительности из экспериментальных данных [1] следует, что тетрагональное искажение отсутствует или очень мало. Следовательно, энергия взаимодействия, будучи в общем случае произведением напряжения и тензора деформации,

выражается в виде [26, 27]:

$$E = \frac{(\sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3)V_H}{3}, \quad (11)$$

где V_H — парциальный молярный объем водорода; σ_i — главные напряжения.

В этом случае для краевой дислокации можно получить следующее уравнение энергии взаимодействия [26, 27]:

$$E = \left(\frac{A}{r}\right) \sin v, \quad (12)$$

где r — расстояние от ядра дислокации, v — угол между плоскостью скольжения и позиционным вектором r ; A — постоянная, содержащая упругие постоянные материала вместе с вектором Бюргерса дислокации и парциальным молярным объемом водорода.

Таким образом, локальная энергия для атома водорода зависит от координат r и v . В случае винтовой дислокации выражение в скобках в формуле (11) равно нулю, и в следствие этого энергия взаимодействия с водородом обычно считается пренебрежимо малой. Это, однако, может представлять собой упрощение, поскольку оно предполагает отсутствие тетрагонального искажения, что не является общепринятым [26, 28], и пренебрегает возможными ловушками в ядре. Локальное заполнение водорода вблизи мест скопления дислокаций определяется статистическим распределением Ферми-Дирака, отражающим возникновение мест заполнения [29]. Из выражения для энергии взаимодействия, такого как уравнение (12), можно рассчитать распределение энергий ловушек $n(\varepsilon)$. Это позволяет сформулировать соотношение между средней концентрацией водорода в решетке (c) и химическим потенциалом водорода (μ):

$$\mu = \mu^0 + \frac{RT}{2} \ln \left(\frac{P_{H_2}}{P_{H_2}^0} \right), \quad (13)$$

где μ^0 — начальный химический потенциал; P_{H_2} — внешнее давление; $P_{H_2}^0$ — начальное давление;

$$c = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{n(\varepsilon)d\varepsilon}{1 + \exp[(\varepsilon - \mu)/kT]}. \quad (14)$$

Для случая, когда почти весь водород захвачен краевыми дислокациями, получаем [1]:

$$\mu - \mu^0 = -\frac{A}{2} \sqrt{\frac{\Psi \rho \pi}{c}}, \quad (15)$$

где Ψ — концентрация насыщения водорода в окрестности дислокации, ρ — плотность дислокаций.

При наличии больших локальных концентраций водорода вблизи дислокаций в теоретический расчет должно быть включено взаимодействие Н-Н. В этом случае, предсказанная сегрегация атомов водорода на дислокациях приводит к протяженным локальным областям высокой концентрации. Образование областей высокой концентрации вносит дополнительные энергетические изменения за счет упругого размещения водородной атмосферы и образования границы между атмосферой и окружающей матрицей. Кроме того, возможна перегруппировка атомов матрицы, приводящая к образованию новой фазы, как это наблюдалось для других растворенных веществ, таких как азот в железе и кислород в кремнии [1].

Подобным же образом отталкивающие взаимодействия между дефектами и атомами водорода можно объяснить наличием сжимающего напряжения вокруг дефекта.

Межфазное взаимодействие

Было замечено, что большинство водородных ловушек имеют очень ограниченную растворимость в железе из-за их высокой реакционной способности. Вместо этого эти потенциальные водородные ловушки существуют в железе в виде включений или выделений вторых

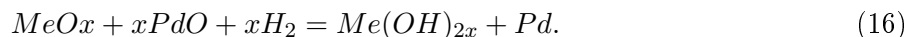
фаз, таких как оксиды, карбонитриды, интерметаллические включения и т. д. Сообщалось о нескольких исследованиях внутренних границ, служащих в качестве водородных ловушек [30]. Дальнейшие исследования в этой области по-прежнему необходимы, поскольку водородные ловушки при сварке стали преимущественно связаны с внутренними границами в широком диапазоне температур.

