

УДК 620.178.1

**В.А. Винар, М.Я. Головчук, Х.Б. Василів, В.І. Закієв, Н.Б. Рацька**  
**ЗМІНА МІКРОМЕХАНІЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ ПОВЕРХНЕВИХ ШАРІВ Fe, Cu І Ті**  
**ПІСЛЯ ЕЛЕКТРОЛІТИЧНОГО НАВОДНЮВАННЯ**

*Досліджували вплив електролітичного наводнювання упродовж 1 год за густини струму 1 А/дм<sup>2</sup> на механічні характеристики мікро- і субмікрооб'ємів поверхневих шарів армко-заліза, титану та міді. Наводнювання армко-заліза призводить до зростання внутрішніх напружень стиску у приповерхневому шарі, що проявляється у підвищенні мікротвердості на 10% і зниженні пластичності металу. Після наводнювання титану внутрішні напруження зростають на 19%, що призводить до підвищення мікротвердості на 20% та модуля пружності на 15%. Водночас на 40% знижується робота відновлення об'єму після пружної деформації, що призводить до тріщиноутворення і крихкого руйнування поверхневих шарів. Помітної різниці між механічними параметрами міді у вихідному стані і після наводнювання не виявлено.*

*Ключові слова:* електролітичне наводнювання, армко-залізо, титан, мідь, наноінденування, мікротвердість за Меєром, модуль Юнга

*Рис. 10. Табл. 3. Літ. 16.*

**В.А. Вынар, М.Я. Головчук, Х.Б. Василев, В.І. Закиев, Н.Б. Рацька**  
**ИЗМЕНЕНИЕ МИКРОМЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПОВЕРХНОСТНЫХ СЛОЕВ**  
**Fe, Cu И Ti ПОСЛЕ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОГО НАВОДОРОЖИВАНИЯ**

*Исследовали влияние электролитического наводороживания в течение 1 ч при плотности тока 1 А/дм<sup>2</sup> на механические характеристики микро- и субмикрообъемов поверхностных слоев армко-железа, титана и меди. При наводороживании армко-железа на 9,6 % увеличиваются внутренние напряжения сжатия, на 10% повышается микротвердость, на 6% снижается степень пластичности. После наводороживания титана внутренние напряжения возрастают на 19%, что приводит к повышению микротвердости на 20% и модуля упругости на 15%. Одновременно на 40% снижается работа восстановления объема после упругой деформации, что приводит к образованию трещин и хрупкому разрушению поверхностных слоев. Заметной разницы между механическими параметрами меди в исходном состоянии и после наводороживания не обнаружено.*

*Ключевые слова:* электролитическое наводороживание, армко-железо, титан, медь, наноинденитрование, микротвердость за Меєром, модуль Юнга

**V. Vynar, M. Golovchuk, Ch. Vasyliv, V. Zakiyev, N. Ratska**  
**CHANGE OF MICROMECHANICAL PROPERTIES OF Fe, Cu AND Ti SURFACE**  
**LAYERS AFTER ELECTROLYTIC HYDROGENATION**

*Effect of electrolytic hydrogenation for 1 h at a current density of 1 A/dm<sup>2</sup> on the mechanical properties of micro- and submikrovolum surface layers of Armco iron, titanium and copper has been investigated. Internal compressive stress Armco iron after hydrogenation increase 9.6%, microhardness - 10%, degree of plasticity decrease 6 %. Internal stresses of titanium after hydrogenation increase by 19%, resulting in higher microhardness by 20% and elastic modulus by 15%. At the same time the volume regeneration work after the elastic deformation reduced by 40%, which leads to cracking and brittle fracture of surface layers. Significant difference between the mechanical parameters of copper in the initial state and after hydrogenation were not found.*

*Keywords:* electrolytic hydrogenation, Armco iron, titanium, copper, nanoindentation, microhardness for Mayer, Young's modulus

