

УДК 669.018:669.788

ВОДНЕВА ПРОНИКНІСТЬ ПОВЕРХНЕВИХ НАНОКРИСТАЛІЧНИХ СТРУКТУР ВУГЛЕЦЕВОЇ СТАЛІ

Г. М. НИКИФОРЧИН¹, Е. ЛУНАРСЬКА², В. І. КИРИЛИВ¹, О. В. МАКСИМІВ¹

¹ Фізико-механічний інститут ім. Г. В. Карпенка НАН України, Львів

² Інститут фізичної хімії Польської АН, Варшава

Досліджено водневу проникність поверхневих нанокристалічних структур, сформованих механоімпульсною обробкою на сталі 45 з використанням різних технологічних середовищ. Виявлено, що таким структурам властива істотно нижча воднева проникність порівняно з необробленою сталлю, що вказує на утворення великої кількості водневих пасток під час обробки. Зміцнений поверхневий шар схильніший також до розвитку розсіяної пошкодженості під час наводнювання, однак, може слугувати бар'єром для проникнення водню в матричний матеріал.

Ключові слова: нанокристалічна структура, механоімпульсна обробка, воднева проникність, пасткування водню, розсіяна пошкодженість.

Нанокристалічним структурам (НКС) на конструкційних сталях притаманний поліпшений комплекс фізико-механічних властивостей. У першу чергу, вони поєднують високу міцність та підвищену пластичність [1–4], а найпоширенішим методом їх отримання є інтенсивна пластична деформація [5]. Це стосується і поверхневих НКС, одержаних механоімпульсною обробкою (МІО), яка полягає в інтенсивній термопластичній деформації шарів на циліндричних і плоских поверхнях внаслідок високошвидкісного тертя спеціального металевого інструменту і оброблюваної деталі [6]. Щоб зміцнювати такі поверхні, МІО реалізують на токарних або плоскошліфувальних верстатах за незначної їх модернізації. В зону обробки подають спеціальні технологічні середовища (ТС), які не тільки різко охолоджують поверхню металу, зумовлюючи її термообробку, але можуть і насичувати поверхневі шари легувальними елементами (вуглецем, азотом, воднем, киснем тощо), оскільки в зоні фрикційного контакту відбувається їх термодеструкція [7, 8]. Швидкісний нагрів вище точки фазових перетворень під час МІО і охолодження через відвід тепла в ТС, інструмент і деталь спричиняють структурно-фазові зміни з утворенням, в основному, мартенситно-аустенітної структури. Таким чином, МІО поєднує інтенсивну зсувну деформацію, яка і забезпечує формування НКС, легування складниками охолоджувального середовища та термічну обробку легованого і високодеформованого поверхневого шару.

Важливою характеристикою поверхневих НКС є їх опірність водневій крихкості [9], про яку свідчить мобільність водню у металі та його здатність наводнюватися [10]. З іншого боку, поверхневий шар можна розглядати і як бар'єр для реалізації негативних процесів у матричному матеріалі. Тому варто дослідити вплив поверхневих НКС на водневу крихкість основного металу. Нижче вивчено водневу проникність отриманих у різних ТС поверхневих НКС на вуглецевій сталі.

Матеріал і методика. Використовували сталь 45 в нормалізованому стані. Плоскі зразки 18×30 mm і товщиною 1 mm вирізали із циліндричної заготовки поперек вальцювання, шліфували до товщини 0,6...0,8 mm і зміцнювали МІО з од-

ного боку на плоскошліфувальному верстаті за такими режимами: колова швидкість зміцнювального інструменту циліндричної форми $V_1 = 50$ m/s, лінійна швидкість переміщення стола верстата зі зразком $V_2 = 1$ m/min, поперечна подача інструменту на подвійний хід стола $S = 0,5$ mm, глибина його врізання 0,3 mm. Матеріал інструменту – сталь 40 Kh. Застосували три типи ТС: ТС1 – олива індустріальна І-12А (ГОСТ 20799-75); ТС2 – 10%-ий водний розчин спеціального емульсолу на основі жирних кислот; ТС3 – повітря, які відрізнялися ступенем насичення поверхневих шарів зміцнюваного металу вуглецем, воднем, киснем, азотом і кремнієм (табл. 1).