Некоторые выделения, например TiC, считаются необратимыми ловушками, энергия связи которых изменяется со степенью когерентности границы матрица-выделение [31, 32, 33]. Различные экспериментальные методы показывают противоречивые результаты относительно того, как изменяется энергия связи со степенью когерентности границы раздела Ti (C, N). Одно из ранних наблюдений Бернштейна и Прессшюра, использующих методы водородопроницаемости [31], показало, что крупные некогерентные частицы TiC выделяются в чистом железе, действуя как необратимые ловушки с большой энергией связи до 95 кДж/моль. Валентини с соавторами [30] исследовал сплавы Fe-Ti. В этих исследованиях количество ловушек, как обратимых, так и необратимых, определялось как функция термообработки. Было показано, что выделения Ti (C, N) (менее 350 Å) ведут себя как необратимые ловушки. Одним из недостатков исследования водородных ловушек в результате измерений проницаемости образцов стали, содержащих включения с различными размерами и распределениями, является трудность разделения влияния изменения плотности мест скопления ловушек на энергию связи. Плотность мест скопления ловушек, безусловно, будет уменьшаться, когда сталь подвергается термообработке при более высокой температуре. Этот эффект может превзойти любое увеличение энергии связи из-за изменения когерентности границы раздела включение-матрица.

Смешанные взаимодействия между атомами водорода и ловушками

Как правило, водородная ловушка имеет два или более типов взаимодействий. Ряд исследователей [6, 16] полагают, что большая часть энергии связи ловушек возникает из-за сопряженного поведения физических и химических взаимодействий, поскольку каждое физическое искажение решетки всегда сопровождается электронным возмущением. Наглядным примером такого взаимодействия является краевая дислокация – привлекательный химический характер возникает за счет смещения атомов решетки полем растягивающего напряжения, а физический характер возникает из-за взаимодействия с ядром дислокации [1, 2, 26].

В случае обратимых ловушек смешанный характер их взаимодействия с водородом прослеживался во взаимодействии водорода и кислорода на границах металл/оксид в палладии, легированном алюминием, марганцем, цинком или цирконием [34]. В окисленных образцах Pd-Me (Me – ранее упомянутый легирующий элемент) образуются оксиды. Эти оксиды действуют как необратимые ловушки с энергией связи ловушки равной 90 кДж/моль. При повторном нагревании эти оксиды начинают выделять водород при температуре около 300°C. Предполагается, что слой кислорода окружает частицы оксида MeOx, и этот слой частично относится к оксиду MeOx и частично связан с атомом палладия в матрице. Для поддержания стехиометрии стабильных оксидов необратимые водородные ловушки описываются как:



Рассчитанные энергии связи ловушек от этой реакции дают значения от 106 до 130 кДж/моль для различных образующих оксиды металлов (Me). Эти величины почти равны по величине энтальпии образования воды (равной –119 кДж/моль) и хорошо согласуются с необратимой энергией ловушки 90 кДж/моль, определенной экспериментально. Поэтому логично предположить, что необратимые ловушки в этих оксидах образуются за счет О-Н-связей на границе Pd/оксид. Однако не все границы раздела оксид-металл являются такими прочными ловушками.

Энергия ловушки приблизительно –10 кДж/моль наблюдалась в ниобии [35]. Несмотря на то, разницу –20 кДж/моль в энергии связи, вытекающей из различного исходного состояния твердого раствора в палладии в отличие от матрицы ниобия [36], следует принимать

во внимание при сравнении этих результатов. Было высказано мнение о том, что склонность кислорода в ниобии к образованию О-Н-связей меньше, чем более выраженная конкурирующая реакция с образованием NbO. Поскольку палладий не образует стабильного оксида, эта конкурирующая реакция отсутствует в палладии.

Было обнаружено, что оксид становится обратимым с энергиями ловушек приблизительно -30 кДж/моль, который находится между измеренными энергиями связи водорода от -20 до -60 кДж/моль для краевых дислокаций в палладии [37]. Образование подобной обратимой ловушки обусловлено как упругим взаимодействием с поверхностью раздела, так и небольшим вкладом химического взаимодействия с химическими веществами на границе раздела.

