

Влад.И.Большаков*, И.Г.Узлов**, Л.Н.Дейнеко***, В.И.Школа*

ВЛИЯНИЕ ВОДОРОДА НА ПРОЦЕССЫ СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЯ В ЖЕЛЕЗОУГЛЕРОДИСТЫХ СПЛАВАХ

* Приднепровская государственная академия строительства и архитектуры Украины

** Институт черной металлургии НАН Украины

*** Национальная металлургическая академия Украины

Рассмотрены с позиций органической химии актуальные вопросы влияния водорода на образование при охлаждении конструкционной стали продуктов распада аустенита по диффузионному и бездиффузионному механизмам.

Физические и механические свойства металлических материалов значительно изменяются в зависимости от количества растворенных в них газов и углерода [1]. Газы, находящиеся в стали, влияют на ее различные технические свойства и поэтому их присутствие должно оцениваться наравне с оценкой влияния других элементов, входящих в состав стали [2].

Часто сталь двух плавок одного и того же химического состава совершенно различно ведет себя во время одинаковой обработки. Наиболее вероятным объяснением этих явлений может быть различное по количеству и составу содержание в этих плавках газов. Вследствие малого содержания растворенных в стали газов и сложности методов их определения вопрос о поведении их в жидкой и твердой стали изучен еще недостаточно [2].

Не только при разрыве лабораторных образцов, но и порою при стеновых испытаниях целых изделий не удается обнаружить хотя бы микроскопический дефект, который с достоверностью можно было бы рассматривать как явный источник разрушения. На загадочность такой ситуации принято не обращать внимание, полагая, что причиной разрушения являлся все же некоторый дефект, хотя и столь малый, что локализовать его местонахождение оказалось невозможно [3]. Существует гипотеза А.Гриффитса о природных микротрещинах, разбросанных в статистическом беспорядке в материале, и что главная трещина хрупкого излома развивается из элементарных трещинок, по длине равных среднему размеру зерна, в результате их взаимодействия и интерференции [4].

При нагреве стали до температур, лежащих в межкуритическом интервале, начинается превращение стали, при котором модификация α переходит в модификацию γ . Указанная перестройка происходит, в первую очередь и главным образом, в участках, богатых углеродом, т.е. в зернах перлита [4]. Согласно А.П.Гуляеву, заданную структуру перлита определяет температура аустенитизации, а дисперсность его составляющих –

скорость охлаждения. Разная скорость охлаждения и, следовательно, разная температура превращения аустенита в перлит определяет дисперсность карбидной фазы, а не ее форму [5]. Микроструктура стали с различной формой цементита приведена на рис.1.

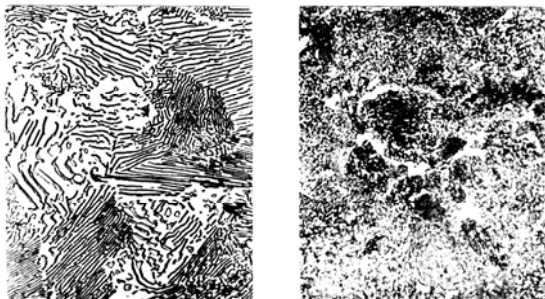


Рис.1. Микроструктура конструкционной стали (х500) после нагрева до 830°C , 1ч, 700°C , 5ч (а) и после нагрева до 830°C , 5 мин, выдержки на воздухе 2 мин, 700°C , 2ч (б) [6].

Несмотря на большое количество работ, посвященных исследованию структуры сталей, содержащих цементитную фазу, можно отметить отсутствие единого, общепринятого мнения о природе цементита, его тонком строении. Методом оптической микроскопии убедительно показано, что избыточный цементит имеет явно выраженное слоистое строение. Слоистое строение позволяет объяснить механизм изгиба цементитных пластин и образования структуры типа «гармошка» [7].

В статье [8] на основании анализа литературных данных и результатов экспериментов утверждается, что цементит следует считать не химическим соединением, а твердым раствором углерода в железе. Механизм образования цементита представляет собой «замыкание» цепочечных соединений С, содержащихся в аустените, с последующей полимеризацией образовавшихся колец углеродных атомов.

