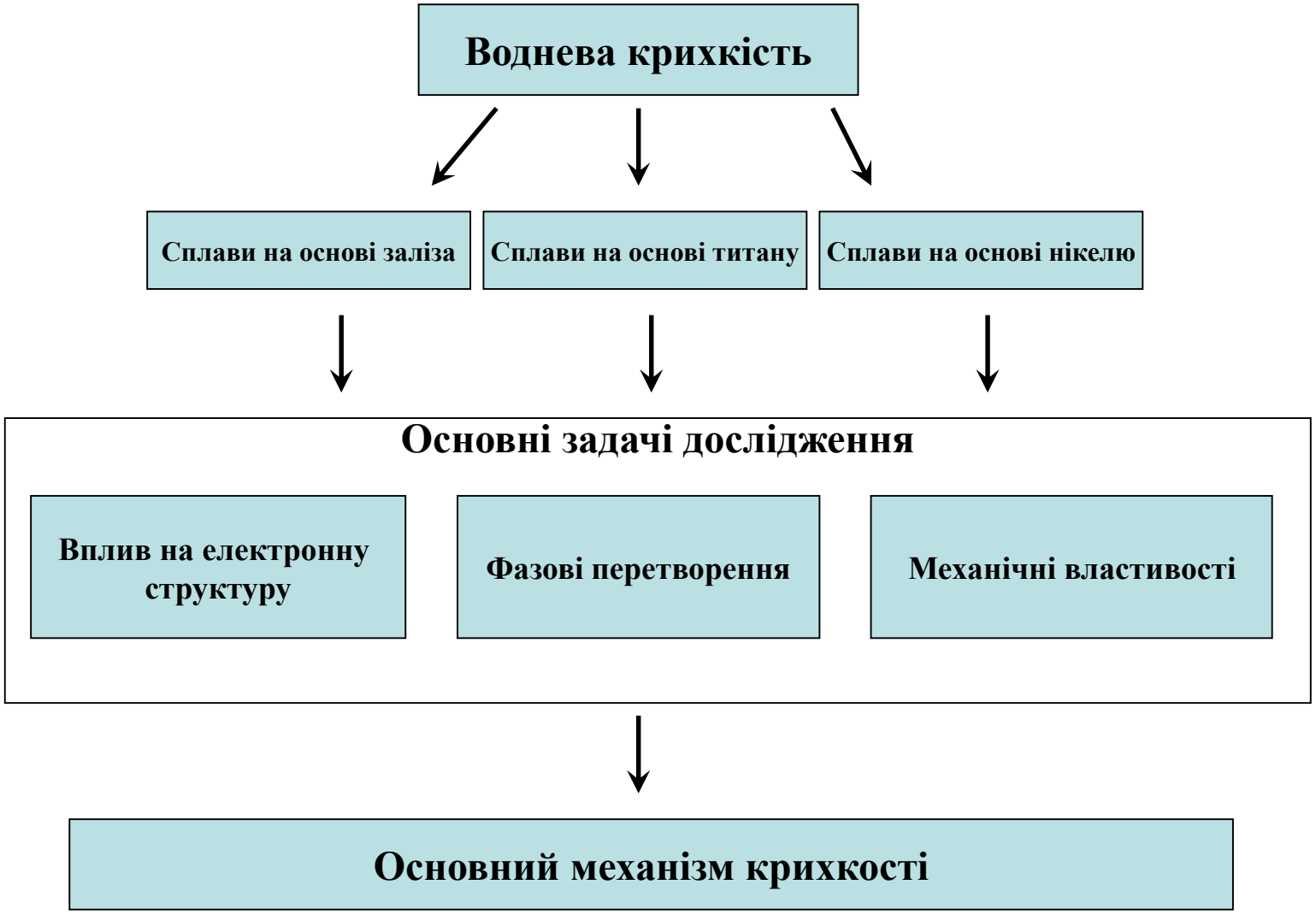
ВПЛИВ ВОДНЕВОГО СЕРЕДОВИЩА НА ВЛАСТИВОСТІ КОНСТРУКЦІЙНИХ МАТЕРІАЛІВ НА ОСНОВІ СПЛАВІВ ЗАЛІЗА, ТИТАНУ ТА НІКЕЛЮ

Робота на участь у конкурсі зі здобуття
премії Президента України для молодих вчених

Сергій Миронович Теус

Умовна схема досліджень

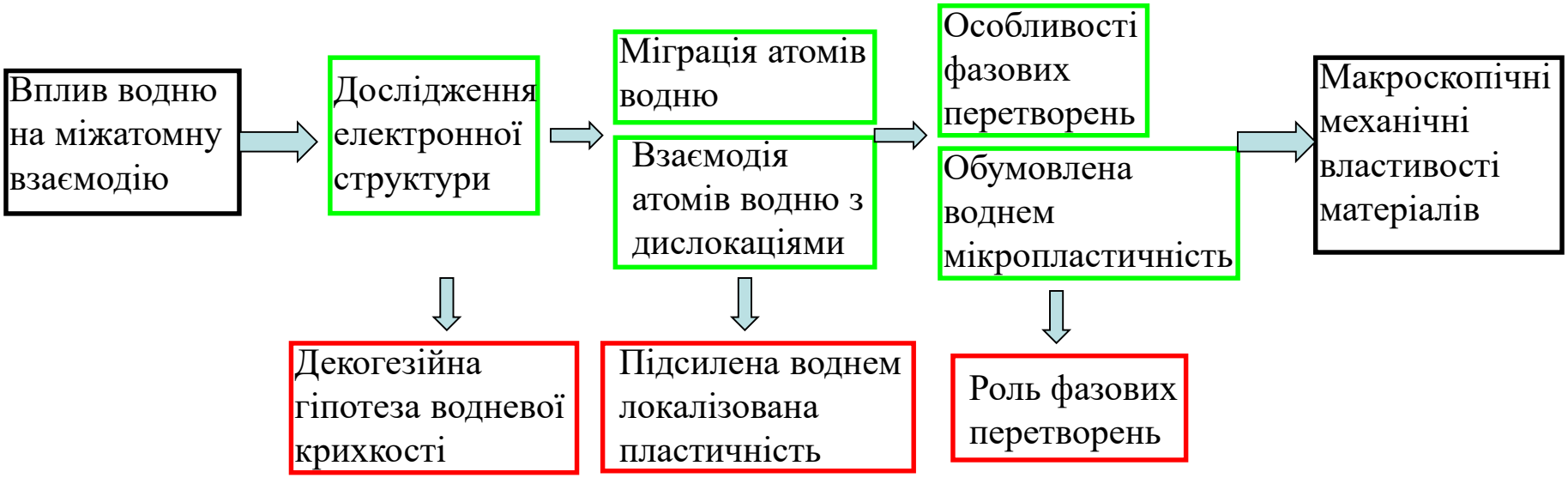


Підхід до вивчення водневої крихкості

Класифікація водневої крихкості: Б.А. Колачев – 7 типів; H.K. Birnbaum – 2 типи

Особливості “істинної” водневої крихкості:

1. Зменшення пластичності під час розтягу з малими швидкостями.
2. Уповільнене руйнування при постійних навантаженнях нижче межі плинності.
3. Зменшення опору повзучості.