2.3. Общие принципы водородного охрупчивания при наличии в металле водородных ловушек

Прессшур и Бернштейн [7, 31], основываясь на работе со сплавами систем Fe–Ti–C, предложили модель, которая предполагает, что водородное охрупчивание будет происходить в местах скопления ловушек, где образуется достаточное количество водорода. Растрескивание будет происходить в тех областях, где скорее достигается критическая концентрация. Другими словами, охрупчивание будет происходить, когда количество захваченного водорода при заданных микроструктурных дефектах превысит критическую величину для материала. Экспериментальные результаты показали, постоянное соотношение между характером ловушек; либо они уменьшают время достижения критической концентрации, либо они распределяют водород в материале таким образом, что критическая концентрация не может быть достигнута.

Тивари с соавторами [42] согласились с концепцией критической концентрации, но при изучении внутреннего водородного охрупчивания для мягких и мартенситноста-реющих сталей, они высказали мнение о том, что помимо критической концентрации водорода в местах скопления ловушек должна быть достигнута некоторая критическая концентрация напряжений, для того, чтобы зародышевые пустоты могли способствовать пластическому разрушению.

Измерения растворимости водорода при высоких давлениях и несоответствие между диффузией при теоретических и экспериментальных исследованиях при низких температурах привело к более подробному рассмотрению влияния ловушек на коэффициент диффузии водорода. Авторы работ [8, 12, 22] исследовали ловушки с теоретической точки зрения и рассматривали влияние различных типов ловушек в различных узлах решетки на коэффициент диффузии водорода в стали.

Макнабб и Фостер [8] подтвердили, что коэффициент диффузии D является не только функцией температуры, но также зависит от некоторых других неучтенных переменных, связанных с упрочнением, которое испытывает материал. Таким образом, они сомневались в справедливости законов Фика и описании решений уравнения диффузии для простых геометрических форм с учетом ловушечного эффекта. Значение явных констант диффузии для толстых образцов дано в уравнении (17):

$$D_{app} = \frac{D_{latt}}{1 + \frac{Nk}{p}}, \quad (17)$$

где D_{latt} — коэффициент диффузии ловушек в свободной решетке, N — число участков ловушек на единицу объема материала, p — параметр скорости высвобождения, который зависит от температуры и природы ловушки, но не зависит от локальной концентрации ловушек и диффундирующего водорода, и k — параметр ловушки.

Ориани [12] ввел предельное решение математической модели водородных ловушек, предложенной Макнаббом и Фостером [8] для случая быстрого локального равновесия между оста-

точным и диффузионно-подвижным водородом. Выражение Ориани для явного коэффициента диффузии водорода дано в уравнении (18):

$$D_{app} = D_{latt} \frac{c_L}{c_L + c_T(1 - \Theta_T)}, \quad (18)$$

где c_L — концентрация водорода в решетке, c_T — концентрацию водорода в местах расположения ловушек, Θ_T — доля занятых ловушек.

Койева [43] оспаривал предположение Ориани о том, что основой для локального равновесия между подвижными и захваченными скоплениями водорода является постоянство энергии активации диффузии вплоть до мест скопления ловушек. Он утверждал, что, так как диффузия контролирует скорость приближения к равновесию, то очевидно, коэффициент диффузии не может быть получен из предполагаемого равновесного состояния. Поэтому Койева получил выражение для коэффициента диффузии на основе модели, которая учитывает изменение энергии активации диффузии вблизи ловушек, ΔE . Если $E = 0$, то его выражение совпадает с выражением Ориани. Наконец, Койева исследовал различия в ловушках и параметры выхода из мест скоплений для четырехгранной или восьмигранной ОЦК решетки.

О положительном эффекте, вызванном мелкодисперсными и равномерно распределенными необратимыми ловушками, сообщалось Луппо и Овьеро-Гарсиа [44]. Исследуя сталь ASTM A-516 G60 после различных видов термической обработки они пришли к выводу о том, что существует прямая связь между восприимчивостью к водородной хрупкости и количеством десорбированного водорода, предполагая, что диффузионно-подвижный водород в большей степени способствует охрупчиванию металла, по сравнению с остаточным (заключенным в коллекторах). Луппо и Овьеро-Гарсиа [44] отметили, что гетерогенно распределенные обратимые ловушки в закаленной стали, такие как мартенситные рейки и границы исходных аустенитных зерен, способствуют локализации водорода, что в конечном счете приводит к высокой водородочувствительности стали. При закалке стали ASTM A-516 G60 от 453 К на скоплениях дислокаций в мартенсите происходит сегрегация мелких и равномерно распределенных карбидных частиц (ϵ -карбидов). Было показано [44], что эти мелкие ϵ -карбиды, проявляя себя в качестве необратимых водородных ловушек, в дополнение к уменьшению плотности дислокаций после закалки, повышают стойкость стали к водородному охрупчиванию.

