

*Любомир АРЕНДАР¹, Христина ВАСИЛИВ¹, Роман МАРДАРЕВИЧ¹,
Євген РУДКОВСЬКИЙ¹, Ігор КУЛИК²*

ВПЛИВ ВОДНЮ НА СТРУКТУРУ І ТРИБОЛОГІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ СТАЛІ У8

¹*Фізико-механічний інститут ім. Г.В. Карпенка НАН України
вул. Наукова, 5, м. Львів, 79060. E-mail: arendarl@gmail.com*

²*Львівський національний університет ім. І.Франка
вул. Університетська, 1, м. Львів, 79001*

*Lubomyr ARENDAR¹, Chrystyna VASYLIV¹, Roman MARDAREVYCH¹,
Yevgen RUDKOVSKYY¹, Igor KULYK²*

THE INFLUENCE OF HYDROGEN ON THE STRUCTURE AND TRIBOLOGICAL PROPERTIES OF U8 STEEL

¹*Karpenko Physico-Mechanical Institute of the NAS of Ukraine
5, Naukova Str., Lviv, 79060, Ukraine. E-mail: arendarl@gmail.com*

²*Franko Lviv National University
1, University Str., Lviv, 79001, Ukraine.*

ABSTRACT

The concentration of diffusion-active and residual hydrogen in U8 steel after electrolytical hydrogenation has been determined. The dispersing the fine structure of perlite grains after electrolytic hydrogenation of steel U8 has been founded. The stability of mechanical and tribological characteristics of steel are keeping. This indicates the location of damage in a thin surface layer, decrease of internal stresses, and removing excessive hydrogen from metal.

KEY WORDS: *steel, hydrogen, structure, mechanical and tribological properties.*

Поглинання водню сталлями суттєво залежить від структури кристалічної ґратки, а також її дефектності і наявності колекторів, де міг би накопичуватися молекулярний водень [1-5]. Сталь У8 зі структурою перліту має дуже високу дефектність внаслідок різкої відмінності типів кристалічної ґратки на міжфазній поверхні (у фериту ґратка об'ємноцентрована, у цементиті – орторомбічна) [5-7]. Крім того, цементит має практично нульову водневу проникність. Тому міжфазні границі ферит-цементит здатні утримувати у 2–3 рази більшу кількість водню порівняно з границями зерен фериту, а коефіцієнт дифузії водню у перліті у 20 разів нижчий, ніж у фериті. До того ж, зерна структури перліту по-різному орієнтовані відносно фронту дифузії, що додатково створює бар'єри для проникнення водню [8].

Під час електролітичного наводнювання у локальних ділянках структури створюються надрівноважні концентрації водню, що призводить до виникнення мікронапружень. Якщо вони перевищують границю текучості, можлива деформація і пошкодження структури зерен. Крім того, внаслідок взаємодії водню з цементитом можливий його розпад, подрібнення і розчинення цементитних пластин [9-10]. Вважають, що дифузія водню у залізі і сталях поділяється на два види: 1) дифузія активного водню, що проявляється в перші моменти його впровадження у метал, має енергію активації ~12,6 кДж/моль; 2) дифузія зв'язаного пастками водню має утричі вищу енергію активації (~37,42 кДж/моль) і проявляється за достатньо тривалої експлуатації металу і при його деформації [10]. Встановлено, що максимальний руйнівний вплив спостерігається, коли дифузія водню з металу досягає найбільшої активності, тобто водень має найвищу дифузійну рухливість і активність [9-10].

Властивості металів після наводнювання суттєво залежать від характеру і глибини пошкоджуваності. Тому в даній роботі досліджували вплив електролітичного наводнювання на

вміст дифузійно-активного і залишкового водню у сталі У8, її фазовий стан, мікроструктуру, механічні та трибологічні властивості.

МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТУ

Електролітичне наводнювання сталі У8 реалізували шляхом катодної поляризації за кімнатної температури в 1 N розчині H_2SO_4 з 10 мг/л As_2O_3 . Тривалість поляризації 1 год, густина катодного струму 1,0 ... 2,0 А/дм².