Основні гіпотези водневої крихкості

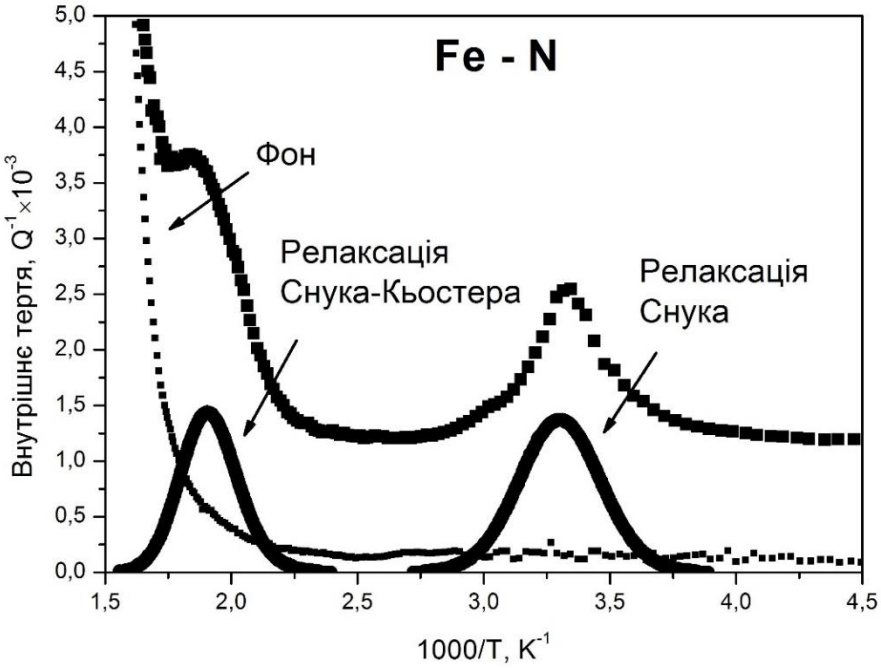
1. Модель розкриття тріщини через тиск водню в порі.
2. Спричинена воднем декогезія кристалічної гратки.
3. Індуковані воднем фазові перетворення та псевдогідриди.
4. Модель індукованої адсорбцією емісії дислокацій.
5. Взаємодія з дислокаціями та підсилена воднем локалізована пластичність.
6. Модель індукованих напруженнями та підсилених воднем вакансій.
7. Електронна концепція посиленої воднем локалізованої пластичності.

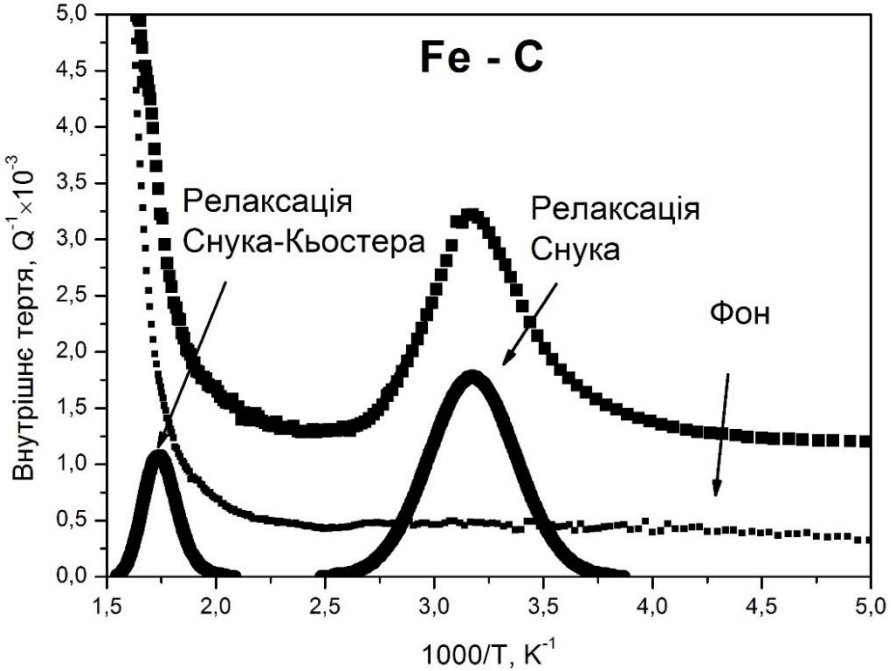
Електронна концепція посиленої воднем локалізованої пластичності

Ідея: локальне збільшення концентрації електронів провідності в атмосферах навколо дислокацій призводить до зниження значення модулю зсуву і, як наслідок:

1. зменшується напруга старту дислокаційних джерел,
2. збільшується швидкість дислокацій,
3. зменшується відстань між дислокаціями в скупченнях, що призводить до збільшення напруги на лідируючу дислокацію і сприяє ранньому зародженню мікротріщин.