**Аналіз останніх досліджень і публікацій.** Ресурс працездатності машин і механізмів суттєво залежить від зносотривкості елементів трибовузлів і стабільності їх функціонування. Трибологічна поведінка деталей визначається фізико-механічними властивостями поверхневих шарів товщиною до 0,1 мм, у яких локалізуються контактні процеси [1]. Під час тертя мікровиступи поверхні зазнають напружень вздовж різних напрямків, які змінюються від стиску до розтягу і викликають пошкодження поверхні [2]. Опір руйнуванню і характер пошкоджень визначаються насамперед мікромеханічними характеристиками поверхневих шарів, роботою пружного і пластичного деформування мікровиступів. Ці величини можуть суттєво змінюватися в результаті впливу компонентів середовища. Зокрема, суттєві, часто непрогнозовані зміни фізико-механічних і хімічних властивостей металів спостерігаються за водневого впливу [3]. Водень абсорбується поверхнями тертя і пришвидшує їх руйнування внаслідок окрихчування, блістерінгу, гідридоутворення [4-7]. Характер пошкоджень залежить від природи металу, розчинності водню, здатності до гідридоутворення. Особливо чутливими до наводнювання є армко-залізо та гідридоутворюючі метали (титан, ніобій, цирконій та ін). У першому випадку водень накопичується у надрівноважних концентраціях у кристалічній ґратці металу, що призводить до утворення блістерів, у другому гідридне перетворення супроводжується об'ємним ефектом і тріщиноутворенням. Низька розчинність водню у міді, алюмінії забезпечує їх стійкість до наводнювання [8-9].

© В.А. Винар, М.Я. Головчук, Х.Б. Василів, В.І. Закієв, Н.Б. Рацька

Сучасними методами дослідження фізико-механічних властивостей металів у мікро- і субмікрооб'ємах є динамічне наноіндентування, що полягає у прецизійному силовому впливі на матеріал з одночасною реєстрацією його деформації з нанометровою роздільною здатністю, та скретч-метод, що базується на безперервній реєстрації сили опору руху індентора по поверхні з заданим навантаженням і швидкістю переміщення [10-12]. Методи дозволяють визначати механічні характеристики тонких поверхневих шарів металів, роботу пружного і пластичного деформування мікроставів, що важливо для встановлення закономірностей і механізмів трибологічної поведінки металів за водневого впливу.

**Метою дослідження** є вивчення впливу водню на механічну поведінку мікро- і субмікрооб'ємів поверхневих шарів армко-заліза, титану та міді методами наноіндентування.

**Методика експерименту.** Електролітичне наводнювання попередньо відпалених зразків армко-заліза, титану ВТ1-0 та міді реалізували шляхом катодної поляризації з використанням свинцевого анода за кімнатної температури в 1 N розчині  $H_2SO_4$  з 10 мг/л  $As_2O_3$ . Тривалість поляризації 1 год, густина струму 1,0 А/дм<sup>2</sup>. Концентрацію водню у металі визначали методом локального мас-спектрального аналізу на установці ЭХО-4М з використанням лазерного мікророзонда – екстрактора.

Для визначення механічних властивостей поверхневих шарів застосовували дюрометрію (твердомір ПМТ-3) та метод динамічного індентування [10-11]. Він ґрунтується на автоматичній реєстрації діаграми навантаження  $P = f(h)$ , де  $P$  – навантаження на індентор,  $h$  – глибина його впровадження у поверхню досліджуваного матеріалу (рис. 1). Основна перевага методу полягає в тому, що твердість визначається в момент максимального заглиблення наконечника ( $h_{max}$ ), тобто до початку пружного відновлення матеріалу. Діаграма дає інформацію про роботу, витрачену індентором на подолання опору матеріалу  $A_{plast}$  (площа під гілкою навантаження) і роботу, витрачену матеріалом на відновлення своїх властивостей  $A_{пруж}$  (площа під гілкою розвантаження) (рис. 1). За цими даними визначають ступінь пластичності поверхні  $\epsilon$  згідно формули  $\epsilon = (A_{plast} - A_{пруж})/A_{plast}$ . Значення мікротвердості за Меєром знаходиться як відношення максимального навантаження  $P_{max}$  до площі проєкції відбитка  $A$ ; модуль Юнга визначається, як  $E = S / 2\sqrt{\pi A}$ , де  $S$  – тангенс кута нахилу початкової ділянки кривої розвантаження.