Об'єм дифузійно-рухливого водню, десорбованого зі зразків, визначали за допомогою приладу евідіометричного типу, наповненого дибутиловим ефіром фталевої кислоти $\text{C}_6\text{H}_4(\text{COOC}_4\text{H}_9)_2$ як запірною рідиною. Щоб диференціювати кількість водню, локалізованого в різних пастках структури, зразок нагрівали в електропечі до температури 300°C.

Концентрацію залишкового водню у зразках визначали за допомогою аналізатора BRUKER Galileo G8.

Рентгеноструктурний аналіз зразків вихідної та наводненої сталі У8 здійснювали на автоматизованому дифрактометрі ДРОН-3 в $\text{Co K}\alpha$ -випромінюванні, монохроматизованому відбиванням від монокристалу графіту, встановленому на дифрагованому пучку. Дифрактограми записували у режимі фокусування Бреґґа-Брентано. З метою аналізу профілю максимумів цементиту проведено додаткове вимірювання дифракційних спектрів у режимі максимальної чутливості інтенсиметра в кутовому інтервалі $2\theta = 40 \div 62^\circ$.

Для визначення механічних властивостей поверхневих мікрооб'ємів досліджуваних матеріалів застосовували метод динамічного індентування з використанням установки «Мікронґама» [11]. Визначали: h_{max} – максимальне заглиблення наконечника; h_f – глибину відбитка; h_c пружну складову деформації; $H_{\text{Месер}}$ – мікротвердість за Месером; E – модуль Юнга; $\varepsilon = (A_{\text{зар}} - A_{\text{пруж}})/A_{\text{зар}}$ – ступінь пластичності поверхні; σ_n – рівень внутрішніх напружень.

Трибологічні дослідження проводили на модернізованій установці СМЦ-2 за навантаження 10Н і швидкості 0,5 м/с в 1 N розчині H_2SO_4 з 10 мг/л As_2O_3 з одночасним наводнюванням за густини струму 1 та 2 А/дм². Як контр-тіло використовували диск зі сплаву Д16Е з оксидокерамічним покриттям, сформованим в електролітичній плазмі на установці ІМПЕЛОМ за густини струму $I_c, I_a=30$ А/дм², упродовж 1,5 год.

РЕЗУЛЬТАТИ ЕКСПЕРИМЕНТУ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Після катодної поляризації впродовж 1 год за густини струму 1А/дм² сталь У8 поглинає 12,6 ppm водню, при цьому вміст дифузійно активного водню, який десорбує з металу протягом короткого часу, у 4 рази перевищує концентрацію залишкового.

Аналіз мікроструктури показав, що після катодної поляризації сталі за густини струму 1...2 А/дм² її пошкоджуваність низька: блістери на поверхні практично не утворюються, при збільшенні $\times 4000$ не виявлено також дефектів у приповерхневих шарах (рис. 1).

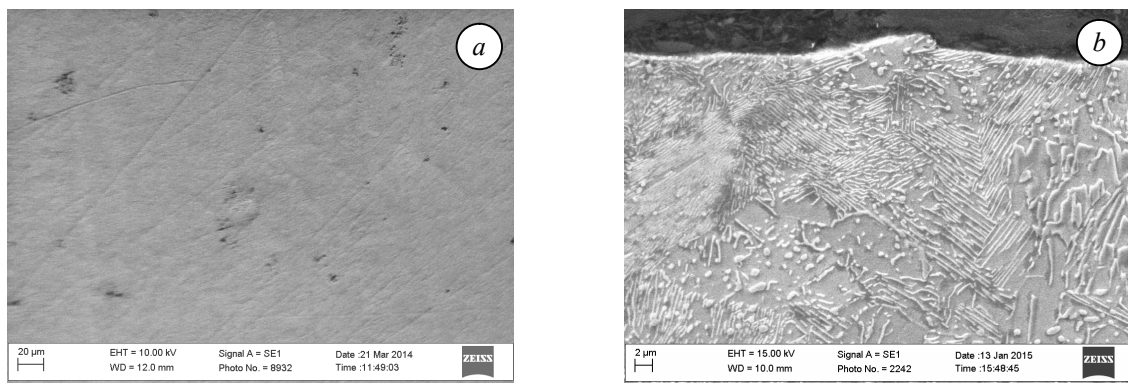


Рис. 1. Мікроструктура поверхні (а) і підповерхневих шарів (б) сталі У8, наводненої упродовж 1 год за густини струму 2 А/дм².