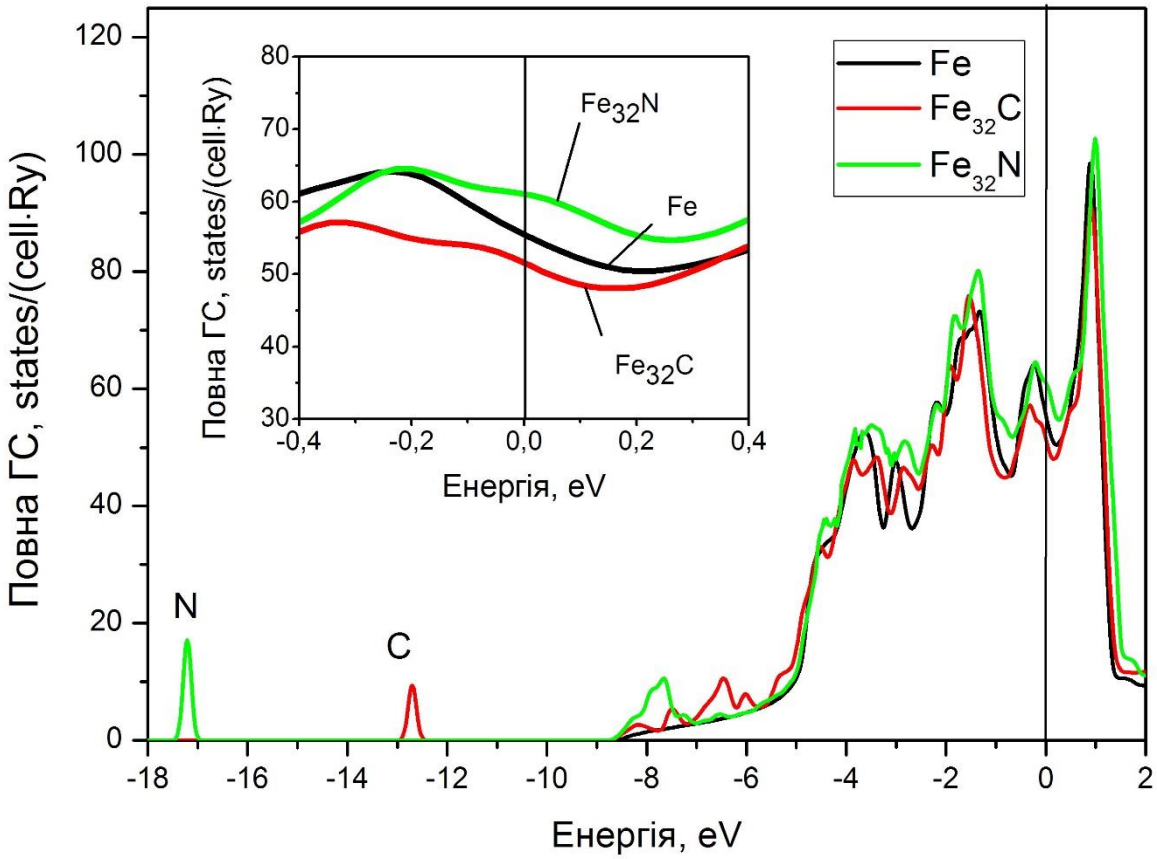
Механічна спектроскопія систем Fe-N та Fe-C

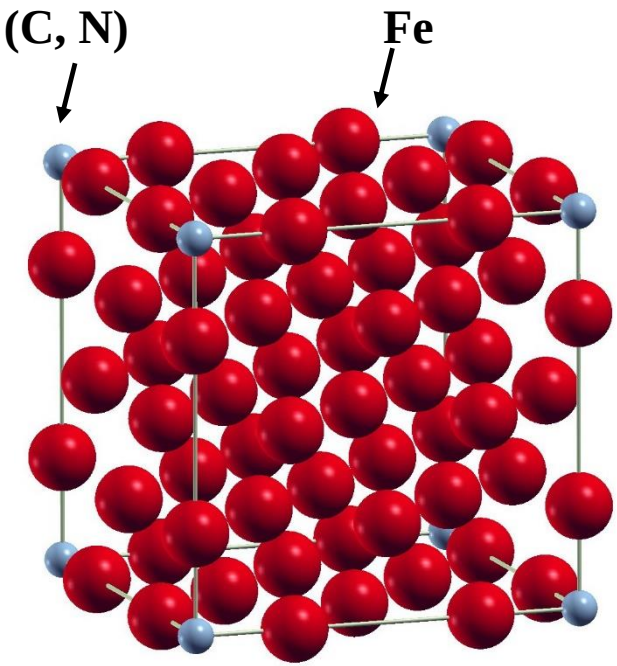




Сплав	Пік Снука		Пік Снука-Кьостера		$h^{C-K}/\Delta h^{C}$	$s^{C-K}/\Delta s^{C}$
	Амплітуда	Площа	Амплітуда	Площа		
Fe-N	$17\cdot10^{-4}$	$6.80\cdot10^{-4}$	–	–	–	–
Fe-N, деф.	$14.4\cdot10^{-4}$	$5.70\cdot10^{-4}$	$13.3\cdot10^{-4}$	$3.1\cdot10^{-4}$	5.0	2.8
Fe-C	$22.3\cdot10^{-4}$	$9.40\cdot10^{-4}$	–	–	–	–
Fe-C, деф.	$18.2\cdot10^{-4}$	$8.13\cdot10^{-4}$	$10.5\cdot10^{-4}$	$2.3\cdot10^{-4}$	2.5	1.8