Таблиця 1. Мас-спектральний аналіз поверхневого нанокристалічного шару, отриманого МІО на сталі 45 у різних ТС

Вид обробки	Кількість елементів у шарі, а.о.				
	H ₂	N ₂	O ₂	C	Si
Шліфування	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
ТС1	3,0	1,7	1,2	2,3	1,1
ТС2	2,3	1,0	2,2	1,1	2,1
ТС3	1,3	1,3	1,6	1,3	1,3

Фазовий склад вивчали на дифрактометрі ДРОН-2,0. Середній розмір d областей когерентного розсіювання розраховували за розширенням дифракційних ліній $(110)k_{\beta}$ α -заліза, використовуючи рівняння Селякова–Шерера [11], а густину дислокацій – за фізичним розширенням лінії $(220)k_{\alpha}$ α -заліза [12].

Електрохімічні вимірювання. Водневу проникність визначали електрохімічним методом Деванатана–Стахурського [13], застосовуючи спеціальну подвійну електрохімічну комірку. Досліджували центральну частину зразків у формі круга з експонованою площею $0,5$ cm², які знежирювали етанолом. Вмонтований зразок розділяв комірку на дві частини: вхідну (катодну), в якій знаходилась зміцнена МІО поверхня і яку катодно поляризували з різною інтенсивністю для наводнювання металу, та вихідну (анодну), де протилежну поверхню анодно поляризували. Після фіксації зразка в комірці вихідну поверхню мембрани покривали паладієм у водному розчині $0,8$ g/l PdCl₂ + 60 g/l NaOH, щоб запобігти її розчиненню. Далі промивали дистильованою водою і заповнювали $0,1$ N розчином NaOH, прикладали анодний потенціал $+150$ mV і реєстрували анодний струм як міру швидкості водневого проникнення. Вхідну частину комірки заповнювали 3%-им розчином NaCl і ступінчасто катодно гальваностатично поляризували струмом $i_n = 2; 5$ і 10 mA/cm². Для певного значення цього струму реєстрували перехід анодного струму у вихідній частині комірки до усталеного значення J_i^{∞} (рис. 1). У кінці експерименту виключали катодну поляризацію і реєстрували спад у часі анодного струму.

За встановленим значенням J_i^{∞} визначали ефективний коефіцієнт дифузії водню [14–16]:

$$D_i = \frac{l^2}{6 \cdot t_i}, \quad (1)$$

де l – товщина мембрани; t_i – час, необхідний для досягнення струму $0,63 J_i^{\infty}$. Якщо на часовій залежності анодного струму виявляли максимум, тоді його значення приймали за J_i^{∞} . Вважали також, що сила струму після максимального значення зумовлена розвитком мікропошкоджень у поверхневих шарах металу, які утруднюють проникнення водню. А струм наводнювання, за якого проявляється

максимальне значення, приймали за критичний, що викликає розвиток пошкодження під час електролітичного наводнювання.

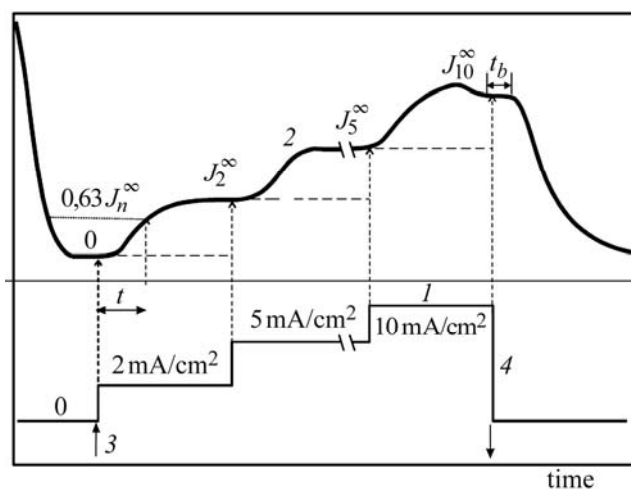


Рис. 1. Послідовність вимірювань проникнення водню за покрокового підвищення катодної поляризації: 1 – катодний струм, прикладений у вхідній комірці; 2 – струм проникнення водню у вихідній комірці; 3, 4 – відповідно увімкнення та вимкнення катодної поляризації.

Fig. 1. The run of hydrogen permeation measurements at step by step increased cathode polarization: 1 – application of cathode current in ingress cell; 2 – response of hydrogen permeation current in egress cell; 3, 4 – switching on and off of cathode polarization, correspondingly.

