

РЕФЕРАТ

роботи «Вплив водневого середовища на властивості конструкційних матеріалів на основі сплавів заліза, титану та нікелю», що подана співробітником Інституту металофізики ім. Г.В. Курдюмова НАН України Теусом С.М., на здобуття премії Президента України для молодих вчених

Актуальність наукової роботи.

Активний розвиток альтернативних джерел енергії є єдиним варіантом протидії наближенню енергетичної кризи та все більш зростаючим темпам забруднення навколишнього середовища. Серед всього їх різновиду, поглиблену увагу приділяють саме водневій енергетиці, адже водень, як універсальний енергоносіє, поєднує в собі необхідну енергетичну потужність для застосування в різних галузях промисловості із нульовим рівнем забруднення середовища. При цьому він є елементом із мінімальною вагою. Водневі технології застосовуються в різноманітних галузях промисловості, починаючи від виробництва компактних джерел живлення і закінчуючи будівництвом надсучасних електростанцій. Зокрема, водневі технології активно впроваджуються в таку галузь промисловості як автомобілебудування з метою відходу від традиційних органічних видів палива та, як наслідок, зменшення рівня викидів.

На сьогоднішній день у водневій енергетиці існує значна кількість проблем, невідкладних щодо вирішення. Однією з основних є проблема зберігання та транспортування водню. Вона безпосередньо пов'язана з явищем водневої крихкості матеріалів, що проявляється у їх передчасному руйнуванні і притаманна всім металічним матеріалам без виключення. Особливо серйозною ця проблема є при функціонуванні конструкційних матеріалів в агресивних середовищах, які є потенційно наводнюючими. Деградація матеріалів проявляється у таких формах як катастрофічне розтріскування високоміцних мартенситних та феритних сталей, пошкодження в трубопроводах ядерних

реакторів шляхом формування гідридів в цирконієвих сплавах, пошкодження перлітних рельсових сталей через залишковий водень і т.п.

Представлена робота, окрім проведення критичного аналізу існуючих моделей водневої крихкості, спрямована на поглиблене дослідження особливостей впливу водню на властивості конструкційних матеріалів на різних структурних рівнях. Подібний підхід дав змогу не тільки застосувати розроблену електронну концепцію посиленої воднем локалізованої пластичності для опису явища водневої крихкості, а й розробити практичні основи підвищення водневої стійкості конструкційних матеріалів для їх експлуатації в наводнюючих середовищах.

Таким чином, **метою** проведення даного циклу робіт було: в рамках розробленої електронної концепції посиленої воднем локалізованої пластичності дослідити особливості прояву явища водневої крихкості на прикладі систем на основі заліза, титану та нікелю, які є основою для трьох сучасних класів конструкційних матеріалів. Дослідити особливості впливу атомів водню на електронну структуру матеріалів, пластичність на локальному рівні та макроскопічні механічні характеристики.

Основні результати роботи.

В роботі відображено результати теоретичного моделювання та експериментальних досліджень щодо впливу водню на властивості основних класів конструкційних матеріалів: сплавів на основі заліза титану та нікелю, проведених на різних структурних рівнях.

Проведено аналіз взаємодії атомів втілення (C, N, H) з дислокаціями з метою верифікації електронної концепції посиленої воднем локалізованої пластичності. Одним із вагомих доказів на користь даної концепції, у порівнянні з моделлю розробленою в рамках механіки суцільних середовищ, є те, що в електронній концепції враховується вплив атомів втілення на особливості електронної структури матеріалу. В моделі пружного наближення, яка на сьогоднішній день досить часто згадується в науковій літературі, атом водню не

ідентифіковано як хімічний елемент і, відповідно, очікується однаковий вплив інших атомів втілення на фрактографічні та механічні властивості, оскільки будь-який атом втілення спричиняє пружні дисторсії, хоч і різного ступеню. Проти такої інтерпретації свідчать існуючі експериментальні дані, отримані за допомогою фрактографії високої роздільної здатності, котрі виявляють подібний, псевдокрихкий, характер руйнування наводнених та азотистих сталей і відсутність подібного руйнування у вуглецевих сталях.