Другими словами, обратимые водородные ловушки являются более опасными, чем те, что являются необратимыми. Более того, когда водород накапливается в обратимой ловушке, он способен преодолевать энергетический барьер и мигрировать к соседнему зарождающемуся скоплению ловушек в количествах, достаточных для развития трещины и дальнейшего охрупчивания.

3. Заключение

Одним из наиболее существенных выводов для влияния ловушек на явление охрупчивания является то, что не все ловушки являются потенциальными местами для зарождения трещины. Некоторые свойства ловушек, могут быть использованы при контроле охрупчивания материала. К таким свойствам относятся [42]:

1. высокие концентрации водорода в ловушках, которые могут спровоцировать зарождение трещин;
2. количество ловушек должно быть достаточно многочисленным, чтобы они захватывали водород, который мог бы концентрироваться в более опасных зонах;
3. ловушки должны быть необратимыми, таким образом, чтобы не выпускать водород и тем самым снижать скорость растрескивания;

4. ловушки должны быть равномерно распределены в структуре металла.

На основе вышеуказанных свойств можно сделать вывод о том, что наличие в металлах высокоэнергетических водородных ловушек приводит к снижению диффузионной подвижности водорода, который тем самым исключается из процесса охрупчивания. Дальнейшее развитие теории водородных ловушек является перспективным направлением для создания новых материалов и их использовании в реальных условиях при комплексном воздействии термомеханических и коррозионных факторов, и позволит диагностировать изменение физикомеханических свойств различных материалов при работе в различных коррозионных средах, содержащих водород.

СПИСОК ЦИТИРОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Hydrogen interactions with defects in crystalline solids / S.M. Myers, M.I. Baskes, H.K. Birnbaum, J.W. Corbett, G.G. DeLeo, S.K. Estreicher, E.E. Mailer, P. Jena, N.M. Johnson, R. Kirchheim, S.J. Pearton, M.J. Stavola // *Rev. Mod. Phys.* 1992. Vol. 64. № 2. P. 559–617.
2. Сергеев Н.Н., Кутепов С.Н. О взаимодействии водорода с дефектами кристаллической решетки в металлах и сплавах // *Известия Тульского государственного университета. Технические науки.* 2017. Вып. 4. С. 131–141.
3. Накопление и транспорт водорода в ферритно-мартенситной стали РУСФЕР-ЭК-181 / Е.А. Денисов, Т.Н. Компаниец, М.А. Мурзинова, А.А. Юхимчук (мл.) // *Журнал технической физики.* 2013. Т. 83. № 6. С. 38–44.
4. Развитие повреждаемости и обезуглероживание высокопрочных низколегированных сталей в условиях водородного охрупчивания / Н.Н. Сергеев, А.Н. Чуканов, В.П. Баранов, А.А. Яковенко // *Металловедение и термическая обработка металлов.* 2015. № 2. С. 4–9.
5. Dabah E., Lisitsyn V., Eliezer D. Performance of hydrogen trapping and phase transformation in hydrogenated duplex stainless steels // *Mater. Sci. Eng., A.* 2010. Vol. 527. pp. 4851–4857.
6. Bernstein I.M., Pressouyre G.M. The role of traps in the microstructural control of hydrogen embrittlement of steels // *Hydrogen degradation of ferrous alloys; Editors R.A. Oriani, J.P. Hirth and M. Smialowski. Noyes Publications. New Jersey, 1985. pp. 641–685.*
7. Pressouyre G.M., Bernstein I.M. An example of the effect of hydrogen trapping on hydrogen embrittlement // *Metall. Trans. A.* 1981. Vol. 12A. P. 835–844.
8. McNabb A., Foster P.K. A new analysis of the diffusion of hydrogen in iron and ferritic steels // *Trans. Met. Soc. AIME.* 1963. Vol. 227. № 3. pp. 618–627.
9. Lee H.G., Lee J.Y. Hydrogen trapping by TiC particles in iron // *Acta Metall.* 1984. Vol. 32. pp. 131–136.
10. Johnson H.H. Hydrogen in iron // *Metall. Trans. A.* 1988. Vol. 19A. P. 691–707.
11. 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. pp. 1–8.*
12. Oriani R.A. The diffusion and trapping of hydrogen in steel // *Acta Metall.* 1970. Vol. 18. pp. 147–157.