Fig. 1. Microstructure of the surfpase (a) and internal layers (b) of steel U8, hydrogenated at 1h and 2 A/dm².

При дослідженні тонкої структури ($\times 5000$) поверхні сталі У8 виявлено фрагментацію перлітних зерен. Зокрема, після наводнювання за густини струму 1 А/дм² протягом 1 год у пер-

літі виявлено мікротріщини на пластинках (рис. 2). Деформування структури локалізовано у приповерхневому шарі товщиною до 1 мкм, оскільки на поперечних шліфах наводнених металів пошкоджень не виявлено (рис. 1 *b*). Водень не проникає через цементит сталей, тому границі між цементитом і феритом для нього є дифузійними бар'єрами. Міжфазна поверхня ферит-цементит внаслідок різкої відмінності кристалічної будови фаз має високу дефектність і здатна утримувати велику кількість водню. При цьому в локальних ділянках виникають високі тиски, що створюють внутрішні напруження. Якщо вони перевищують сили когезії, утворюються мікротріщини, відбувається подрібнення структури та зміна орієнтації фрагментів зерен (рис. 2 *b*).

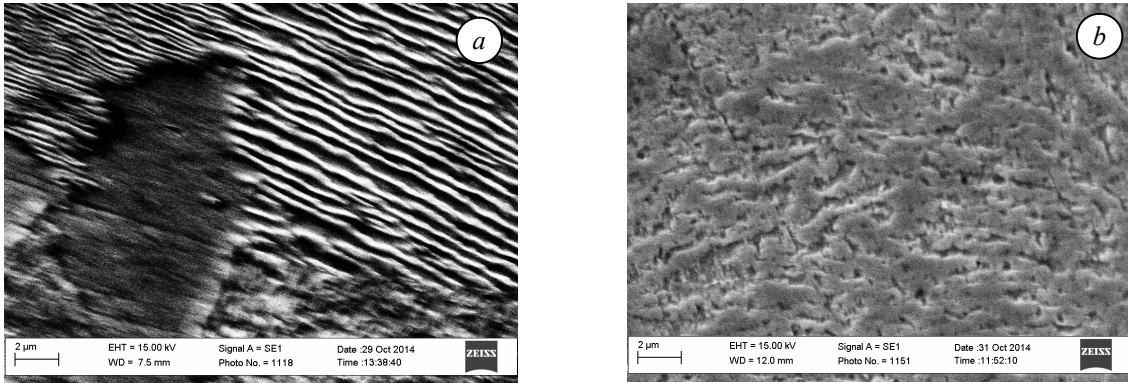


Рис. 2. Тонка структура перліту сталі У8 у вихідному стані (*a*) і після електролітичного наводнювання (*b*), $\times 5000$.

Fig. 2. Thin structure of perlite of U8 steel in initial state (*a*) and after hydrogenization (*b*), $\times 5000$.

Діаграми навантаження сталі У8 до і після наводнювання свідчать про його несуттєвий вплив на міцнісні властивості: рівень внутрішніх напружень, мікротвердість і коефіцієнт пластичності після наводнювання змінюються на 2-3% (рис. 3, табл. 1), що підтверджує незначну глибину пошкодження металу.