Густина електронних станів систем Fe-N та Fe-C

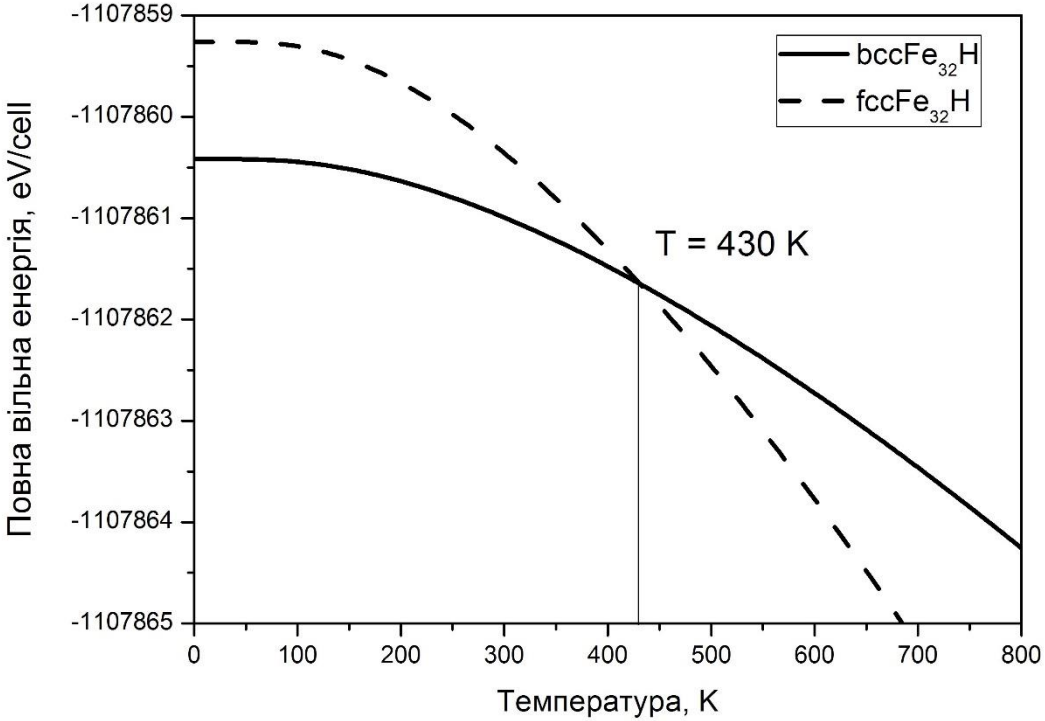




Легування азотом призводить до підвищення концентрації вільних електронів, тоді як легування вуглецем знижує це значення.

Моделювання залежності вільної енергії для систем Fe-H з ОЦК та ГЦК кристалічними гратками

Спосіб: гармонічне наближення із використанням методу малих зсувів

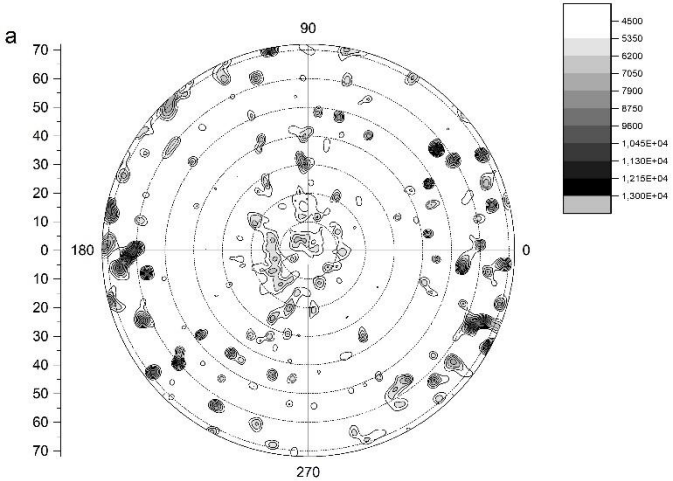


Структура з ОЦК кристалічною граткою є стабільною при T < 430 K. З подальшим ростом температури, вільна енергія ГЦК конфігурації стає меншою