При изменении условий распада аустенита характер полимеризации углеродных колец изменяется, при этом изменяются также строение и свойства цементита (зернистый перлит, троостит, сорбит и др.). Образование цементита реализуется в системе, в которой валентные электроны атомов С локализованы в α -полосе Fe, а π – зона атомов С вакантна, вследствие чего полимеризация цепочечных соединений С (микрочастиц карбина) осуществляется за счет образования только σ – связей С-С [8].

Заэвтектоидный цементит, как и доэвтектоидный феррит, образуется преимущественно на границах зерен, но может также выделяться в виде видманштеттовой структуры, особенно при высоких содержаниях углерода и при крупном зерне исходного аустенита [9]. Появление игл феррита связано с возникновением поверхностного рельефа, который позволяет наблюдать рост игл. Это наблюдение приводит к выводу, что образование игольчатого феррита в видманштеттовой структуре происходит по сдвиговому механизму и что иглы вырастают так же, как при бейнитном пре-

вращении [10]. Существуют резкие границы между перлитом и ферритными иглами, так как ориентация последних отличается от ориентации перлитного феррита (рис.2а). Мартенситоподобный механизм образования видманштеттовой пластины объясняет, почему в ней в отличие от равноосных α -зерен повышена плотность дислокаций и появляется характерный рельеф на полированной поверхности шлифа [11].

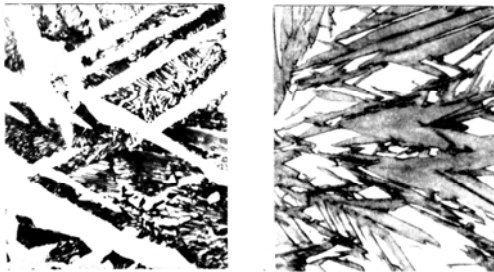


Рис.2. Видманштеттова структура в феррите [10] (а) и структура мартенсита [9] (б). х 1500

Мартенситное превращение является основным фазовым превращением в твердом теле. Оно наблюдается во многих металлах и сплавах, в минералах и в органических кристаллах [12]. Общая картина явлений закалки и отпуска и многие ее детали могут быть описаны с точки зрения физических представлений о явлениях в твердых телах [13]. Причина, почему в разных сплавах или даже в одном и том же сплаве протекают разные виды мартенситных превращений, не установлена, и не высказаны даже рациональные соображения на этот счет [14]. Как происходит передвижение атомов вещества без нарушения макроскопической сплошности всего тела, т.е. без его разрушения, с точки зрения кристаллографии до сих пор не ясно. Поток работ, посвященных мартенситному превращению, не уменьшается, причем зачастую каждый автор имеет свою точку зрения. Но все они мало что дают для выяснения природы этого явления [15].

Основным признаком мартенситного превращения, определяющим и все другие особенности, является своеобразный механизм образования кристаллов новой фазы, а именно кооперативное и закономерное перемещение атомов, протекающее так, что они смещаются один относительно другого на расстояния, не превышающие межатомные; в результате же перестройки атомов получается макроскопический сдвиг [13]. Мартенситное превращение является реакцией в твердом состоянии, на которую совершенно не влияет диффузия атомов на большие расстояния. В течение последних сорока лет различным образом пытались объяснить кристаллографическую зависимость между мартенситом (рис.2б) и аустени- том, однако до сих пор не удалось объяснить экспериментальные наблюдения [9].

При описании мартенситного превращения труднее всего бывает объяснить деформацию предварительно отполированной поверхности и относительные ориентации двух фаз [9]. Траектории атомных перемещений

при мартенситном превращении, преобразующих гранецентрированную решетку в объемноцентрированную, до сих пор не известны [15].

Е.С.Бейн указал, что объемноцентрированная решетка α -железа еще до выделения из аустенита содержится в его гранецентрированной решетке в виде тетрагональной объемноцентрированной решетки с отношением осей $\sqrt{2}:1$; эта тетрагональная решетка может переходить в решетку α -железа путем сжатия в одном направлении и расширения в другом. Однако до настоящего времени экспериментально еще не наблюдали такого простого механизма перехода γ -железа в α -железо и существования описанной ориентационной связи [16].