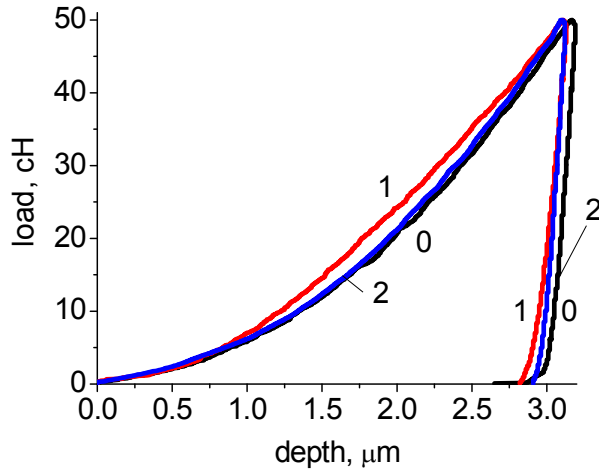


Рис. 3. Діаграми навантаження сталі У8 у вихідному стані (*0*) і після електролітичного наводнювання за густини струму 1 A/dm^2 (*1*) і 2 A/dm^2 (*2*).

Fig. 3. Loading diagrams of U8 steel in initial state (*0*) and after hydrogenization at 1 A/dm^2 (*1*) і 2 A/dm^2 (*2*).

Таблиця 1. Механічні характеристики поверхневих шарів сталі У8, визначені методом динамічного індентування

Table 1. Mechanical properties of the surface layers of steel U8, determined by dynamic indentation method

	Режим наводнювання	H_{\max} , μm	h_c , μm	H_f , μm	$H_{\text{Меср}}$	E , GPa	$A_{\text{заг}}$, J	$A_{\text{пруж}}$, J	ϵ	σ_H , GPa
У8	вихідний	2,920	2,782	2,518	2,638	167,6	51,14	8,54	0,848	0,633
	1 A/dm^2	2,936	2,825	2,504	2,595	174,4	54,03	8,64	0,840	0,626
	2 A/dm^2	2,885	2,254	2,600	2,691	177,9	51,71	8,03	0,845	0,649

Слід виокремити незначне (на 5%) підвищення ступеня пластичності сталі У8 після наводнювання за густини струму 2 A/dm^2 . Це може бути пов'язано з взаємодією водню з цементитом з утворенням сполук типу метину перехідного складу C_xH_y , що призводить до зниження

концентрації цементиту і збільшення долі феритної складової у гратці перліту. Отримано підтвердження даної гіпотези за допомогою рентгенофазового аналізу. Аналіз дифрактограм, представлених на рис. 4, показав, що наводнювання зразків спричинює і зменшення інтегральних інтенсивностей максимумів цементиту, і їх розширення. Зокрема, максимум цементиту, локалізований при $2\theta=50,68^\circ$, практично зливається з лінією (110) фериту. На дифрактограмах присутні інтенсивні лінії фериту та слабкі лінії цементиту Fe_3C . (рис. 4).

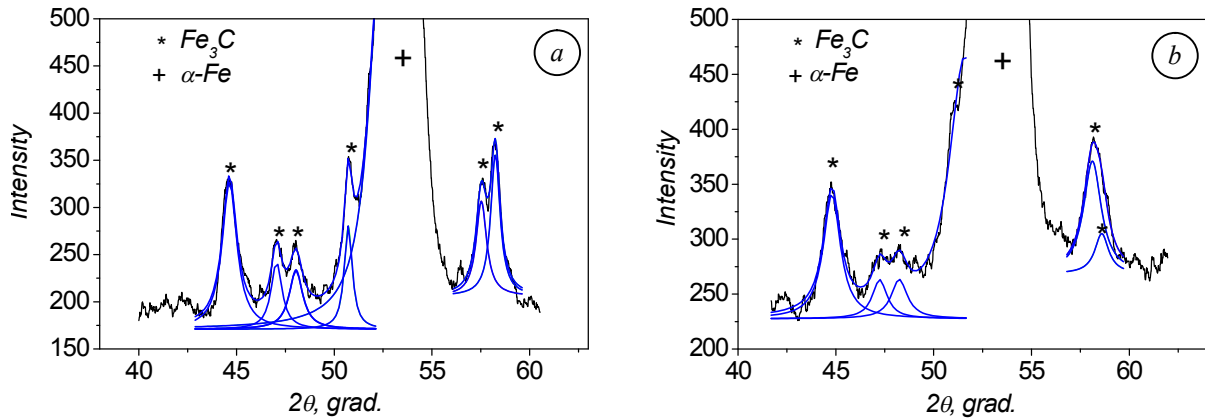


Рис. 4. Фрагменти дифрактограм вихідної (а) і наводненої (б) сталі У8.
Fig. 4. Diffractograms fragments of initial (a) and hydrogenated (b) U8 steel.