Вплив індукованих воднем напружень на фазові перетворення

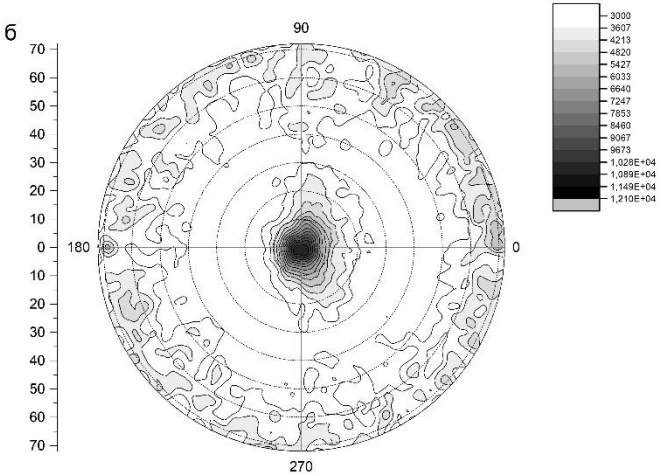
Cr15Ni40, відпал при T = 1100 °C

а



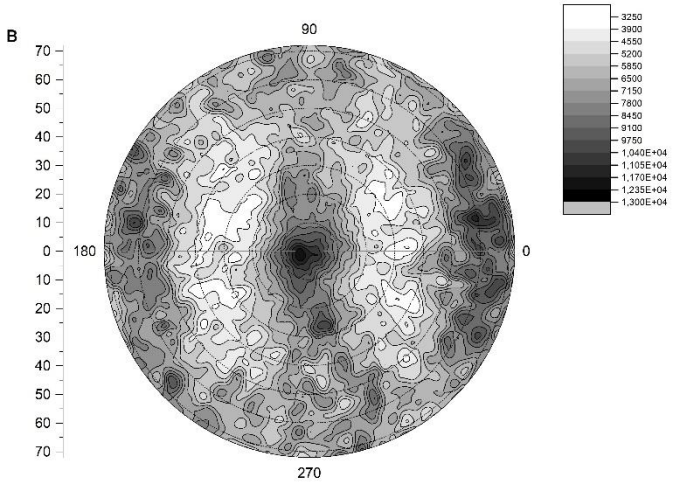
Cr15Ni40 + H

б



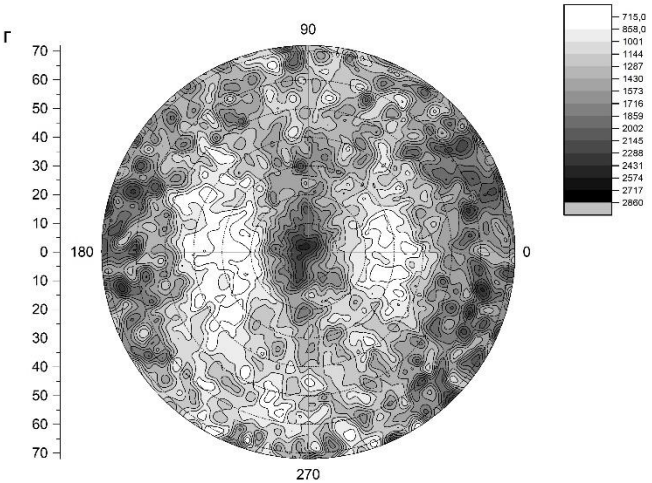
Cr15Ni25 + H

в

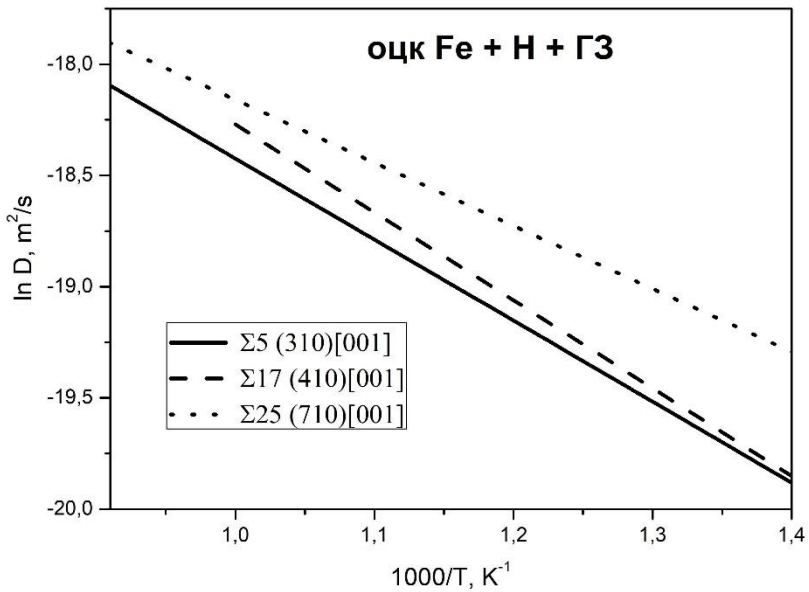


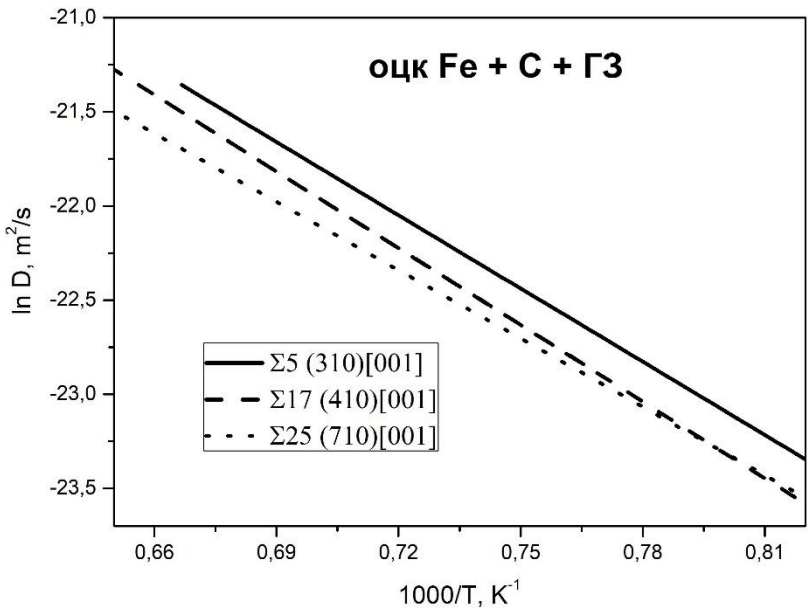
Cr15Ni25Si2 + H

г



Дифузія водню та вуглецю по границям зерен в залізі

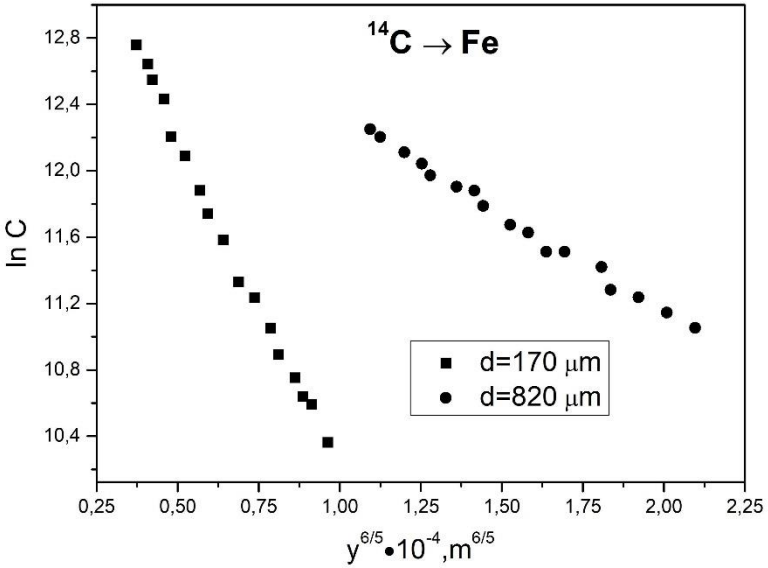


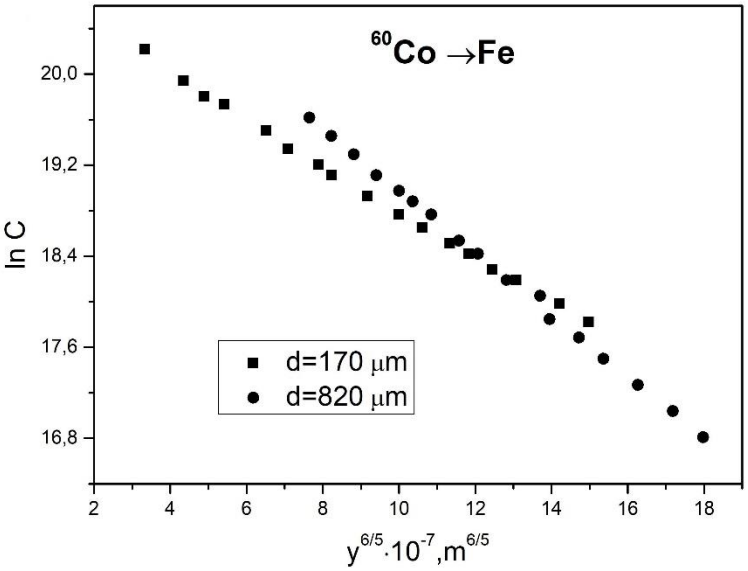


	Θ°	Σ	Енергія, mJ/m²	Ентальпія активації, eV	
				Водень	Вуглець
(310)[001]	36.87	5	1073	0.314± 0.017	1.117 ± 0.020
(410)[001]	28.07	17	1102	0.341 ± 0.110	1.169 ± 0.021
(710)[001]	16.26	25	1023	0.244 ± 0.001	1.042 ± 0.014