В действительности механизм перестройки решетки аустенита в решетку α -мартенсита более сложный [12]. Вопрос о том, что представляют собой зародыши мартенсита, наиболее трудный во всей проблеме мартенситных превращений [11]. Основу мартенсита составляет новая промежуточная неустойчивая фаза, которая получается при охлаждении стали, когда распад аустенита не успевает совершиться по обычной схеме. В мартенсите по крайней мере основная часть углерода еще сохранилась в атомном распределении, т.е. находится в твердом растворе в железе [17].

Структуру закаленной стали можно рассматривать как твердый раствор углерода в α -железе, захваченный и зафиксированный в начальной стадии распада [17]. Высокая твердость закаленной стали обусловлена появлением «стеклообразной» (аморфной) модификации α -железа, которая стабильна при высоких температурах и при резкой закалке переохлаждается до комнатной температуры [12]. Причину высокой твердости закаленной на мартенсит стали можно искать в особой природе новой промежуточной неустойчивой фазы с тетрагональной решеткой [17].

Подвижность атомов углерода даже при комнатной температуре достаточна, чтобы по окончании превращения они смогли перераспределиться и занять ближайшие свободные октаэдрические пустоты вдоль направлений $[100]$ и $[010]$ с одновременным исчезновением тетрагональности. Для этого достаточно диффузионных перемещений на очень малые расстояния – в пределах одной элементарной ячейки. Однако в действительности решетка мартенсита сохраняет тетрагональность при комнатной температуре [11].

Кинетика мартенситного превращения в основном определяется дефектами кристаллического строения аустенита. Их природа полностью еще не выяснена [12]. На ранних стадиях отпуска мартенсита углеродистой стали часто наблюдалось образование длиннопериодных структур [15].

Неясен геометрический механизм полиморфного превращения в железе [15]. Величина второго сдвига зависит от степени тетрагональности мартенсита, поэтому угол в плоскости (111) изменяется от 120° до $109^\circ 30'$ или 111° при изменении c/a от 1,00 до 1,08 [12]. Можно предполагать

связь габитуса мартенсита с геометрическими закономерностями разбиения пространства, а не с особенностями математической процедуры минимизации энергии упругой деформации [15]. Часто видны определенные углы между мартенситными иглами, чаще всего углы в 60 и 120° [17]. Пластинчатые кристаллы мартенсита не располагаются параллельно друг другу и не группируются в отдельные пакеты, а появляются в виде зигзагов или ферм [12]. На рис.3 показана типичная микрофотография фермообразных кристаллов мартенсита [15].

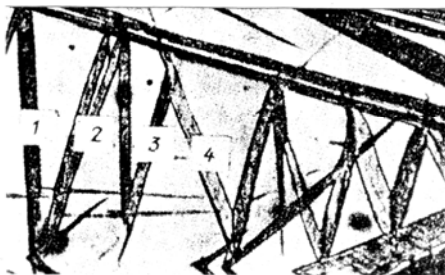


Рис. 3. Зигзагообразное расположение кристаллов мартенсита в закаленной высокоуглеродистой стали [18]. x 320

Мартенситное превращение в стали имеет специфические черты, которых нет в мартенситном превращении других сплавов. Мартенситное превращение в сталях необратимо,

т.е., протекая в направлении $\text{Fe}_\gamma(\text{C}) \rightarrow \text{Fe}_\alpha(\text{C})$, оно не происходит в обратном направлении по той же бездиффузионной кинетике. Кроме того, кристалл мартенсита в стали, независимо от температуры, образуется за чрезвычайно короткий отрезок времени (за время порядка десятиmillionной доли секунды, т.е. практически мгновенно) [14]. Мартенситный кристалл, выявляемый с помощью оптического микроскопа, в действительности состоит из большого числа микрокристаллов [9]. Фазовый наклеп, возникающий при мартенситном превращении, в той или иной степени вносит вклад в упрочнение всех металлов и сплавов, закаливаемых на мартенсит [11].

По существу, структурные превращения являются результатом химических процессов, протекающих в твердом веществе [19]. Как структура, так и определяемые ею свойства являются в основном результатом химических реакций и фазовых превращений при различных видах обработки сплавов [20].