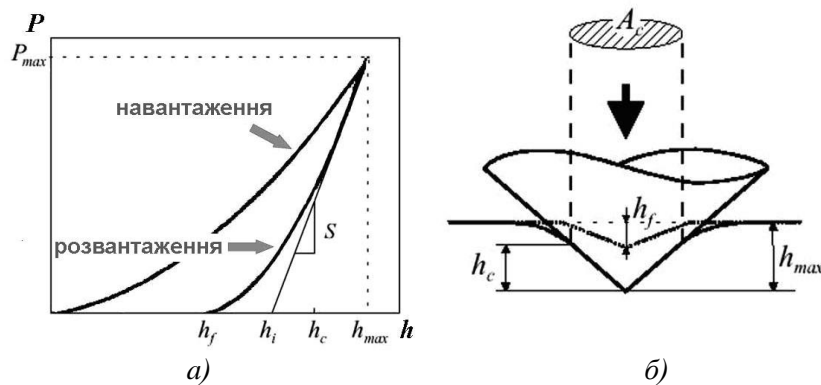


Рис. 1. Діаграма навантаження (а) і переріз відбитка (б) при динамічному індентуванні:  $h_{max}$ ,  $h_c$ ,  $h_f$  – максимальне заглиблення наконечника, пружна і пластична складові деформації,  $s$  – тангенс кута нахилу початкової ділянки гілки розвантаження.

Крім того, застосовували скретч-метод, що базується на безперервній реєстрації сили опору руху індентора по поверхні з заданим навантаженням (1 Н) і швидкістю переміщення (0,2 мм/с). Метод поєднували з визначенням сили тертя, об'єму витісненого індентором матеріалу та параметрів шорсткості поверхні, яка формується на дні подряпини [7].

#### Експериментальні результати та їх обговорення.

**Армко-залізо.** В результаті катодної поляризації за густини струму 1 А/дм<sup>2</sup> та тривалості 1 год водень адсорбується армко-залізом у надрівноважних концентраціях [14]. Надлишковий газ молізується у мікрodefектах, створюючи там тиск, що перевищує межу міцності  $\sigma_B$  [15]. При цьому на поверхні спостерігається блістерінг. Мікротвердість металу підвищується порівняно з вихідним станом, проте дефекти структури спричиняють значний розкид даних (рис.2).

Методом динамічного індентування встановлено, що після наводнювання за густини струму 1 А/дм<sup>2</sup> упродовж 1 год опір металу деформації збільшується (рис.3). Оклюдований водень

збільшує внутрішні напруження у кристалічній ґратці армко-заліза майже на 10% (табл.1). Це призводить до підвищення мікротвердості (за Меєром) на 10% і модуля пружності на 3,7%, а також зниження ступеня пластичності поверхні  $\epsilon$  з 0,901 до 0,847. Водночас зростає робота відновлення об'єму матеріалом після деформації  $A_{\text{пруж}}$ . Це пов'язано з в'язко-пружним відновленням (релаксацією) субмікрооб'ємів поверхневих шарів металу після навантаження (ділянка АВ кривої розвантаження 2 (рис.3)).