Границі зерне виконують роль пасток для атомів водню та вуглецю

Визначення дифузійного параметру для атомів втілення та заміщення в залізі





$$C = N/Y$$

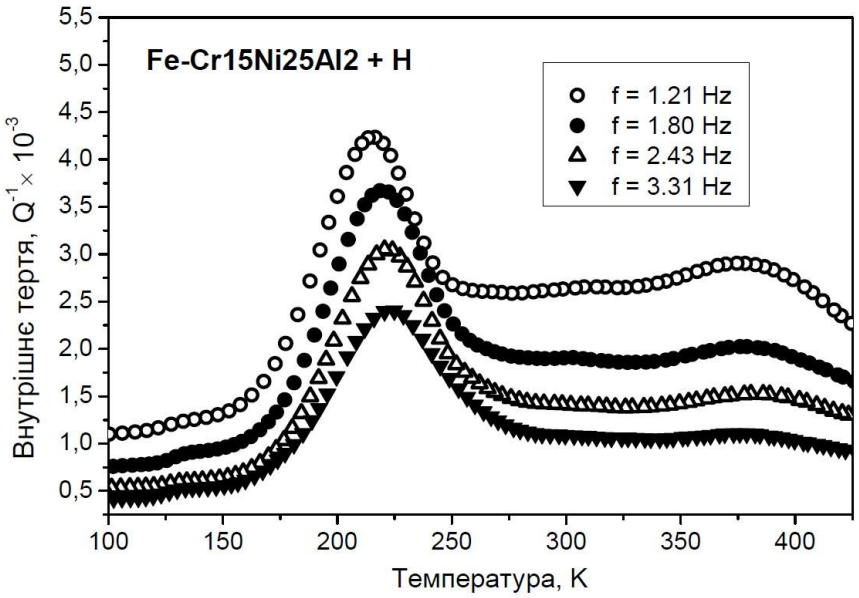
$$P = D_{GB} \cdot s \cdot \delta = n \cdot \left(\frac{\partial \ln \bar{c}}{\partial y^{6/5}} \right)^{-5/3} \cdot \left(\frac{4D}{t} \right)^{1/2}$$

	Глибина проникнення, μm	**$P = D_{GB}^{170} \cdot s \cdot \delta$, m^3/s**	**$P = D_{GB}^{820} \cdot s \cdot \delta$, m^3/s**	**$K = D_{GB}^{170} / D_{GB}^{820}$**
$^{14}C \rightarrow Fe$	413/600	2.54E-15	1.93E-14	0.13
$^{60}Co \rightarrow Fe$	24/15	5.61E-22	3.42E-22	1.64

Релаксація Снука в наводнених сплавах на основі заліза на титану

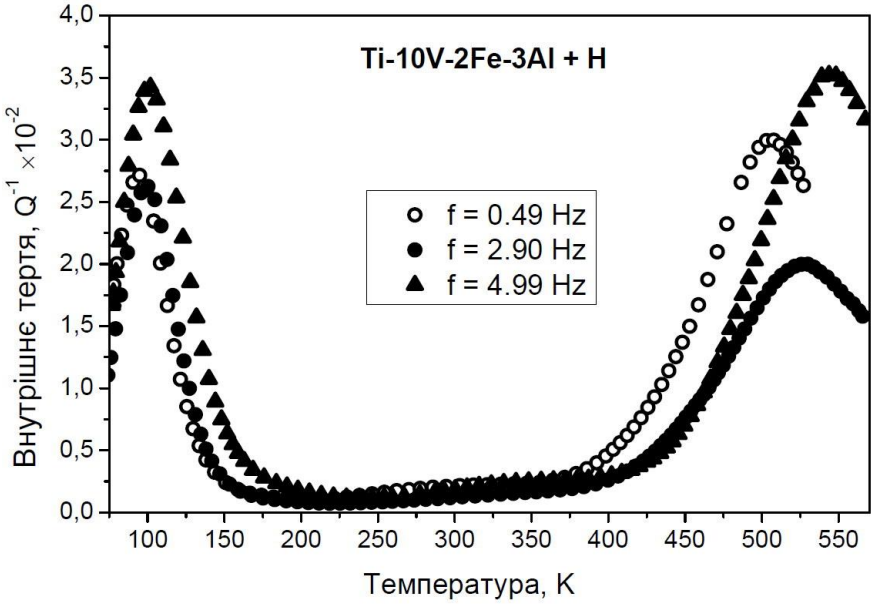
H/M = 0.2

Релаксаційний пік: 200 – 250 К

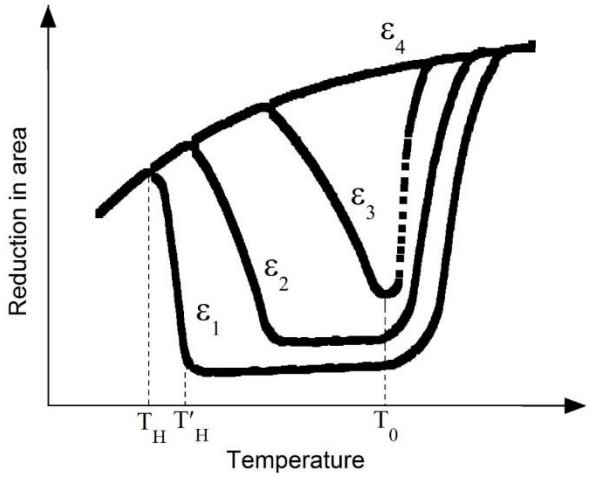


H/M = 0.036

Релаксаційний пік: 75 – 150 К та 475 – 575 К



Особливості прояву водневої крихкості в сплавах на основі заліза на титану



$\varepsilon_4 > \varepsilon_3 > \varepsilon_2 > \varepsilon_1$

Р. Габидулин, Б. Колачев и др. Проблемы прочности, 1971

Необхідною умовою прояву водневої крихкості є одночасне переміщення дислокацій та водневих атмосфер навколо них.

$$H_M \uparrow H_B \uparrow \Rightarrow T_C \uparrow$$

T_C визначає початок температурного інтервалу водневої крихкості, а H_M та H_B контролюють його протяжність