По современным представлениям в процессах фазовых превращений происходит взаимодействие вещества, энергии и информации [21]. Проблемы современного материаловедения в своей постановке и решении основываются на междисциплинарном подходе к эволюции в природе. Всеобщее природное явление самоорганизации в термодинамически открытых системах наиболее ярко проявляется при структурных превращениях в различных материалах [22].

Водород находится на поверхности стали и отдельных пор в адсорбированном атомарном состоянии, внутри пор – в молекулярном состоянии. Часть водорода имеется в твердом растворе, причем характер его пока не совсем ясен [23].

При анализе на водород методом горячей экстракции следует различать водород, выделяющийся до 400°C , который можно рассматривать как растворенный в стали, и водород, улетучивающийся при температуре свыше 400°C и до температуры плавления. В области температур $400\text{--}600^{\circ}\text{C}$ выделение водорода проходит через минимум [24].

При нагреве в вакууме одна часть водорода, присутствующего в стали, удаляется при температуре ниже 500°C , а другая только при температурах выше 800°C . Остаточный водород находится в микропустотах стали в форме CH_4 [25]. Для металлов группы железа характерно наличие на термокинетических кривых выделения водорода двух обособленных групп пиков: низкотемпературной (в области $100\text{--}600^{\circ}\text{C}$) и высокотемпературной (в области $650\text{--}1100^{\circ}\text{C}$) [26].

Причины разной чувствительности плавок к водородной хрупкости пока неясны, однако с этим явлением приходится считаться и принимать меры предосторожности, позволяющие бороться с водородной хрупкостью даже при попадании в производство плавок, весьма склонных к этому виду разрушения [23]. О причине водородной хрупкости стали нет еще ясного представления [24]. В закаленных сталях транскристаллитный излом проходит вдоль или поперек игл мартенсита, фасетки в изломе по размерам меньше, чем величина зерна аустенита. Структура транскристаллитного излома обозначается обычно как микроквазискольный излом, для которого особенно характерна рельефная («ботаническая») структура, похожая на листья [27].

К.Ф.Стародубов показал [28], что в колесной стали действительное зерно более мелкое при нижнем содержании углерода, что соответствует минимуму растворимости водорода [29,30]. Водородом можно регулировать как свойства основы, например, железа (Э.Лунарска), так и напрямую управлять фазовыми и структурными превращениями [31]. В системах металл-водород наблюдается критическое замедление диффузии водорода в критической точке фазового перехода между α и α' – фазами [32]. Наклеп аустенита в результате фазовой перекристаллизации ведет к существенному уменьшению диффузионной подвижности в нем водорода [33].

Цементит способен поглощать сравнительно много (чуть больше, чем аустенит) водорода [34]. Часто в промышленных сплавах создаются условия для локальных скоплений водорода, что может оказать значительное влияние на формирование структуры в этих участках сплава, вызывая появление аномальных структур и специфических водородных дефектов [35]. Известна гипотеза Эндрю, считавшего, что при охлаждении стали, содержащей водород, образуется некая структурная составляющая, бога-

тая водородом и сохраняющаяся в метастабильном состоянии до комнатной температуры [34]. Обнаружена склонность сталей, богатых водородом, к формированию видманштеттовой структуры [35]. Можно предположить, что водород, входя в состав мартенсита, делает его способным распадаться при низких температурах на углеродистый мартенсит и газообразный водород [34].

Недостаточные сведения о природе разрушения объясняются отсутствием должного внимания к влиянию природы химических связей и химического состава на характер и кинетику разрушения металлического вещества. Очевидно, химические явления в какой-то степени имеют место в подавляющем числе случаев пластической деформации. В одних случаях эти явления незаметны или можно ими пренебречь, а в других случаях с ними приходится считаться [36].

Водород может вступать в химическую реакцию с компонентами стали. При этом образование гидридов для стали менее существенно, а важна реакция с карбидами, при которой образуется метан [37].

В очень чистом железе образование трещин по границам зерен при наводороживании затруднено. В техническом железе, содержащем углерод, трещины при наводороживании возникают легко, поскольку этому способствует давление не только водорода, но и газообразных углеводородов, образовавшихся в результате взаимодействия водорода с углеродом стали [33]. В сталях газообразный водород может взаимодействовать с примесями металла (кислородом, углеродом) и находиться в микропустотах в виде H_2O или углеводородов (метана) [38].