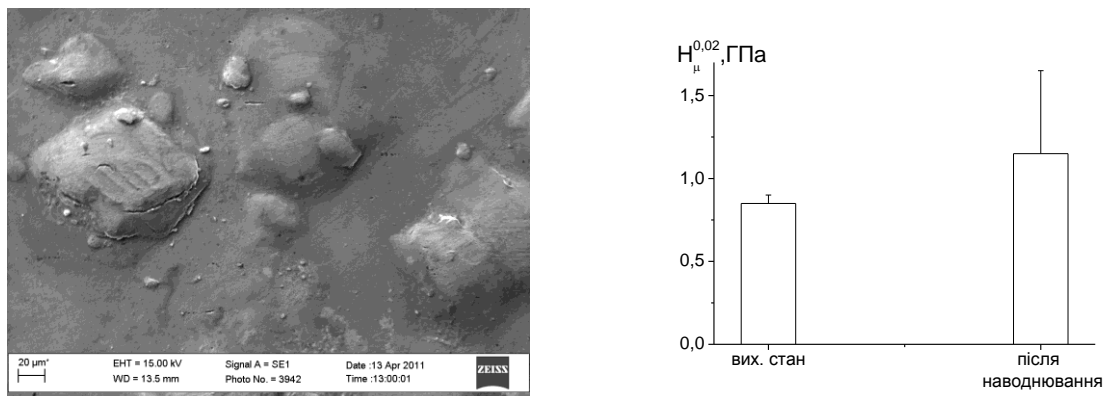


Рис. 2. Мікроструктура поверхні (а) та мікротвердість (б) армко-заліза після наводнювання.

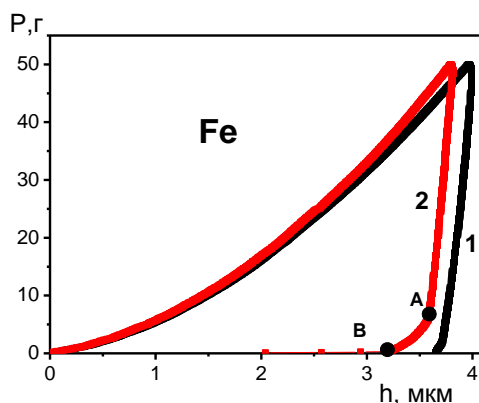


Рис. 3. Діаграми навантаження армко заліза у вихідному стані (1) та після наводнювання (2).

Таблиця 1. Характеристики заліза, визначені методом динамічного індування

Армко-залізо	$h_{\text{max}}^*$ , мкм	$h_f$ , мкм	$H_{\text{Меєр}}$ , ГПа	$E$ , ГПа	$A_{\text{пласт}}$ , Дж	$A_{\text{пруж}}$ , Дж	$\epsilon$	$\sigma_n$ , ГПа
Вихідний стан	3,992	3,650	1,395	101,0	75,39	7,45	0,901	0,339
Наводнювання	3,815	2,043	1,535	104,7	70,45	10,83	0,847	0,371

$h_{\text{max}}$  - максимальне заглиблення наконечника;  $h_f$  - глибина відбитка;  $H_{\text{Меєр}}$  - мікротвердість за Меєром;  $E$  - модуль Юнга;  $A_{\text{пласт}}$  і  $A_{\text{пруж}}$  - робота пластичної і пружної деформацій,  $\epsilon$  - ступінь пластичності поверхні;  $\sigma_n$  - внутрішні напруження.

При русі індентора по поверхні армко заліза виникає сила тертя 10 сН, коливання якої досягають до 9 %. Після наводнювання сила тертя зменшується на 15-20%, проте її осциляція дещо зростає внаслідок присутності блістерів на поверхні (рис. 4, а). Параметр шорсткості  $R_a$ , який формується у заглибині треку змінюється з  $R_a(1)=3.258$  у вихідному стані до  $R_a(2)=4.057$  після наводнювання.