За часовою залежністю спаду анодного струму після виключення катодної поляризації визначали фізичний коефіцієнт дифузії:

$$D_0 = \frac{0,051 \cdot I^2}{t_b}, \quad (2)$$

де t_b – час від моменту припинення катодної поляризації до проміжку, що відповідає точці перетину дотичної до часової кривої спаду анодного струму зі значенням до виключення поляризації (рис. 1).

Зауважимо, що коефіцієнт D_0 характеризує дифузію водню в кристалічній ґратці, тоді як D_i – його рух у металі з дефектами, які є водневими пастками. За цими даними визначали ефект пасткування водню [14]:

$$\frac{D_0}{D_i} = 1 + \frac{k}{p} N, \quad (3)$$

де N – густина пасток; k і p – параметри захоплення і звільнення водню з пасток.

Результати та їх обговорення. МІО формує феритно-аустенітну структуру і на два порядки збільшує густину дислокацій ρ на оброблюваних поверхнях, що вказує на інтенсивну деформацію металу (табл. 2). Як виявилось, параметр ρ залежить від типу ТС і найбільшого значення набуває для режиму ТС1. Оскільки силові режими однакові для МІО у всіх ТС, то відмінності слід пояснювати впливом легування поверхневих шарів складниками ТС. Під час використання індустріальної оливи у складі поверхні було більше водню, азоту і вуглецю (див. табл. 1), що, очевидно, і вплинуло на зростання величини ρ .

Після МІО розмір зерен фериту d становить 19...23 nm, що узгоджується з раніше отриманими результатами [4, 9]. Деяка відмінність для різних ТС узго-

джується з оцінками густини дислокацій: властиве для режиму ТС1 максимальне значення ρ (максимальна пластична деформація) відповідає мінімальному d .

Таблиця 2. Густина дислокацій і розмір зерна фериту на поверхні зразків після МІО за різними режимами

Вид обробки	Товщина зразка, mm	$\rho \cdot 10^{11}$, cm^{-2}	d , nm
Шліфування	0,6	0,08	–
ТС1	0,8	9,8	19
ТС2	0,8	4,5	24
ТС3	0,8	5,2	23

Пластична деформація [16, 17] впливає на транспортування водню і його пасткування через формування вакансій, дислокацій, мікропор. Тому МІО повинна впливати як на коефіцієнт дифузії водню, так і на стаціонарну водневу проникність. Зокрема, зафіксовано зниження рівня J_i^∞ у наклепаному металі внаслідок взаємодії в системі водень–пастка [18].

Характер часових залежностей густини струму на вихідній поверхні зразка, а також визначені за ними показники, що характеризують проникність водню, принципово різні для незміцнених та зміцнених зразків (рис. 2; табл. 3). Встановлено такі закономірності: усталений струм проникнення водню J_i^∞ істотно вищий для металу у вихідному стані, ніж після МІО, що свідчить про полегшені умови для транспорту водню у першому випадку; для всіх станів металу ефективний коефіцієнт дифузії D_i нижчий за фізичний D_0 , що вказує на утруднення руху водню в реальному дефектному матеріалі.

Таблиця 3. Параметри транспорту водню, обчислені за часовими залежностями анодного струму

Вид обробки	Струм катодної поляризації, mA/cm^2						
	2		5		10	Вимкнення	
	J_∞ , μcm^2	D_i , cm^2/s	J_∞ , μcm^2	D_i , cm^2/s	J_∞ , μcm^2	D_i	D_0
	cm^2/s						
Шліфування	0,48	$6,1 \cdot 10^{-7}$	–	–	1,1	$2,85 \cdot 10^{-6}$	$2,86 \cdot 10^{-6}$
ТС1	0,08	$6,2 \cdot 10^{-7}$	0,13	$5,9 \cdot 10^{-7}$	0,15	$7,35 \cdot 10^{-7}$	$6,94 \cdot 10^{-7}$
ТС2	0,11	$8,2 \cdot 10^{-7}$	0,155	$2,7 \cdot 10^{-7}$	0,22	$1,18 \cdot 10^{-6}$	$2,17 \cdot 10^{-6}$
ТС3	0,055	$4,1 \cdot 10^{-7}$	–0,37	$7,14 \cdot 10^{-7}$	0,19	$4,1 \cdot 10^{-7}$	$2,8 \cdot 10^{-7}$