Феноменология повреждения сталей водородом под давлением характеризуется его преимущественным воздействием на границы зерен и структурными порами, в которых скапливается сжатый метан, приводящий к образованию трещин, так как в молекулярном состоянии он не может выделиться из стали в результате диффузии [37]. Закономерная и, на первый взгляд, очень точная и устойчивая постройка, какой является кристалл металла, в действительности очень сложна [17]. Водород, находясь в кристаллической решетке, взаимодействует с примесями металлов; при взаимодействии с углеродом, например в стали, образуется метан CH_4 и другие углеводороды [39].

Водород образует бинарные соединения с большинством химических элементов и громадное количество соединений с углеродом [40]. Многие примеси удерживают водород в состоянии твердого раствора за счет химических сил связи [33]. Все многообразие углеводородов – лишь частный случай летучих гидридов [40].

Чугун практически не чувствителен к внешним концентраторам, для серого чугуна $q \approx 0$. Он принизан пластинками графита, которые вызывают сильную внутреннюю концентрацию напряжений, подавляющую влияние внешних концентраторов [39]. Вопрос о причинах, от которых зависит

изменение формы графита, – один из узловых для металлографии чугуна. Он сложен, так как форма включения определяется не только природой самого графита, но и процессами, происходящими в окружающих металлических фазах [41].

Переход от пластинчато-разветвленных образований к сферокристаллам наблюдается при кристаллизации многих веществ (полимеров, сплюд и др.), характеризующихся подобно графиту сильно выраженной анизотропией межатомной связи и кристаллического строения [41]. Сопоставление характеристик связей С-С в алмазе (σ), графите ($\sigma+\pi/3$), карбине ($\sigma+2\pi$) со связями С-С в этане (σ), бензоле ($\sigma+\pi/2$), этилене ($\sigma+\pi$) и ацетилене ($\sigma+2\pi$) показывает, что примерно такие же значения энергии и длины связей атомов углерода в зависимости от их кратности и типа найдены и в углеводородах [42].

Число известных органических соединений превышает миллион [43]. Основные начала органической химии и основные законы химии подробно рассмотрены в работах [43,44]. Роль гидридов в железоуглеродистых сплавах и влияние углерода и водорода на уровень физико-механических свойств и служебных характеристик конструкционных сталей изучено в работах [45,46].

Явления водородной хрупкости, отпускной хрупкости, а также межзеренной хрупкости других видов и технологической хрупкости подчиняются по сути дела одним и тем же физическим закономерностям [33]. В природе явлений тепловой хрупкости и синеломкости много общего с отпускной хрупкостью [47]. Современная наука не дает ответа на вопрос, что представляет субстанция, которая травится водным раствором пикриновой кислоты $(\text{NO}_2)_3\text{C}_6\text{H}_2\text{OH}$ или специальными реактивами, содержащими поверхностно-активные составляющие, и не травится всеми другими нормальными для стали реактивами. Из проведенных до сих пор микроскопических и электронно-микроскопических исследований ясно лишь одно, что в пограничных слоях металла имеет место особое состояние вещества и что это состояние проявляется в хрупких образцах гораздо более резко и соответствует значительно большим толщинам атомных слоев, чем в вязких образцах [48].

Значительный вклад в теорию отпуска закаленной стали внес К.Ф.Стародубов [47]. Еще в 1960 г. он обратил внимание на водород как на возможную причину высокотемпературной обратимой отпускной хрупкости углеродистой стали [49]. Развитие отпускной хрупкости обусловлено рядом сложных физико-химических процессов [50] и требует отдельного рассмотрения.

1. *Фромм Е., Гебхардт Е.* Газы и углерод в металлах. Пер. с нем. – М.: Металлургия, 1980. – 712 с.