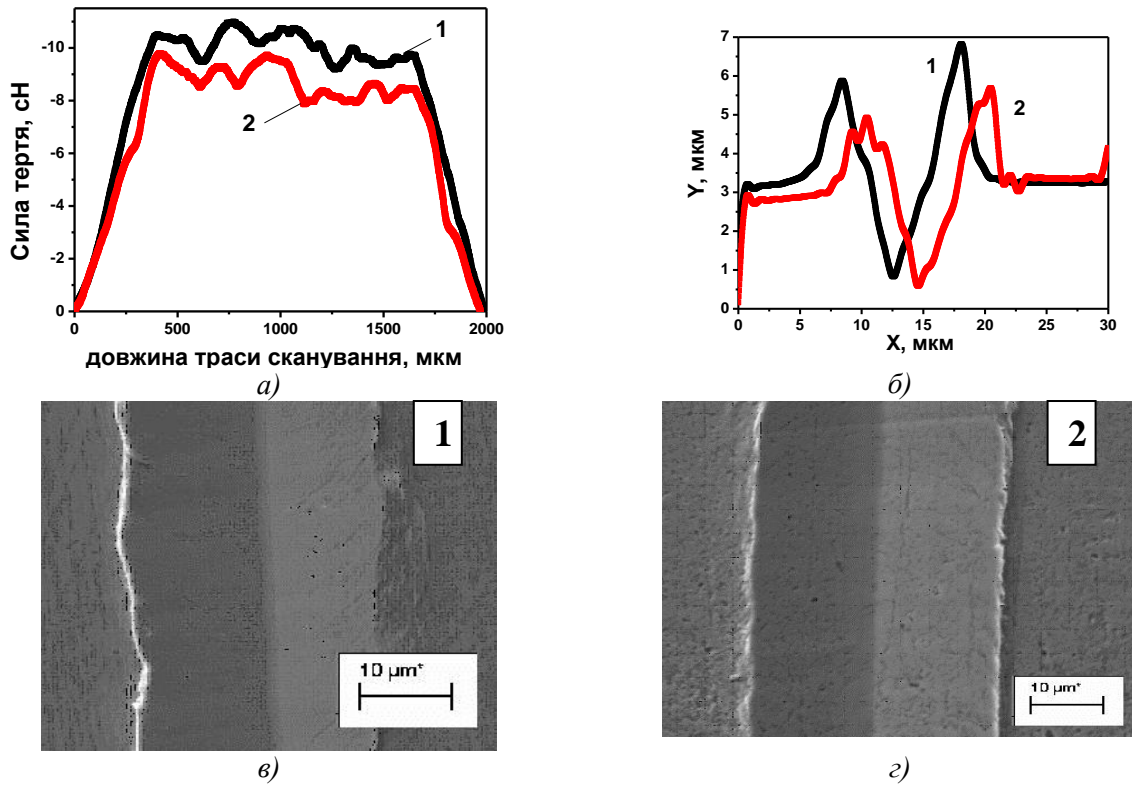


Рис. 4. Залежність сили тертя від шляху взаємодії індентора з поверхнею армко заліза (а), профілограми (б) та топографії (в, г) сліду від індентора: 1 – метал у вихідному стані; 2 – після наводнювання за густини струму 1 А/дм<sup>2</sup> упродовж 1 год.

Витискання наводненого матеріалу (рис. 4, б) з зони контактування знижується порівняно з ненаводненим. Топографія сліду від трека на ненаводненому зразку (рис. 4, в) свідчить про пластичний вихід матеріалу та формування відбитку з боковими напливами, що збільшує вихід матеріалу з зони взаємодії на 20-25% у порівнянні з наводненим матеріалом. Профілограма наводненого металу свідчить про крихке руйнування поверхні при русі індентора.

Таким чином, електролітичне наводнювання армко-заліза за густини струму 1 А/дм<sup>2</sup> упродовж 1 год призводить до зростання внутрішніх напружень стиску у приповерхневому шарі і проявляється у підвищенні мікротвердості на 10% і зниженні пластичності металу.

**Титан.** Титан відноситься до групи екзотермічних металевих оклюдерів. Взаємодія водню з металом в цій системі ускладнюється утворенням гідридної фази, яка впливає головним чином на втрату його пластичності.

Після наводнювання відбувається перебудова кристалічної ґратки титану з утворенням гідридних фаз. Оскільки гідридне перетворення і супроводжується об'ємним ефектом [3], воно ініціює окрихчування матеріалу. Це підтверджує значний розкид даних по мікротвердості (рис.5).

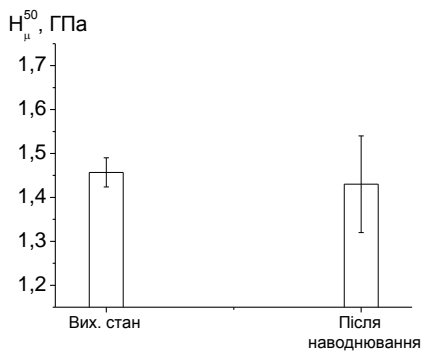


Рис. 5. Мікротвердість титану у вихідному стані та після наводнювання.