Практичні наслідки легування воднем

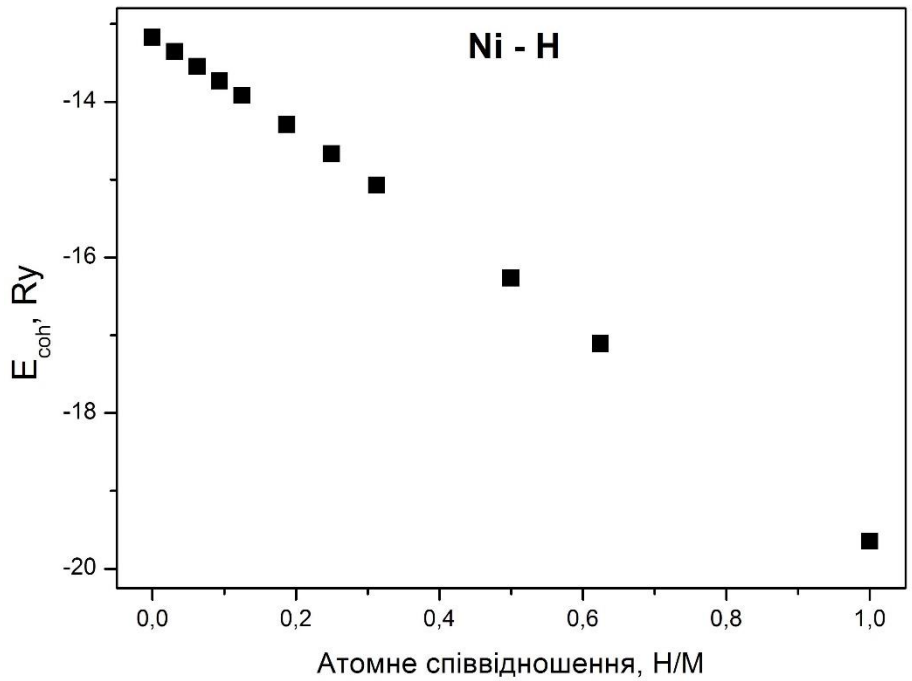
Сплави β-титану: при підвищених температурах, ефективність дислокацій в перенесенні водневих атмосфер в області локалізації пластичної деформації значно зменшується, що проявляється у відсутності окрихчення.

Наслідки: при концентраціях водню на рівні 0.3 – 1 wt. %, водень призводить до покращення пластичності титанових сплавів і саме тому він використовується в якості проміжного легуючого елементу в процесі механічної обробки.

Аустенітні сталі: через ефективну взаємодію з дислокаціями та широкий температурний діапазон водневої крихкості, вона проявляє себе навіть при концентраціях 2-3 wppm.

Наслідки: макроскопічна крихкість.

Реакції виділення в системі нікель - водень

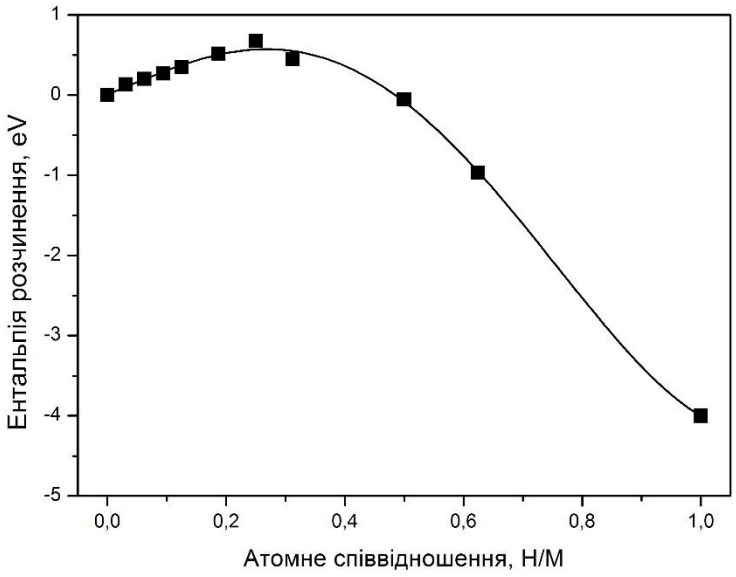


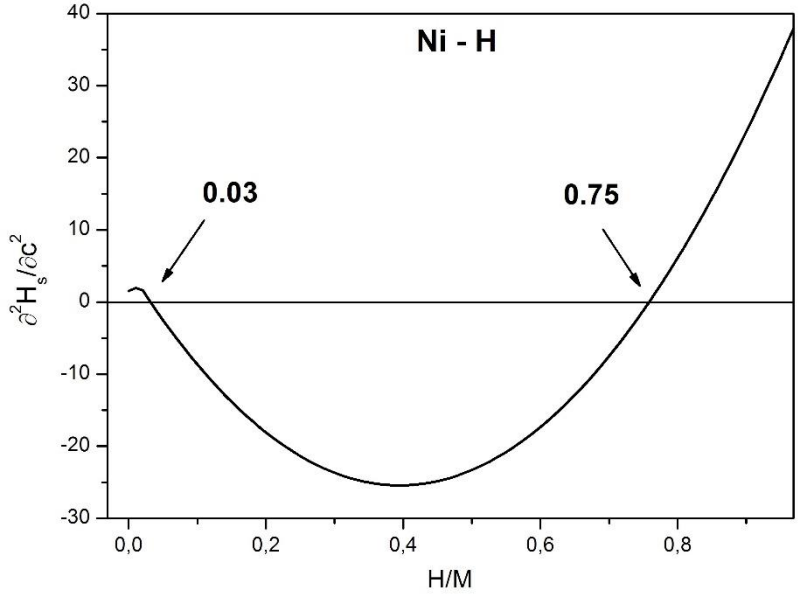
$$E_{coh} = E_{tot} - \sum_{i=1}^{N} E_{tot}(i)$$

E_{tot} – повна енергія комірки,
$E_{tot}(i)$ – повна енергія вільного атома,
N – загальна кількість атомів комірки.