13. Pressouyre G.M., Bernstein I.M. A kinetic trapping model for hydrogen-induced cracking // *Acta Metall.* 1979. Vol. 27. pp. 89–100.
14. Pressouyre G.M. A classification of hydrogen traps in steel // *Metall. Trans. A.* 1979. Vol. 10A. pp. 1571–1573.
15. Hirth J.P. Effects of hydrogen on the properties of iron and steel // *Metall. Trans. A.* 1980. Vol. 11A. pp. 861–890.
16. Pressouyre G.M. Trap theory of hydrogen embrittlement // *Acta Metall.* 1980. Vol. 28. pp. 895–911.
17. Использование водородных ловушек для контроля процесса водородного растрескивания сварных соединений высокопрочных сталей / Н.Н. Сергеев, А.Н. Сергеев, С.Н. Кутепов, А.Е. Гвоздев, Н.Е. Стариков, О.В. Пантюхин // *Известия Тульского государственного университета. Технические науки.* 2018. Вып. 4. С. 344–356.
18. Troiano A.R. The role of hydrogen and other interstitials in the mechanical behavior of metals // *Trans. of The ASM.* 1960. Vol. 52. pp. 54–80.
19. Weinstein M., Elliott J.F. Solubility of hydrogen in liquid iron alloys // *Trans. Met. Soc. AIME.* 1963. Vol. 227. № 3. pp. 382–393.
20. Sigworth G.K., Elliot J.F. The thermodynamics of liquid dilute iron alloys // *Met. Sci.* 1974. Vol. 8. pp. 298–310.
21. Mabuchi H., Nakao H. The effects of excess aluminum on mechanical properties of Mn-Mo, Mn-Mo-Ni and Mn-Mo-Ni-Cr steels with regard to solute interactions // *Trans. ISIJ.* 1983. Vol. 23. pp. 504–512.
22. Oates W.A., Flanagan T.B. The Solubility of Hydrogen in Transition Metals and Their Alloys // *Prog. Solid State Chem.* 1981. Vol. 13. № 3, pp. 193–283.
23. Olson D.L., Maroef I., Lensing C., Smith D., Wildeman T., Eberhart M. // in book: *Hydrogen Management in Steel Weldments*; ed. J.L. Davidson and D.L. Olson. Melbourne, Australia, DSTO and WTIA. 1996. pp. 1–19.
24. Iino M. A more generalized analysis of hydrogen trapping // *Acta Metall.* 1982. Vol. 30. pp. 367–375.
25. Hirth J.P. Lothe J. *Theory of dislocations*; 2rid ed. New York: Wiley, 1982. 857 p.
26. Кутепов С.Н. О некоторых аспектах взаимодействия водорода с дислокационными скоплениями в металлах и сплавах // XIV Российская ежегодная конференция молодых научных сотрудников и аспирантов «Физико-химия и технология неорганических материалов» Москва. 17-20 октября 2017 г. / Сб. материалов. М.: ИМЕТ РАН, 2016. С. 42–44.
27. Kirchheim R., Hirth J.P. Hydrogen adsorption at cracks in Fe, Nb and Pd // *Scr. Metall.* 1982. Vol. 16. pp. 475–478.
28. Zhang T.-Y., Hack J. The equilibrium concentration of hydrogen atoms ahead of a mixed mode I-mode III crack tip in single crystal iron // *Metall. Mater. Trans. A.* 1999. Vol. 30A. pp. 155–159.
29. Hirth J.P., Carnahan B. Hydrogen adsorption at dislocations and cracks in Fe // *Acta Metall.* 1978. Vol. 26. pp. 1795–1803.