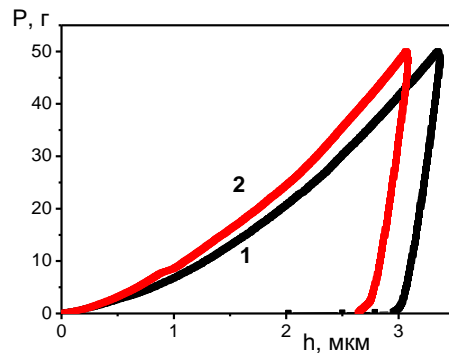


Рис. 6. Діаграми навантаження титану у вихідному стані (1) та після наводнювання (2).

Методом динамічного інденування встановлено, що в результаті наводнювання спостерігається зростання внутрішніх напружень у кристалічній ґратці на 19% порівняно з вихідним станом. Це призводить до підвищення мікротвердості (за Меєром) на 20% і модуля пружності на 15%. Водночас на 40% знижується робота відновлення об'єму матеріалом після деформації  $A_{\text{пруж}}$  (табл. 2).

Таблиця 2. Характеристики титану, визначені методом динамічного інденування

Титан	$h_{\text{max}}$ , МКМ	$h_f$ , МКМ	$H_{\text{Меєр}}$ , ГПа	$E$ , ГПа	$A_{\text{пласт}}$ , Дж	$A_{\text{пруж}}$ , Дж	$\epsilon$	$\sigma_n$ , ГПа
Вихідний стан	3,368	2,016	2,066	9,11	62,52	1,354	0,783	0,476
Наводнювання	3,085	2,642	2,475	1,05,2	58,88	8,32	0,859	0,567

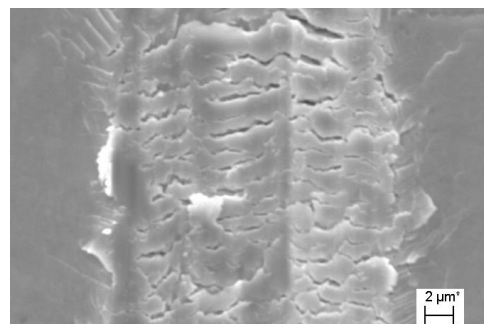
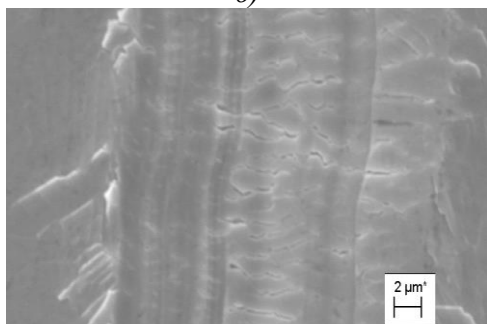
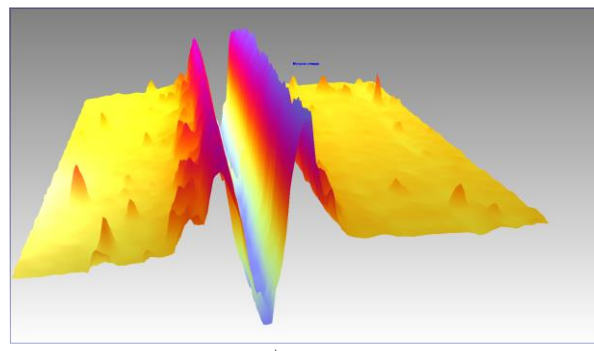
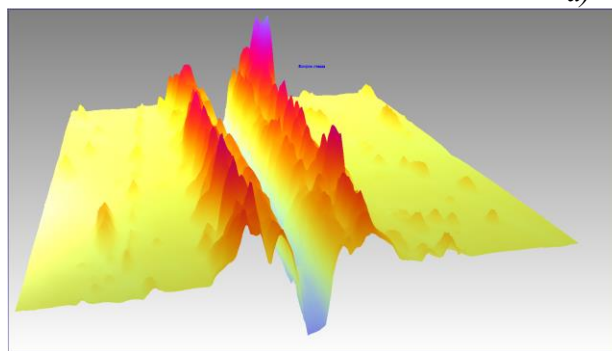
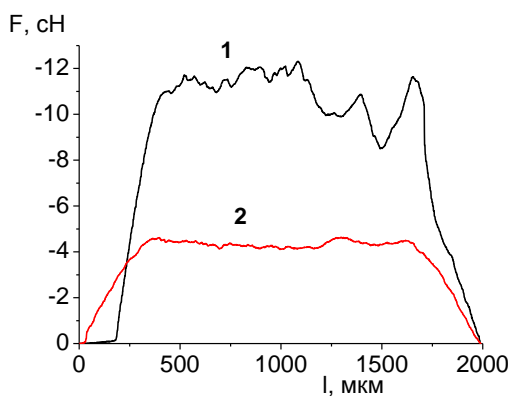