Взаємодію атомів втілення з дислокаціями було досліджено з використанням методики механічної спектроскопії, шляхом аналізу релаксаційних піків пов'язаних з явищем релаксації Снука-Кьостера (С-К). Зазначене явище обумовлене коливанням дислокаційних сегментів, які тягнуть за собою атмосфери Коттрелла із атомів елементів втілення. Паралельно визначено амплітуду піку Снука, оскільки вона пропорційна концентрації атомів втілення і, таким чином, зроблено висновок, що концентрація атомів азоту та вуглецю в зразках приблизно однакова. Окрім появи піків Снука-Кьостера, деформація зразків призводить до зменшення відповідних релаксаційних піків Снука. Це пов'язано з тим, що відбувається перерозподіл атомів втілення, внаслідок чого частина атомів виділяється на дислокаціях у вигляді атмосфери Коттрелла, наслідком чого є зменшення концентрації атомів азоту та вуглецю в твердому розчині. Сила релаксації Снука-Кьостера, пропорційна площі, яку замітають дислокації за один цикл коливань. Отримані результати вказують на те, що азот підвищує рухливість дислокацій у порівнянні з атомами вуглецю. Для розуміння впливу атомів азоту та вуглецю на амплітуду релаксації Снука-Кьостера і, відповідно, на властивості дислокацій, було проведено розрахунки із перших принципів впливу домішкових атомів на електронну структуру заліза. Показано, що азот підвищує значення густини станів на рівні Фермі, у порівнянні з чистим залізом, в той час як вуглець зменшує це значення. Для пошуку кореляції між впливом атомів азоту та вуглецю на електронну структуру та властивості дислокацій, було розраховано тензор пружності для відповідних систем. Особливу роль при цьому відіграє константа C_{44} , яка відповідає

значенню модуля зсуву. Показано, що азот набагато сильніше знижує це значення. Оскільки вуглець та азот, через майже однакові атомні розміри, спричиняють однаковий ступінь дилатації кристалічної ґратки заліза, то очевидно, що отримана різниця в величині модулю зсуву є наслідком різного впливу атомів втілення на електронну структуру. Таким чином, локальна зміна електронної структури, що спричинена мігруючими атомами втілення в околі дислокацій, істотно впливає на рухливість дислокацій і повинна прийматися до уваги при інтерпретації експериментальних даних по релаксації Снука-Кьостера. Модуль зсуву визначає лінійний натяг дислокацій, тобто їх питому енергію і безпосередньо впливає на їх рухливість. В такому випадку атмосфери азоту мають сприяти дислокаційній мобільності, в той час як атмосфери вуглецю мають уповільнювати дислокаційне ковзання.

Таким чином, пояснення, що ґрунтується на особливостях електронної взаємодії, може бути використаним для інтерпретацій істотної різниці в спричиненій атомами азоту та вуглецю релаксації Снука-Кьостера. Її ефективність також підтверджується існуючими даними для водню в залізі. Подібно до ефекту азоту і на противагу вуглецю, водень підвищує густину станів на рівні Фермі, а відповідно і концентрацію вільних електронів та знижує модуль зсуву в залізі, що підтверджено теоретичними розрахунками та експериментальними даними. Також, водень спричиняє гігантський релаксаційний С-К пік в залізі, що узгоджується з його впливом на електронну структуру і пов'язано з тим, що водень підвищує рухливість дислокацій.