Результати досліджень водневої проникності використовують для кількісних оцінок пасткування водню після механічної обробки сталей [17, 18] чи їх експлуатаційної деградації [19–21]. Тому для аналізу їх впливу на дефектність металу застосовують залежність (3). У нашому випадку (табл. 3; рис. 2), крім загального твердження, що МІО підвищує дефектність зміцненого шару, можна виділити деякі особливості, спричинені різними ТС. Зокрема, найбільшу дефектність виявлено для режиму ТС3, тобто за МІО з повітряним охолодженням. Для цього режиму та струму катодної поляризації 2 mA/cm^2 на часовій залежності анодного струму (рис. 2d) зафіксовано нетиповий для таких кривих спад. Зазначають [22, 23], що саме така “горбова” дифузія водню може кількісно характеризувати його пасткування. Тут можливі два пояснення: під час МІО метал наводнюється з ТС [24] або формуються мікропори в зразку під час його наводнювання [14, 15].

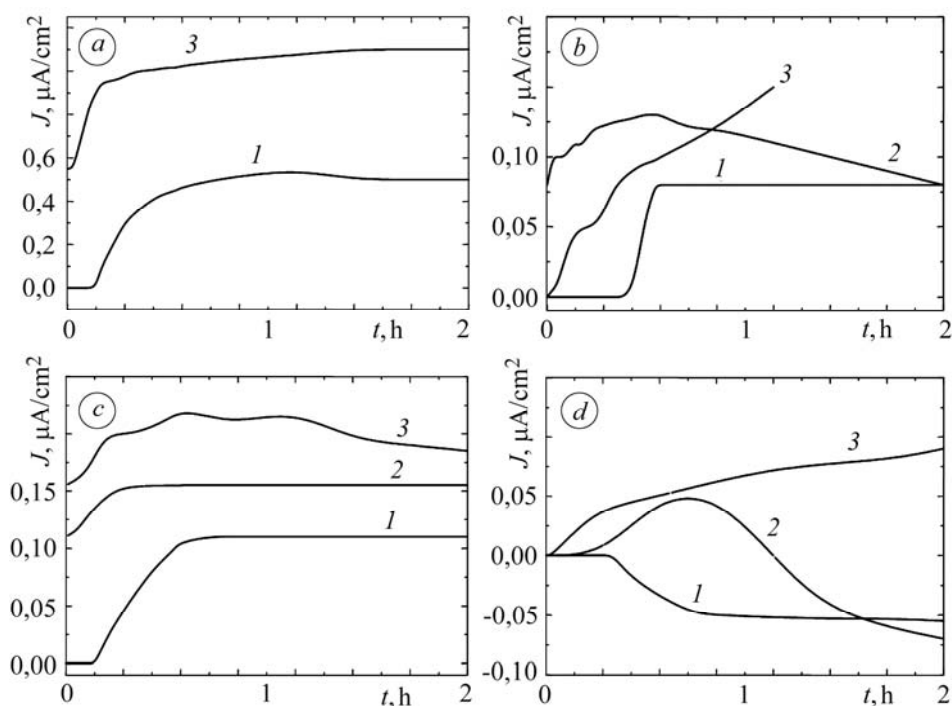


Рис. 2. Часові залежності зміни анодного струму J за послідовного підвищення рівня катодної поляризації для незміцненого зразка (а) та зміцненого за режимами TC1 (b), TC2 (c), TC3 (d): 1 – 2 mA/cm²; 2 – 5; 3 – 10.

Fig. 2. Time dependence of anodic current J change at subsequent increase of cathode polarization for untreated (a) and treated in TE1 (b), TE2 (c), TE3 (d) specimens: 1 – 2 mA/cm²; 2 – 5; 3 – 10.

Для режимів TC1 і TC3 максимум на кривих анодного струму зафіксовано за катодного струму 5 mA/cm² (рис. 2b, d), тоді як для режиму TC2 – при 10 mA/cm² (рис. 2c). Тобто у першому випадку спостерігається спричинене наводнюванням полегшене утворення дефектів. У той же час найменша густина дислокацій після МІО властива саме режиму TC2 (див. табл. 2), що вказує на мінімальну втрату пластичності і узгоджується з результатами досліджень водневої проникності. Зауважимо, що на відповідній кривій для металу у вихідному стані (рис. 2a) максимуму не виявлено, що свідчить про найвищу опірність цього металу формуванню мікродефектів під час наводнювання (табл. 4).