Рис.7. Залежність сили тертя від шляху взаємодії індентора з поверхнею титану (а); та топографія сліду від індентора: б, г – титан у вихідному стані; в, д – після наводнювання.

Характер зміни сили тертя при скретч-випробуваннях до і після наводнювання суттєво відрізняється (рис.6). У першому випадку на початковому етапі голка індентора ковзає по твердій

оксидній плівці і сила тертя близька до нуля. Після руйнування плівки і деформування підповерхневих шарів металу сила тертя різко зростає, діапазон її осциляцій досягає  $\pm 30\%$  (рис. 6,а). Профіль трека неоднорідний, містить розриви і нарости внаслідок мікросхоплень з індентором (рис. 6,б). Мікроструктура сліду від індентора містить сітку тріщин, розташованих перпендикулярно до напрямку його руху, які поширюються поза зону контакту на третину її ширини. Виникнення тріщин корелює зі зниженням роботи відновлення об'єму після деформації. Концентрація тріщин досягає 10...15 на кожні 10  $\mu\text{m}$  трека (рис. 6,г).

Наводнювання титану знижує силу опору руйнуванню утричі, діапазон її коливань зменшується до 4%. Винесення матеріалу з зони контактування проходить без затрат великої кількості енергії на опір схоплюванню, матеріал «вигорнутий» з зони контактування. Як і у вихідному стані, після наводнювання на всій площі сліду від індентора спостерігаються поперечні тріщини. Їх ширина у наводненого металу значно більша, а площа становить 8-12% всієї площі треку (рис. 6, в, г).

При переміщенні індентора у кристалічній ґратці титану виникають напруження стиску попереду і під зоною контакту та розтягу – позаду індентора, що призводить до деформації металу і утворення тріщин. Оскільки при електролітичному наводнюванні знижується робота як пружного, так і пластичного деформування, за впливу розтягуючих напружень це призводить до розкриття тріщин на поверхні.

**Мідь.** Негативна дія водню на мідь проявляється за високої концентрації кисню в металі, з яким водень реагує з утворенням водяної пари, особливо за підвищених температур. Пара в металі не може ні дифундувати, ні дисоціювати, тому створює дуже високі тиски, легко руйнуючи мідь. За малих концентрацій кисню в міді негативний вплив водню на її властивості неістотний. Після електролітичного наводнювання дещо знижується мікротвердість міді (рис.8), що пов'язано з відновленням воднем поверхневої оксидної плівки.

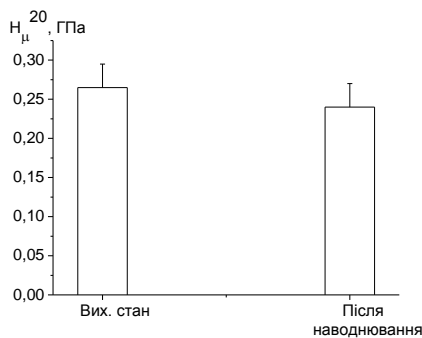


Рис. 8. Мікротвердість міді після електролітичного наводнювання.