2. *Стародубов К.Ф., Косая И.И.* О роли газов в процессе старения стали // Научн. труды Днепропетровского металлургического института. – Киев: Гостехиздат, 1955. Вып. XXXIII. – С. 332-344.
3. *Мешков Ю.Я.* Физические основы разрушения стальных конструкций. – Киев: Наук. думка, 1981. – 240с.
4. *Шевандин Е.М.* Склонность к хрупкости низколегированных сталей. – М.: Металлургиздат, 1953. – 183 с.
5. *Гуляев А.П.* Моя металлография // МиТОМ. 1995. №7. С. 11-14.
6. *Узлов И.Г., Мирошниченко Н.Г., Староселецкий М.И., Школа В.И.* Влияние различных факторов на ударную вязкость стали для цельнокатаных железнодорожных колес // Сталь. 1988. №10. С.90-93.
7. *Батаев В.А., Батаева З.Б., Буров В.Г., Суханов Д.А.* Металлографическое исследование структуры цементита в заэвтектоидных сталях // Проблемы современного материаловедения. «Стародубовские чтения'98». Научн. труды Приднепровской государственной академии строительства и архитектуры. – Днепропетровск: Центр економічної освіти, 1998. – С.55.
8. *Кимстач Г.М.* О природе цементита // МиТОМ. 1992. №8. С.2-5.
9. *Металлография железа.* Т. I. Пер. с англ. Под ред. Ф.Н.Тавадзе. – М.: Металлургия, 1972. – 127 с. с ил.
10. *Металлография железа.* Т. II. Пер. с англ. Под ред. Ф.Н.Тавадзе. – М.: Металлургия, 1972. – 104с. с ил.
11. *Новиков И.И.* Теория термической обработки металлов. – М.: Металлургия, 1978. – 392с.
12. *Лысак Л.И., Николин Б.И.* Физические основы термической обработки стали. – Киев: Техніка, 1975. – 304с.
13. *Курдюмов Г.В.* Явления закалки и отпуска стали. – М.: Металлургиздат, 1960. – 64с.
14. *Гуляев А.П.* Металловедение. – М.: Металлургия, 1977. – 648с.
15. *Крапошин В.С.* Алгебра и геометрия мартенситных превращений в сплавах железа // МиТОМ. 1994. №7. С. 2-5.
16. *Гудремон Э.* Специальные стали. Т. I. Пер. с нем. – М.: Металлургия, 1966. – 736с.
17. *Бочвар А.А.* Металловедение. – М.: Металлургиздат, 1956. – 496с.
18. *Гуляев А.П.* Термическая обработка стали. – М.: Машгиз, 1960. – 496с.
19. *Хенней Н.* Химия твердого тела. Пер. с англ. – М.: Мир, 1971. – 224с.
20. *Могутнов Б.М., Томилин И.А., Шварцман Л.А.* Термодинамика сплавов железа. – М.: Металлургия, 1984. – 208с.
21. *Долженков И.Е., Карнаух А.И., Клименко А.П.* Исследование влияния энергетического и информационного воздействия на процессы фазовых превращений в металлах и сплавах // Проблемы современного материаловедения. Часть I. Сб. трудов Международной конференции «Стародубовские чтения'97». – Днепропетровск: Центр економічної освіти, 1997. – С. 41-46.
22. *Тушинский Л.И.* Принципы современного материаловедения // Проблемы современного материаловедения. Часть I. Сб. трудов Международной конференции «Стародубовские чтения'97». – Днепропетровск: Центр економічної освіти, 1997. – С. 17-18.
23. *Потак Я.М.* Высокопрочные стали. – М.: Металлургия, 1972. – 208с.