Таблиця 4. Ефективність пасткування водню досліджуваними матеріалами за відношенням D_0/D_i

Вид обробки	2	5	10
	mA/cm ²		
Шліфування	5,03	–	1,07
TC1	5,6	5,9	4,7
TC2	4,25	2,8	1,63
TC3	6,53	7,7	7,3

Специфічні НКС з утрудненою водневою проникністю слугують бар'єрним шаром для подальшого транспорту водню вглиб металу. Тут важливі оцінки де-

сорбції водню з матеріалу, і за належної швидкості десорбції та періодичного наводнювання поверхні вдається запобігти його проникненню в глибші шари.

ВИСНОВКИ

Утворені внаслідок інтенсивної пластичної деформації поверхневі нанокристалічні структури активно пасткують водень, що пов'язано з розвитком дефектності під час механоімпульсної обробки. За оцінками водневої проникності, поверхнева обробка зменшує опір формуванню мікропор, спричиненому воднем, а зміцнений метал за використання як технологічних середовищ оливи індустріальної (ТС1) та повітря (ТС3) схильніший до водневої крихкості, ніж за вживання спеціального емульсолу (ТС2). Після поверхневої обробки, яка формує нанокристалічну структуру, утворюється бар'єрний шар, який гальмує проникнення водню в матричні шари металу.

РЕЗЮМЕ. Исследована водородная проницаемость поверхностных нанокристаллических структур, сформированных механоимпульсной обработкой на стали 45 с использованием различных технологических сред. Выявлено, что им свойственна существенно меньшая водородная проницаемость в сравнении с необработанной сталью, что указывает на формирование большого количества водородных ловушек в процессе обработки. Упрочненные поверхностные слои также более склонны к развитию рассеянной поврежденности при наводороживании, но тем не менее могут служить барьером для дальнейшего проникновения водорода в матричный материал.

SUMMARY. Hydrogen permeation of surface nanocrystalline structures generated by mechanical-pulse treatment on 45 steel with the use of different technological environments is investigated. It is shown that such structures are characterized by the essentially lower hydrogen permeation in comparison with untreated steel thus indicating the creation of a large quantity of hydrogen traps in the treatment process. The strengthened surface layer is more sensitive to the development of dissipated damaging during its hydrogenation but still can serve as a barrier for further permeation of hydrogen in the material matrix.

1. Valiev R. Z., Islamgaliev R. K. and Aleksandrov I. V. Bulk nanostructured materials from severe plastic deformation // *Progress Mat. Sci.* – 2000. – **45**. – P. 103.
2. Kurzydowski K. J. Physical, chemical, and mechanical properties of nanostructured materials // *Фіз.-хім. механіка матеріалів.* – 2006. – **42**, № 1. – P. 82–89.
(Kurzydowski K. J. Physical, chemical, and mechanical properties of nanostructured materials // *Material Science.* – 2006. – **42**, № 1. – P. 85–94.)
3. Андреевский П. А., Глезер А. М. Размерные эффекты в нанокристаллических материалах. II. Механические и физические свойства // *Физика металлов и металловедение.* – 2000. – **89** (1). – С. 91–112.
4. Nykyforchyn H., Kyryliv V., and Maksymiv O. Chapter 2: Physical and mechanical properties of surface nanocrystalline structures, generated by severe thermal-plastic deformation // *Nanocomposites, Nanophotonics, Nanobiotechnology, and Applications.* – Inbunden: Springer, 2014. – P. 31–41.
5. Васильев М. А., Прокопенко Г. И., Филатова В. С. Нанокристаллизация металлических поверхностей методами интенсивной пластической деформации (обзор) // *Успехи физики металлов.* – 2004. – **5**. – С. 345–399.
6. *Structural steels surface modification by mechanical pulse treatment for corrosion protection and wear resistance* / Н. М. Nykyforchyn, V. I. Kyryliv, Dz. V. Slobodjan et al. // *Surface and coating technology.* – 1998. – **100–101**. – P. 125–127.
7. Кирилів В. І., Коваль Ю. М. Поверхнєве легування сталей зі спеціальних технологічних середовищ // *Фіз.-хім. механіка матеріалів.* – 2001. – **37**, № 5. – С. 103–105.
(Kyryliv V. I. and Koval' Yu. M. Surface alloying of steels from special technological media // *Material Science.* – 2001. – **37**, №5. – P. 138–140.)
8. Кирилів В. І. Поверхнєве насичення сталей вуглецем під час механоімпульсної обробки // Там же. – 1999. – **35**, № 6. – С. 88–91.
(Kyryliv V. I. Carbon surface saturation of steels during mechanical-pulse treatment // *Material Science.* – 1999. – **35**, №6. – P. 853–858.)