30. Influence of titanium and carbon contents on the hydrogen trapping of microalloyed steels / R. Valentini, A. Solina, S. Matera, P. Gregorio // *Metall. Mater. Trans. A*. 1996. Vol. 27A. № 12. pp. 3773–3780.
31. Pressouyre G.M., Bernstein I.M. A quantitative analysis of hydrogen trapping // *Metall. Trans. A*. 1978. Vol. 9A. pp. 1571–1580.
32. Lee H. G. Hydrogen trapping by TiC particles in iron / H. G. Lee, J. Y. Lee // *Acta Metall.* 1984. Vol. 32. pp. 131–136.
33. Lee S.M., Lee J.Y. The trapping and transport phenomena of hydrogen in nickel // *Metall. Mater. Trans. A*. 1986. V. 17A. pp. 181–187.
34. Huang X.Y., Mader W., Kirchheim R. Hydrogen and oxygen at metal/oxide interfaces // *Acta Metall. et Mater.* 1991. Vol. 39. № 5. pp. 893–907.
35. McLellan R.B. Thermodynamics and diffusion behavior of interstitial solute atoms in non-perfect solvent crystals // *Acta Metall.* 1979. Vol. 27. pp. 1655–1663.
36. Fromm E., Gebhardt E. *Gase und Kohlenstoff in Metallen*. Springer-Verlag, Berlin, 1976.
37. Kirchheim, R. Interaction of hydrogen with dislocations in palladium – II. Interpretation of activity results by a Fermi-Dirac distribution / R. Kirchheim // *Acta Metall.* 1981. Vol. 29. № 5. pp. 845–853.
38. Krom A., Bakker A. Hydrogen trapping models in steel // *Metall. Trans. B*. 2000. Vol. 31B. pp. 1475–1482.
39. Власов Н.М., Зазноба В.А. Влияние атомов водорода на подвижность краевых дислокаций // *Физика твердого тела*. 1999. Т. 41. № 3. С. 451–453.
40. Кутепов С.Н. Водородное усиление локализации пластичности в металлах и сплавах // Сб. матер. XIII Российской ежегодной конференции молодых научных сотрудников и аспирантов «Физико-химия и технология неорганических материалов». М.: ИМЕТ РАН, 2016. С. 40–41.
41. Нагорных И.Л., Бурнышев И.Н. Молекулярно-динамическое моделирование поведения краевой дислокации с водородной атмосферой Коттрелла в альфа-железе // *Химическая физика и мезоскопия*. 2015. Т. 17. № 1. С. 111–116.
42. A study of internal hydrogen embrittlement of steels / G.P. Tiwari, A. Bose, J.K. Chakravartty, S.L. Wadekar, M.K. Totlani, R.N. Arya, R.K. Fotedar // *Mater. Sci. Eng., A*. 2000. A286. pp. 269–281.
43. Koiwa M. Trapping effect in diffusion of interstitial impurity atoms in BCC lattices // *Acta Metall.* 1974. Vol. 22. pp. 1259–1268.
44. Luppo M.I., Ovejero-Garcia J. The influence of microstructure on the trapping and diffusion of hydrogen in a low carbon steel // *Corrosion Science*. 1991. Vol. 32. № 10. pp. 1132–1136.

REFERENCES

1. Myers S.M., Baskes M.I., Birnbaum H.K., Corbett J.W., DeLeo G.G., Estreicher S.K., Mailer E.E., Jena P., Johnson N.M., Kirchheim R., Pearton S.J., Stavola M.J. 1992, “Hydrogen interactions with defects in crystalline solids”, *Rev. Mod. Phys.* Vol. 64. № 2. pp. 559–617.