Для визначення параметрів дифракційних ліній їх профіль описували функцією Лоренца. Відомо, що інтегральна інтенсивність ліній фази є пропорційною до її об'ємної частки. Порівняння інтегральних інтенсивностей цементиту в зразках показало, що у наводненому його вміст зменшується приблизно в 1,2–1,3 рази. Розширення ліній, в першу чергу, пов'язане зі зменшенням розмірів когерентно розсіювальних блоків цементиту. Для оцінки їх розмірів використовували відому формулу Селякова-Шерера:

$$L = \frac{\lambda}{(B - B_{et}) \cos(\theta)}$$

де $\lambda = 17,902$ нм, B – півширина максимуму, B_{et} – геометричне розширення, викликане умовами експерименту, 2θ – положення дифракційної лінії.

Обчислення проводились для ліній цементиту, що не перекриваються з лінією (110) фериту, після чого дані усереднювались. Результати розрахунків наведено в таблиці 2. Як видно, наводнювання спричинює подрібнення кристалітів цементиту, розмір областей когерентного розсіяння зменшується у ~ 4 рази.

Таблиця 2. Профільний аналіз максимумів (110) та (211) дифрактограм сталі У8

Table 2. Profile analysis of diffractogram peaks (110) and (211) of U8 steel

Зразок		2θ	d	B°	B_{et}°	$a, \text{Å}$	L, nm	$\varepsilon, \%$
Вихідний	(110)	52.79	2.01330	0.592	0,555	2,8681±0,0002	164,4±11,0	0,018
	(211)	100.09	1.16772	0.761	0,649			
Наводнений	(110)	52.77	2.01429	0.599	0,555	2,8678±0,0003	151,1±10,1	0,022
	(211)	100.08	1.16775	0.839	0,649			

L – розмір ОКР, ε – відносна деформація гратки, a – параметр елементарної комірки.

Для визначення субструктурних характеристик (розміри ОКР, мікронапруження) феритної фази здійснювали профільний аналіз максимумів (110) та (211) з дифрактограм, наведених на рис. 4. Для роздільного визначення розмірів ОКР та мікронапруг використовували метод Лауе. Як видно з результатів, наведених у табл. 2, наводнювання не призводить до істотних змін субструктурних характеристик, спостерігається незначне зменшення розмірів ОКР та збільшення відносної мікротреформації гратки. Параметр елементарної комірки феритної фази в результаті наводнювання не змінюється.

Після електролітичного наводнювання сталі У8 спостерігається незначне зменшення розмірів когерентно розсіювальних блоків цементиту L та збільшення відносної мікрODEформації ґратки ϵ , що проявляється у виникненні тріщин і фрагментації цементиту.

Коефіцієнти тертя сталі У8 у вихідному стані та після електролітичного наводнювання за різних режимів наведено на рис. 5. Узагальнення отриманих результатів свідчить про незначний вплив наводнювання на опір поверхневих шарів сталі знакозмінним навантаженням при терті. Так, у вихідному стані значення коефіцієнта тертя після притирання, яке триває близько 750 с, стабілізуються на величині, близькій до 0,35. При терті безпосередньо після електролітичного наводнювання упродовж 1 год за густини струму 1 A/dm^2 , і 2 A/dm^2 коефіцієнт тертя несуттєво збільшується до $0,4 \dots 0,37$. Через 24 год після наводнювання, коли у приповерхневих шарах зразків знижується концентрація дифузійно активного водню, коефіцієнти тертя дещо зменшуються, але не більше, ніж на 5%.