9. *Maksymiv O. V. and Nykyforchyn H. M.* Effect of hydrogen on mechanical behaviour of surface nanocrystalline steel structure // E-MRS 2011 Fall Meeting – Symposium C: Mechanical properties of nanomaterials – experiments and modeling (CD). – Warsaw: University of Technology, 2011.
10. *Лунарьська Е., Нікіфоров К.* Вплив попередньої деформації на поведінку водню у конструкційній сталі // Фіз.-хім. механіка матеріалів. – 2007. – **43**, № 5. – С. 65–70.
(*Lunarska E. and Nikiforov K.* Effect of pre-straining on hydrogen behaviour in structural steel // Material Science. – 2007. – **43**, № 5. – P. 667–674.)
11. *Баррет Ч. С., Массальский Т. Б.* Структура металлов – М.: Металлургия, 1984. – Ч. 1. – 352 с.
12. *Сравнительное* определение плотности дислокаций в поликристаллах по ширине рентгеновских линий и электронномикроскопически / А. И. Иванов, Ю. О. Меженный, А. Е. Остров, Е. И. Фомичева // Заводская лаборатория. – 1987. – № 2. – С. 43–48.
13. *Devanathan M. A. V. and Stachurski Z. J.* The Mechanism of Hydrogen Evolution on Iron in Acid Solutions by Determination of Permeation Rates // Electrochem. Soc. – 1964. – **111**. – P. 619–623.
14. *Pressouyre G. M. and Bernstein I. M.* A quantitative analysis of hydrogen trapping // Metall. Trans. – 1978. – **9a**. – P. 1571–1576.
15. *Bockris J. O'M.* Stress Corrosion Cracking and Hydrogen Embrittlement of Iron Base Alloys // NACE-5. – Houston, TX. – 1977. – 286 p.
16. *Turnbull A.* Factors affecting the reliability of hydrogen permeation measurement // Mater. Sci. Forum. – 1995. – **63**. – P. 192–194.
17. *Tumbull A., Carroll M. W., and Ferriss D. H.* Analysis of hydrogen diffusion and trapping in a 13% chromium martensitic stainless steel // Acta metall. – 1989. – **37**. – P. 2039–2046.
18. *Iino M.* A more generalized analysis of hydrogen trapping // Ibid. – 1982. – **30**. – P. 367–375.
19. *In-service* degradation of gas trunk pipeline X52 steel / G. Gabetta, H. M. Nykyforchyn, E. Lunarska et al. // Фіз.-хім. механіка матеріалів. – 2008. – **44**, № 1. – С. 88–99.
(*In-service* degradation of gas trunk pipeline X52 steel / G. Gabetta, H. M. Nykyforchyn, E. Lunarska et al. // Materials Science. – 2008. – **44**, № 4. – P. 104–119.)
20. *Effect* of the long-term service of the gas pipeline on the properties of the ferrite-pearlite steel / H. Nykyforchyn, E. Lunarska, O. Tsyurulnyk et al. // Mat. and Corr. – 2009. – **60**, № 9. – P. 716–725.
21. *Environmentally* assisted “in-bulk” steel degradation of long term service gas trunkline / H. Nykyforchyn, E. Lunarska, O. Tsyurulnyk et al. // Engng. Failure Analysis. – 2010. – **17** (3). – P. 624–632
22. *Gorsky W. S.* Theorie der Elastischen Nachwirkung in Ungeordneten Mischkristallen (Elastische Nachwirkung Zweiter Art.) // Phys. 7 der Sowjetunion. – 1935. – **8**. – P. 451–471.
23. *Lunarska E. and Chernyayeva O.* Effect of the self-induced strain on the hydrogen permeation through Al // Intern. J. Hydrogen Energy. – 2006. – **31**. – P. 285–293.
24. *Effect* of friction-mechanical treatment on corrosion fatigue and hydrogen behavior of low alloy marine steels / D. Kocanda, H. Nykyforchyn, E. Lunarska, V. Kyryliv // Фіз.-хім. механіка матеріалів. Спец. вип. Проблеми корозії та протикорозійного захисту матеріалів. – 2012. – № 9. – С. 105–110.

Одержано 12.05.2014