Моделювання концентраційної залежності ентальпії формування системи Ni-H

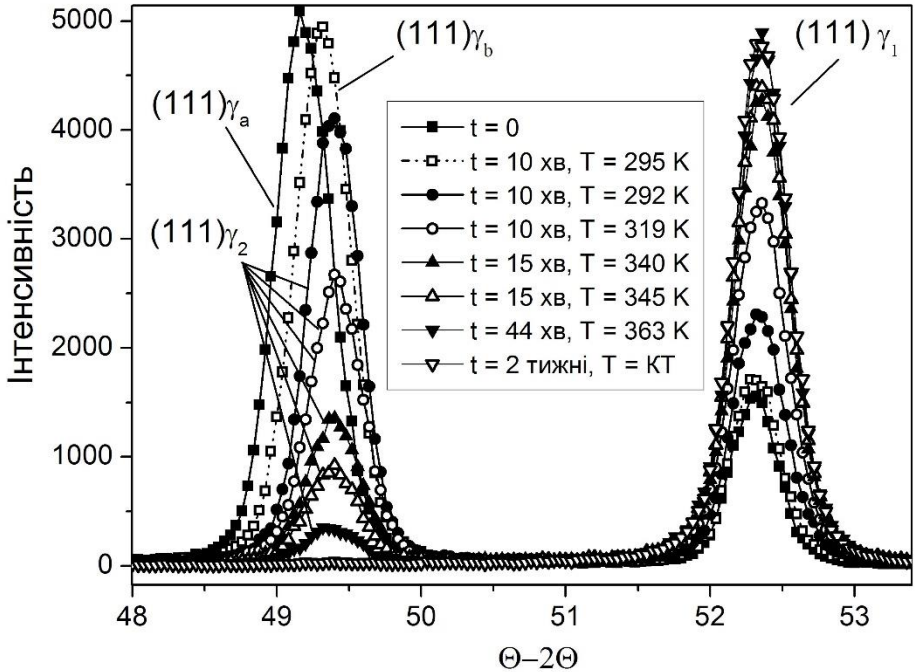
$$\Delta H_s = E_{tot}(NiH_n) - E_{tot}(Ni) - \frac{n}{2} E_{H2}$$

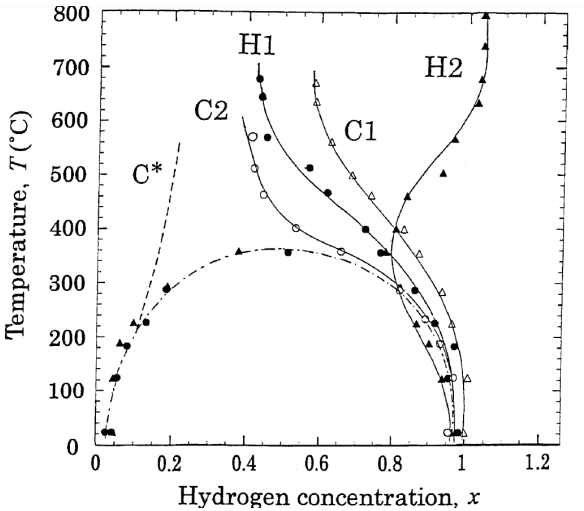




В діапазоні концентрацій 0.03 < H/M < 0.75 реакція виділення проходить за спінодальним механізмом

Рентгенівська дифракція системи Ni-H в процесі дегазації водню





Fukai et al., J. Alloys and Compounds, 372 (2004)

Рефлекс	Параметр гратки, Å	Концентрація водню, H/M
$(111)\gamma_a$	3.725	0.73
$(111)\gamma_b$	3.715	0.69
$(111)\gamma_2$	3.710	0.67
$(111)\gamma_1$	3.514	0.02

Узагальнюючі висновки

1. *Ab initio* розрахунками електронної структури і експериментальним дослідженням взаємодії між атомами водню та дислокаціями, електронну концепцію водневої крихкості, розроблену раніше для сплавів заліза, поширено на основні класи конструкційних матеріалів, включаючи титанові та нікелеві сплави.
2. На основі рентгеноструктурних досліджень вперше доведено, що суттєву різницю між електролітичним та газовим насиченням воднем стабільних аустенітних сталей, яка полягає у $\gamma \rightarrow \varepsilon$ перетворенні при електролітичному та його відсутності при газовому наводненні, зумовлено пластичною деформацією, спричиненою “електролітичним” воднем. Наявність пластичної деформації при електролітичному наводненні заліза дозволяє також пояснити його зміцнення, що є відсутнім при газовому насиченні.
3. Спростовано поширене уявлення про прискорену дифузію атомів водню вздовж меж зерен в металах. Моделювання методом молекулярної динаміки дифузії атомів водню в α-залізі та експериментальне дослідження дифузії вуглецю та кобальту з використанням радіоактивних ізотопів дозволило встановити, що ентальпія активації міграції атомів втілення в околі межі зерна завжди є вищою у порівнянні з відповідним значенням в об’ємі. Прискорення дифузії вздовж меж зерен має місце лише для атомів елементів заміщення, де працює вакансійний механізм дифузії.
4. Розрахунками впливу водню на рухливість меж зерен в α-залізі з використанням молекулярної динаміки встановлено, що сегрегація водню на межах зерен зменшує величину ентальпії активації міграції межі. Отриманий результат узгоджується із експериментальними даними, які вказують на те, що водень знижує температуру рекристалізації аустенітних сталей.
5. Ab initio розрахунки впливу водню на електронну структуру β -титану вказують на те, що, за малих концентрацій, водень підвищує густину електронних станів, ГЕС, на рівні Фермі, що відповідає підвищенню концентрації вільних електронів та призводить до посилення металічного характеру міжатомних зв’язків. При високому вмісті водню, має місце зменшення ГЕС, що свідчить про утворення гідридів титану.
6. Вперше пояснено можливість використання водню як проміжного легувального елементу в титанових сплавах, що підвищує їх пластичність при технологічних операціях, що є неможливим для аустенітних сталей. Ентальпії міграції атомів водню та їх зв'язку з дислокаціями, що контролюють температуру конденсації водневих атмосфер на дислокаціях, є значно нижчими за відповідні значення для аустенітних сталей. Внаслідок цього, температурний інтервал водневої крихкості в сплавах β-титану зміщується в область температур нижче кімнатної.
7. Використовуючи ab initio теоретичні розрахунки електронної структури системи нікель-водень, спростовано загально прийняте уявлення про існування гідриду нікелю. Отримане від’ємне значення другої похідної від ентальпії розчинення по концентрації в діапазоні співвідношення H/M від 0.03 до 0.75 означає, що в межах зазначеного концентраційного інтервалу, розпад пересиченого твердого розчину відбувається за спінодальним механізмом.
8. Використовуючи методику механічної спектроскопії наводнених зразків сплаву на основі нікелю Inconel 718, отримано ентальпії міграції атомів водню, зв'язку атомів водню з дислокаціями, а також температуру конденсації водневих атмосфер на дислокаціях, що дозволяє визначити температурний інтервал водневої крихкості даного сплаву. Показано, що водень зменшує напругу активації дислокаційних джерел та підвищує швидкість дислокацій. Це означає, що незважаючи на макроскопічну крихкість наводнених зразків, має місце індуковане воднем локальне пом’якшення в околі водневих атмосфер на дислокаціях, що повністю узгоджується з електронною концепцією посиленої воднем локалізованої пластичності.