Досліджено роль індукованих воднем фазових перетворень у водневій крихкості в сплавах на основі заліза. Окремо розглянуто вплив водню на вільну енергію фаз, що реалізуються в системі, а також роль індукованих воднем напружень внаслідок негомogeneous розподілу водню по глибині зразка. Використовуючи *ab initio* розрахунки проаналізовано вплив водню на температурну залежність вільної енергії гранецентрованої кубічної (ГЦК) та об'ємноцентрованої кубічної (ОЦК) структур заліза. Базуючись на отриманих рівноважних конфігураціях в рамках гармонічного наближення, із

використанням методу малих зсувів, було розраховано густину фононних станів відповідних систем. Беручи до уваги відсутність зовнішнього тиску було визначено температурну залежність енергії Гельмгольца для системи Fe-N з ОЦК та ГЦК кристалічними ґратками. Із аналізу температурної залежності вільної енергії встановлено, що система Fe-N з ОЦК кристалічною ґраткою є стабільною лише до температури 430 К. З подальшим ростом температури, вільна енергія ГЦК конфігурації стає меншою у порівнянні з вільною енергією ОЦК структури, тобто, ГЦК ґратка стає більш термодинамічно стабільною. Оскільки, за відсутності водню, температура оберненого мартенситного $\alpha \rightarrow \gamma$ перетворення знаходиться вище 700 К, отриманий результат свідчить про те, що водень істотно знижує її.

Теоретичні розрахунки впливу температури на термодинамічну стабільність фаз свідчать про те, що вона є важливим параметром який потрібно приймати до уваги в процесі наводнення в газовому середовищі, оскільки це може призвести до ігнорування ролі термодинамічного фактору в індукованих воднем фазових перетвореннях. На цю особливість слід звертати увагу при інтерпретації експериментальних даних, в яких газове наводнення не призводило до фазових перетворень.

Окремо проаналізовано вплив індукованих воднем напружень на фазові перетворення внаслідок неоднорідного розподілу водню по глибині. Особливості фізичних процесів, що мають місце під час електролітичного наводнення зразків аустенітної сталі різного хімічного складу було досліджено шляхом аналізу кристалографічної текстури. Внаслідок електролітичного наводнення в зразку сталі Fe-Cr₁₅Ni₄₀ формується аксіальна (волокнуста) текстура. В цій сталі водень не призводить до $\gamma \rightarrow \epsilon$ фазового перетворення через малу концентрацію водню в поверхневому шарі, а також через підвищену енергію дефектів пакування, як наслідок високого вмісту нікелю. На противагу такій поведінці, дві текстурні компоненти спостерігаються в наводнених сталях Fe-Cr₁₅Ni₂₅ та Fe-Cr₁₅Ni₂₅Si₂, які схильні до формування ϵ -мартенситу під час катодної зарядки – компонента аксіальної текстури, інтенсивність якої

зменшується із збільшенням частки ϵ -мартенситу та розмиті рефлекси, що залишилися від рекристалізованих зерен вихідної текстури у відпаленому аустеніті. Ефект текстурованості є найбільшим у випадку аустенітної сталі Fe-Cr₁₅Ni₄₀, чим саме і пояснюється мінімальний запас пластичності, яку ця сталь демонструє під час механічних випробувань. В загальному випадку, не беручи до уваги кількісні показники, ϵ -фаза сприяє деякому зменшенню рівня напружень в кристалі, про що свідчить зменшення інтенсивності рефлексу аксіальної текстури та, як наслідок, покращенню механічних характеристик. Встановлено, що поява текстури та її еволюція є наслідком перебігу процесів пластичної деформації, спричиненої неомогенним розподілом напружень в поверхневому шарі, як наслідок катодного наводнення зразків.

Експериментально отримані результати однозначно свідчать про те, що саме пластична деформація, а не лише напруження, є справжньою причиною $\gamma \rightarrow \epsilon$ фазового перетворення під час електролітичного наводнення і саме тому деформаційно-індуковані та спричинені наводненням ϵ -мартенситу є такими подібними за морфологією.

Досліджено явище зерномежової дифузії елементів втілення та заміщення в залізі оскільки межі зерен чинять істотний вплив на властивості матеріалів і, зокрема, відіграють важливу роль у характеристиках, які проявляє матеріал під час експлуатації в реальних умовах.