24. *Гудремон Э.* Специальные стали. Т.П. Пер. с нем. – М.: Металлургия, 1966. – 540с.
25. *Фаст Дж.* Взаимодействие металлов с газами. Т. 2. Пер с англ. – М.: Металлургия, 1975. – 352с.
26. *Новохатский И.А., Кожухарь В.Я., Брем В.В. и др.* Формы существования водорода в металлах группы железа // Водородная обработка материалов. Часть П. Сб. информационных материалов Первой Международной конференции «ВОМ-95». – Донецк: ДонГТУ, 1995. – С.73.
27. *Энгель Л., Клингеле Г.* Растровая электронная микроскопия. Разрушение: Справочник / Пер. с нем. – М.: Металлургия, 1986. – 232с.
28. *Стародубов К.Ф.* Неопубликованное исследование.
29. *Узлов И.Г., Большаков В.И., Школа В.И.* Влияние углерода и водорода на структуру и свойства конструкционной стали // Проблемы современного материаловедения. Часть I. Сб. трудов Международной конференции «Стародубовские чтения '97». – Днепропетровск: Центр економічної освіти, 1997. – С. 28-31.
30. *Большаков В.И., Школа В.И.* Влияние водорода на величину зерна переходных металлов и сплавов // Проблемы современного материаловедения. «Стародубовские чтения '98». Научн. труды Приднепровской государственной академии строительства и архитектуры. – Днепропетровск: Центр економічної освіти, 1998. – С. 61-62.
31. *Гольцов В.А.* История, идеология и перспективы водородной обработки материалов // Водородная обработка материалов. Часть I. Сб. информационных материалов Первой Международной конференции «ВОМ-95». – Донецк: ДонГТУ, 1995. – С.7-14.
32. *Водород в металлах.* Т.І. Под ред. Г.Алефельда, И.Фёлькия. Пер с англ. – М.: Мир, 1981. – 477с.
33. *Мороз Л.С., Чечулин Б.Б.* Водородная хрупкость металлов. – М.: Металлургия, 1967. – 256с.
34. *Шаповалов В.И., Трофименко В.В.* Флокены и контроль водорода в стали. – М.: Металлургия, 1987. – 160с.
35. *Шаповалов В.И.* Влияние водорода на структуру и свойства железоуглеродистых сплавов. – М.: Металлургия, 1982. – 232с.
36. *Губкин С.И.* Пластическая деформация металлов. Т.ІІ. – М.: Металлургиздат, 1961. – 416с.
37. *Шпен Х.* Влияние водорода на вязкость и рост трещины // Статическая прочность и механика разрушения сталей. Сб. научных трудов. Пер. с нем. – М.: Металлургия, 1986. – С. 423-449.
38. *Морозов А.Н.* Водород и азот в стали. – М.: Металлургия, 1968. – 284с.
39. *Мороз Л.С.* Механика и физика деформаций и разрушения материалов. – Л.: Машиностроение, 1984. – 224с.
40. *Водород: свойства, получение, хранение, транспортирование, применение.* Справочник. – М.: Химия, 1989. – 672с.
41. *Бунин К.П., Таран Ю.Н.* Строение чугуна. – М.: Металлургия, 1972. – 160с.
42. *Григорович В.К.* Электронное строение и термодинамика сплавов железа. – М.: Наука, 1970. – 292 с.
43. *Чичибабин А.Е.* Основные начала органической химии. Т. І. – М.: Госхимиздат, 1963. – 912с.

44. Дикерсон Р., Грей Г., Хейт Дж. Основные законы химии. Т. I. Пер. с англ. – М.: Мир, 1982. – 653с.
45. Большаков В.И., Школа В.И. Гидриды в железоуглеродистых сплавах // МТОМ. 1997. №1-2. С.27-66.
46. Узлов И.Г., Приходько Э.В., Школа В.И. Влияние углерода и водорода на физические и механические свойства и служебные характеристики конструкционных сталей. Int. Hydrogen Energy, Vol. 22, No. 2/3, pp. 291-298, 1997.
47. Металловедение и термическая обработка стали. Т. I. Справочник. – М.: Металлургиздат, 1961. – 752с.
48. Михайлов-Михеев П.Б. Тепловая хрупкость стали. – М.– Л.: Машгиз, 1956. – 116с.
49. Стародубов К.Ф., Поляков С.Н. Влияние условий проведения отпуска и химического состава стали на высокотемпературную обратимую отпускную хрупкость углеродистой колесной стали // Вопросы производства и качества цельнокатаных железнодорожных колес. Сб. докладов совещания. – Днепропетровск: Днепропетровское книжное издательство, 1960. – С. 143-168.
50. Курдюмов Г.В. Предисловие к книге Утевского Л.М., Гликмана Е.Э., Карка Г.С. Обратимая отпускная хрупкость стали и сплавов железа. – М.: Металлургия, 1987. – 222с.