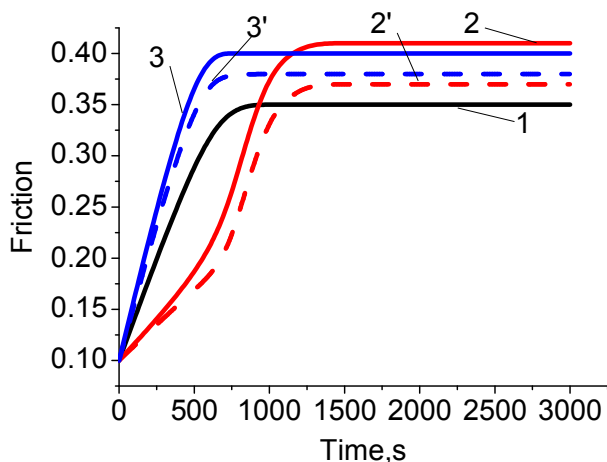


Рис. 5. Коефіцієнти тертя сталі У8 у вихідному стані (1) і після електролітичного наводнювання за густини струму 1 A/dm^2 (2, 2') і 2 A/dm^2 (3, 3'). 2, 3 – у зразку присутній дифузійний водень; 2', 3' – залишковий.

Fig. 5. Friction of steel Y8 in the initial state (1) and after hydrogenation at electrolytic current density of 1 A/dm^2 (2, 2') and 2 A/dm^2 (3, 3'). 2, 3 – diffusion-active hydrogen is presented in the sample; 2', 3' – residual.

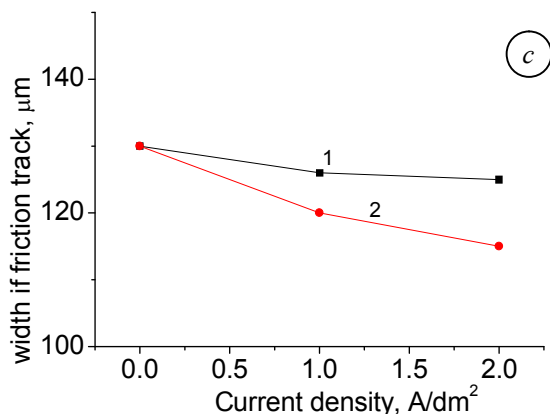
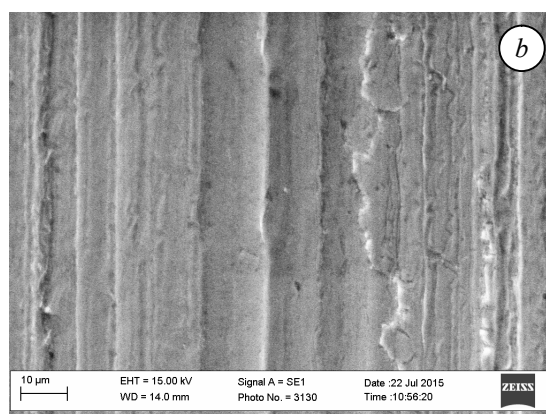
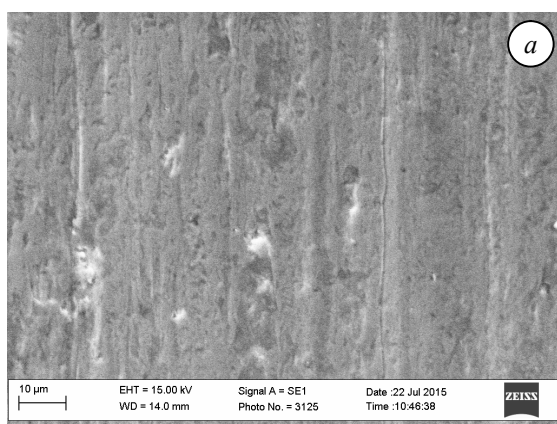


Рис. 6. Мікροструктура поверхні тертя вихідної (a) і наводненої (b) сталі У8 ($j = 2 \text{ A/dm}^2$). c) Вплив густини струму наводнювання на ширину доріжки тертя сталі У8 у вихідному стані (1) і наводненої (2).

Fig. 6. Microstructure of friction surface of initial (a) and hydrogenated (b) steel Y8 ($j = 2 \text{ A/dm}^2$). c) Width of friction track on initial (1) and hydrogenated (2) steel Y8.