Спорідненість атомів втілення з межами зерен визначає ступінь сегрегації. Інтенсивність такого роду сегрегації контролює зерномежові виділення карбідів або нітридів у випадку легування вуглецем або азотом, відповідно. Що стосується водню, то наслідком сегрегації може бути міжзеренне розтріскування. Таким чином, взаємодія атомів водню з межами зерен є важливою характеристикою при дослідженні явища водневої крихкості. Особлива увага до зерномежової дифузії пов'язана з тим, що межі зерен, зазвичай, розглядають як шляхи прискореної дифузії атомів втілення, що є досить суперечливим твердженням.

З використанням розрахунків методом молекулярної динаміки визначено вплив меж зерен на значення ентальпії активації міграції атомів водню та вуглецю в залізі шляхом аналізу часової залежності середньоквадратичного зсуву. В околі межі це значення завжди є вищим, незалежно від кута розорієнтування межі. Це означає, що рухливість атомів втілення, які знаходяться в околі межі зерна, у порівнянні з тими, які знаходяться в об'ємі зразка є нижчою. У випадку атомів водню ця різниця є дуже істотною і складає порядок величини. Відповідно, ставляться під сумнів експериментальні дані, результатом яких є прискорення дифузії атомів втілення, зокрема водню та вуглецю, по межах зерен.

Для експериментального підтвердження теоретично отриманих результатів, було проведено вимірювання дифузії ізотопів вуглецю та кобальту в очищених зразках ОЦК заліза із використанням методу авторадіографії. Як впливає із отриманих результатів, із збільшенням площі меж зерен дифузія прискорюється у випадку міграції атомів заміщення і уповільнюється для міжвузельних атомів. Для пояснення уповільненої міграції атомів втілення вздовж меж зерен може бути запропоноване наступне фізичне обґрунтування. При наближенні атомів втілення в твердому розчині до межі зерна, пружна компонента градієнта хімічного потенціалу зникає або істотно зменшується. Таким чином, зерномежова міграція таких атомів не може бути швидшою за об'ємну. Навпаки, вона повинна бути меншою, оскільки на доданок атоми втілення утворюють комплекси з вакансіями на межах зерен.

Використовуючи електронну концепцію посиленої воднем локалізованої пластичності показано, що експериментальні результати про прискорення зерномежової міграції атомів водню, що зазвичай спостерігається при вимірюванні водневої проникності, можуть бути представлені як результат спричиненої воднем пластичної деформації, в процесі якої атоми водню транспортуються дислокаціями та/або розкриття мікротріщин в околі меж зерен з молекулярною рекомбінацією водню в цих тріщинах, наступною дисоціацією та міграцією вздовж межі зерна.

Оскільки розроблена електронна концепція посиленої воднем локалізованої пластичності успішно описує особливості впливу водню на аустенітні сталі, то, відповідно, основні її положення застосовано для опису крихкості титанових сплавів. Для цього проведено порівняльний аналіз впливу водню на електронну структуру та властивості дислокацій в сплаві β -титану та аустенітних сталях. Досліджено вплив водню на електронну структуру β -титану з використанням розрахунків із перших принципів в рамках теорії функціоналу густини. Спричинене воднем підвищення густини станів на рівні Фермі посилює металічний характер міжатомної взаємодії, що має призвести до зменшення модулю зсуву. Також, атоми водню оточені атмосферами електронів провідності і, за умови коли вони супроводжують дислокації під час їх руху, це має проявитися у полегшенні дислокаційного ковзання, зменшенні напруги старту дислокаційних джерел та збільшенні кількості дислокацій в планарних скупченнях, наслідком чого має бути раннє зародження мікротріщин.

Із використанням методів температурнозалежного внутрішнього тертя та амплітудозалежного внутрішнього тертя показано, що за умови постійної швидкості деформації, температура конденсації водневих атмосфер на дислокаціях (T_c) характеризує низькотемпературну межу області водневої крихкості. Вище температури T_c водневі атмосфери стають розрідженими. Як наслідок, зв'язок між атомами водню та дислокаціями послаблюється і густина водневих атмосфер зменшується. Оскільки рухливість атомів водню та їх зв'язок з дислокаціями контролюють розрідженість водневих атмосфер навколо них, то в такому випадку, верхня межа в температурному інтервалі водневої крихкості буде тим нижчою, чим меншими є ентальпія міграції водню та ентальпія зв'язку водню з дислокаціями.