2. Sergeev N.N., Kutepov S.N. 2017, "On the interaction of hydrogen with crystal lattice de-fects in metals and alloys", *Izvestiya Tula State University. Technical sciences*, vol. 4. pp. 131–141.
3. Denisov E.A., Companietz T.N., Murzinova M.A., Yukhimchuk A.A. 2013, "Accumulation and transport of hydrogen in ferrite-martensitic steel RUSFER-EK-181", *Journal of Technical Physics*, vol. 83. No. 6. pp. 38–44.
4. Sergeev N.N., Chukanov A.N., Baranov V.P., Yakovenko A.A. 2015, "Development of damage and decarburization of high-strength low-alloy steels under conditions of hydrogen embrittlement", *Metallurgy and heat treatment of metals*, No. 2. pp. 4-9.
5. . Dabah E., Lisitsyn V., Eliezer D. 2010, "Performance of hydrogen trapping and phase transformation in hydrogenated duplex stainless steels", *Mater. Sci. Eng.*, Vol. 527. pp. 4851–4857.
6. Bernstein I.M., Pressouyre G.M. 1985, "The role of traps in the microstructural control of hydrogen embrittlement of steels", *Hydrogen degradation of ferrous alloys*, Noyes Publications. New Jersey, pp. 641–685.
7. Pressouyre G.M., Bernstein I.M. 1981, "An example of the effect of hydrogen trapping on hydrogen embrittlement", *Metall. Trans*, Vol. 12A. pp. 835–844.
8. McNabb A., Foster P.K. 1963, "A new analysis of the diffusion of hydrogen in iron and ferritic steels", *Trans. Met. Soc. AIME*, Vol. 227. № 3. pp. 618–627.
9. Lee H.G., Lee J.Y. 1984, "Hydrogen trapping by TiC particles in iron", *Acta Metall*, Vol. 32. pp. 131–136.
10. Johnson H.H. 1988, "Hydrogen in iron", *Metall. Trans*, Vol. 19A. pp. 691–707.
11. Iino M. 1988, "Hydrogen-defect interactions and hydrogen-induced embrittlement in iron, steel and other metals", *Proceedings of Conference on Hydrogen and Materials*. Beijing, pp. 1–8.
12. Oriani R.A. 1970, "The diffusion and trapping of hydrogen in steel", *Acta Metall*, Vol. 18. pp. 147–157.
13. Pressouyre G.M., Bernstein I.M. 1979, "A kinetic trapping model for hydrogen-induced cracking", *Acta Metall*, Vol. 27. pp. 89–100.
14. Pressouyre G.M. 1979, "A classification of hydrogen traps in steel", *Metall. Trans*, Vol. 10A. pp. 1571–1573.
15. Hirth J.P. 1980, "Effects of hydrogen on the properties of iron and steel", *Metall. Trans*, Vol. 11A. pp. 861–890.
16. Pressouyre G.M. 1980, "Trap theory of hydrogen embrittlement", *Acta Metall*, Vol. 28. pp. 895–911.
17. Sergeev N.N., Sergeev A.N., Kutepov S.N., Gvozdev A.E., Starikov N.E., Pantyukhin O.V. 2018, "The use of hydrogen traps to control the process of hydrogen cracking of welded joints of high-strength steels", *Izvestiya Tula State University. Technical sciences*, Issue 4. pp. 344–356.
18. Troiano A.R. 1960, "The role of hydrogen and other interstitials in the mechanical behavior of metals", *Trans. of The ASM*, Vol. 52. pp. 54–80.
19. Weinsten M., Elliott J.F. 1963, "Solubility of hydrogen in liquid iron alloys", *Trans. Met. Soc. AIME*, Vol. 227. № 3. pp. 382–393.