Після наводнювання за густини струму 1 A/dm^2 , і 2 A/dm^2 спостерігається незначне зменшення ширини доріжки тертя і кількості продуктів зношування, що пояснюється твердорозчинним зміцненням металу. При цьому за присутності у підповерхневих шарах сталі дифу-

зійно активного водню ширина фрикційної доріжки на 5–7% ширша, ніж при залишковому водні. Суттєвих відмінностей у мікроструктурі поверхні тертя наводнених за різної густини струму зразків не виявлено (рис. 6). Не встановлено також суттєвого впливу на мікроструктуру фрикційних поверхонь присутності у зразках дифузійно активного і залишкового водню.

ВИСНОВКИ

Після катодної поляризації упродовж 1 год за густини струму $1 \text{ A}/\text{дм}^2$ сталь У8 поглинає 12,6 ppm водню, при цьому вміст дифузійно активного водню, який десорбує з металу протягом короткого часу, у 4 рази перевищує концентрацію залишкового.

За електролітичному наводнюванні сталі У8 відбувається диспергування тонкої структури зерен перліту. Міжфазна поверхня ферит-цементит внаслідок різкої відмінності кристалічної будови фаз має високу дефектність і здатна утримувати велику кількість водню. Внаслідок високого тиску водню у локальних ділянках структури виникають внутрішні напруження. Якщо вони перевищують сили когезії, утворюються мікротріщини, і відбувається подрібнення структури та зміна орієнтації фрагментів зерен.

Діаграми навантаження сталі У8 до і після наводнювання свідчать про його несуттєвий вплив на міцнісні властивості: рівень внутрішніх напружень, мікротвердість і коефіцієнт пластичності після наводнювання змінюються на 2–3 %, що підтверджує незначну глибину пошкодження металу. Після наводнювання сталі У8 зміни коефіцієнтів тертя та ширини фрикційної доріжки не перевищують 4–7 %.

Стабільність механічних і трибологічних характеристик свідчить про локалізацію руйнувань у тонкому поверхневому шарі, розвантаження концентраторів внутрішніх напружень і видалення надлишкового водню з металу.

ЛІТЕРАТУРА

1. Smialowski M. Cracking and failure mechanism, Initiation of hydrogen induced cracking in iron and iron alloys / in: R.Oriani, J.P.Hirth, M.Smialowski (Eds.), Hydrogen degradation of ferrous Alloys, Noyes Publications, New Jersey, 1985. – P. 561-578.
2. Internal and surface damage of multiphase steels and pure iron after electrochemical hydrogen charging / D. Perez Escobar, C. Minambres, L. Duprez, K. Verbeken, M. Verhaege // Corrosion Science. – 2011. – 53. – P. 3166-3176.
3. Похмурський В.І., Василів Х.Б. Вплив водню на тертя і зношування металів (огляд) // Фізико-хімічна механіка матеріалів. – 2012. – № 2. – С. 5-17.
4. Карпенко Г.В., Крипякевич Р.И. Влияние водорода на свойства стали. – М.: Металлургия, 1962. – 196 с.
5. Арчаков Ю.И. Водородная коррозия стали. – М.: Металлургия, 1985. – 192 с.
6. Shpenkow G.P. Friction surface phenomena. // Trib. series, 29 Elsevier, Amsterdam, 1995. – 344 p.
7. Шаповалов В.И. Легирование водородом. – Днепропетровск: «Журфонд», 2013. – 385 с.
8. Ichitani K., Kanno M. Visualization of hydrogen diffusion in steels by high sensitivity hydrogen microprint technique. // Science and Technology of Advanced Materials. – 2003. – 4. – P. 545-551.
9. Шашкова Л.В. Фрагментации перлита стали 20 при нестационарной диффузии водорода // Вестник ОГУ. – 2007. – № 6. – С. 137-141.
10. Шашкова Л.В. Фрактально-синергетические аспекты локальной микроповреждаемости и разрушения диффузионно-активированной водородом стали. – Дис. д. ф.-м. н., – ОГУ, 336 с.
11. Головин Ю.И. Наноиндентирование и его возможности. – М.:Машиностроение, 2009. – 312 с.