Використовуючи розрахунки із перших принципів у поєднанні з експериментальними вимірюваннями методами рентгенівської дифракції проаналізовано термодинаміку системи нікель-водень в контексті типу реакції виділення за класифікацією Гіббса. Відсутність відхилення від лінійної залежності енергії когезії від концентрації водню в системі, а також існування

концентраційного інтервалу в якому значення другої похідної вільної енергії по концентрації приймає від'ємні значення вказує на те, що реакція виділення проходить без будь-якого енергетичного бар'єру, а це, відповідно, є однією з ознак спінодального механізму розпаду твердого розчину.

Наукова новизна отриманих результатів полягає в наступному:

1. За допомогою розрахунків із перших принципів показано, що наводнення призводить до підвищення концентрації вільних електронів в сплавах на основі заліза та титану.
2. Вперше доведено, що суттєву різницю між електролітичним та газовим насиченням воднем стабільних аустенітних сталей зумовлено пластичною деформацією, спричиненою “електролітичним” воднем. Наявність пластичної деформації при електролітичному наводненні заліза дозволяє також пояснити його зміцнення, яке відсутнє при газовому насиченні.
3. Показано, що роль меж зерен полягає у зменшенні дифузійної рухомості атомів водню. Відповідно, запропоновано пояснення прискореної дифузії водню по межах зерен, що спостерігається в експериментах, які базуються на вимірюванні водневої проникності.
4. Вперше пояснено можливість використання водню як тимчасового легувального елемента в технології температурно-деформаційної обробки сплавів β -титану. Шляхом аналізу характеристик взаємодії водню з дислокаціями в титанових сплавах та аустенітних сталях визначено основні параметри, що визначають температурний діапазон прояву крихкості.
5. Використовуючи розрахунки із перших принципів та експериментальні методики, проаналізовано явище утворення так званого “гідриду нікелю”. Показано, що насправді має місце загальновідомий в термодинаміці реакцій виділення “розрив змішування”, тобто розпад пересиченого твердого розчину на збагачену та збіднену воднем фази за спінодальним механізмом.

Практичне значення одержаних результатів.

Отримані результати дозволяють сформулювати практичні рекомендації по оптимальному легуванню для підвищення стійкості конструкційних матеріалів проти явища їхньої водневої крихкості. Шляхом визначення параметрів, які визначають температурний інтервал крихкості, можна передбачати прояв крихкості матеріалу при його експлуатації за конкретних умов. Показано, що основними умовами крихкості є підвищення концентрації вільних електронів та локалізація пластичної деформації. Отже, вибір легувального елемента має базуватися на його впливі на ці характеристики. Наприклад, для аустенітних нержавіючих сталей, одним із загальноприйнятих способів підвищення водневої стійкості є збільшення вмісту нікелю. Проте, негативний момент пов'язаний з нікелем полягає в тому, що він є дуже дорогим матеріалом для промисловості, а в Україні він ще й практично відсутній. З наших досліджень випливає, що по-перше його і не повинно бути багато в сталі, а по-друге він частково може бути замінений більш дешевими хімічними елементами, наприклад марганцем.

Кількість публікацій за темою роботи – **23**, з яких 22 статті (з них 18 у журналах, що входять до наукометричних баз даних Scopus та Google Scholar), та 1 патент України на винахід.

Загальна кількість посилань на публікації (Google Scholar) – **160**.

Загальна кількість посилань на публікації (SCOPUS) – **134**.

Загальна кількість посилань на публікації (Web of Science) – **111**.

h-індекс роботи згідно бази даних SCOPUS – **7**.

h-індекс роботи згідно бази даних Google Scholar – **7**.

h-індекс роботи згідно бази даних Web of Science – **6**.

Претендент:

д.ф.-м.н., с.д.

С.М. Теус