20. Sigworth G.K., Elliot J.F. 1974, "The thermodynamics of liquid dilute iron alloys", *Met. Sci.*, Vol. 8. pp. 298–310.
21. Mabuchi H., Nakao H. 1983, "The effects of excess aluminum on mechanical properties of Mn-Mo, Mn-Mo-Ni and Mn-Mo-Ni-Cr steels with regard to solute interactions", *Trans. ISIJ*. Vol. 23. pp. 504–512.
22. Oates W.A., Flanagan T.B. 1981, "The Solubility of Hydrogen in Transition Metals and Their Alloys", *Prog. Solid State Chem*, Vol. 13. № 3, pp. 193–283.
23. Olson D.L., Maroef I., Lensing C., Smith D., Wildeman T., Eberhart M. 1996, in book: *Hydrogen Management in Steel Weldments*, Melbourne, Australia, DSTO and WTIA. pp. 1–19.
24. Iino M. 1982, "A more generalized analysis of hydrogen trapping", *Acta Metall*, Vol. 30. pp. 367–375.
25. Hirth J.P. Lothe J. 1982, *Theory of dislocations*; 2rid ed. New York: Wiley. 857 p.
26. Kutepov S.N. 2016, "On some aspects of the interaction of hydrogen with dislocation clusters in metals and alloys", *XIV Russian Annual Conference of Young researchers and postgraduates "Physico-chemistry and technology of inorganic materials"*, *Collection of materials*. pp. 42–44.
27. Kirchheim R., Hirth J.P. 1982, "Hydrogen adsorption at cracks in Fe, Nb and Pd", *Scr. Metall*, Vol. 16. pp. 475–478.
28. Zhang T.-Y., Hack J. 1999, "The equilibrium concentration of hydrogen atoms ahead of a mixed mode I-mode III crack tip in single crystal iron", *Metall. Mater. Trans*, Vol. 30A. pp. 155–159.
29. Hirth J.P., Carnahan B. 1978, "Hydrogen adsorption at dislocations and cracks in Fe", *Acta Metall*, Vol. 26. pp. 1795–1803.
30. Valentini R., Solina A., Matera S., Gregorio P. 1996, "Influence of titanium and carbon contents on the hydrogen trapping of microalloyed steels", *Metall. Mater. Trans*, Vol. 27A. № 12. pp. 3773–3780.
31. Pressouyre G.M., Bernstein I.M. 1978, "A quantitative analysis of hydrogen trapping", *Metall. Trans*, Vol. 9A. pp. 1571–1580.
32. Lee H.G., Lee J Y. 1984, "Hydrogen trapping by TiC particles in iron", *Acta Metall*, Vol. 32. pp. 131–136.
33. Lee S.M., Lee J.Y. 1986, "The trapping and transport phenomena of hydrogen in nickel", *Metall. Mater. Trans*, V. 17A. pp. 181–187.
34. Huang X.Y, Mader W., Kirchheim R. 1991, "Hydrogen and oxygen at metal/oxide interfaces", *Acta Metall. et Mater*, Vol. 39. № 5. pp. 893–907.
35. McLellan R.B. 1979, "Thermodynamics and diffusion behavior of interstitial solute atoms in non-perfect solvent crystals", *ActaMetall*, Vol. 27. pp. 1655–1663.
36. Fromm E., Gebhardt E. 1976, *Gase und Kohlenstoff in Metallen*. Berlin. 711 p.
37. Kirchheim, R. 1981, "Interaction of hydrogen with dislocations in palladium – II. Interpretation of activity results by a Fermi-Dirac distribution", *Acta Metall*, Vol. 29. № 5. pp. 845–853.
38. Krom A., Bakker A. 2000, "Hydrogen trapping models in steel", *Metall. Trans*, Vol. 31B. pp. 1475–1482.

39. Vlasov N.M., Zaznoba V.A. 1999, "The influence of hydrogen atoms on the mobility of edge dislocations", *Solid State Physics*, Vol. 41. No. 3. pp. 451–453.
40. Kutepov S.N. 2016, "Hydrogen enhancement of plasticity localization in metals and alloys", *Collection of Materials. XIII Russian Annual Conference of Young Researchers and Postgraduates "Physico-chemistry and technology of inorganic materials"*, pp. 40–41.
41. Nagornykh I.L., Burnyshev I.N. 2015, "Molecular dynamic modeling of the behavior of a marginal dislocation with a Cottrell hydrogen atmosphere in alpha iron", *Chemical physics and mesoscopy*, Vol. 17. No. 1. pp. 111–116.
42. Tiwari G.P., Bose A., Chakravartty J.K. , Wadekar S.L., Totlani M.K., Arya R.N., Fotedar R.K., 2000, "A study of internal hydrogen embrittlement of steels", *Mater. Sci. Eng.*, A286. pp. 269–281.
43. Koiwa M. 1974, "Trapping effect in diffusion of interstitial impurity atoms in BCC lattices", *Acta Metall*, Vol. 22. pp. 1259–1268.
44. Luppo M.I., Ovejero-Garcia J. 1991, "The influence of microstructure on the trapping and diffusion of hydrogen in a low carbon steel", *Corrosion Science*, Vol. 32. № 10. pp. 1132–1136.

Получено: 29.09.2022

Принято в печать: 22.12.2022