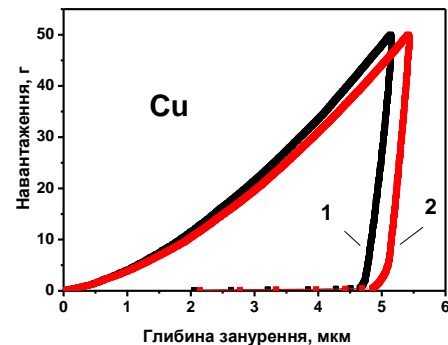


Рис. 9. Діаграми навантаження міді у вихідному стані (1) та після наводнювання (2).

За допомогою методу динамічного індентування показано, (рис. 9) що робота пластичної та пружної деформації міді після наводнювання практично не змінюється, дещо знижується мікротвердість (табл. 3).

Таблиця 3. Характеристики міді визначені за динамічного індентування

Мідь	h	h <sub>f</sub>	H	E	A <sub>п</sub>	A	ε	σ
	max, МКМ	, МКМ	Меср, ГПа	, ГПа	ласт, Дж	пруж, Дж		н, ГПа
Вихідний стан	5, 156	2, 048	0, 842	5, 6,4	10, 0,24	1, 2,98	0, 871	0, 203
Наводнювання	5, 434	2, 139	0, 795	5, 4,5	10, 5,41	1, 2,43	0, 882	0, 183

У результаті скретч досліджень у вихідному стані і після наводнювання різниці між параметрами міді практично не виявлено. Значення сили тертя при скануванні співпадають (рис. 10, а), профілограми сліду подібні (рис 10, б). Деяка відмінність присутня у осциляціях сили тертя, що пов'язано із відновленням оксидних плівок на поверхні та пластифікації поверхневого шару, яке не вносить коректив у значення сили тертя.

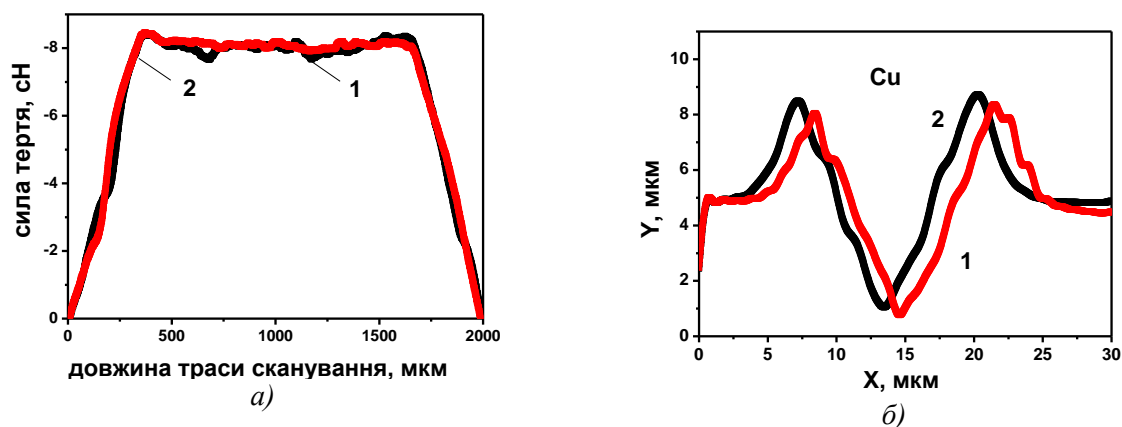


Рис. 10. Залежність сили тертя від шляху взаємодії індентора з поверхнею міді (а), 2D (б), 3D (в, г) профілограми: 1 – метал у вихідному стані; 2 – після наводнювання.

**Висновки.** Досліджували вплив електролітичного наводнювання упродовж 1 год за густини струму  $1 \text{ А/дм}^2$  на механічну поведінку мікро- і субмікрооб'ємів поверхневих шарів армко-заліза, титану та міді.

За даного режиму наводнювання армко-заліза спостерігається зростання внутрішніх напружень і зниження пластичності металу: на 10% підвищується мікротвердість, на 3,7% - модуль пружності, на 45% збільшується робота відновлення об'єму матеріалом після деформації  $A_{\text{пруж}}$ , що пов'язано з в'язко-пружним відновленням субмікрооб'ємів поверхневих шарів металу.

Після наводнювання титану внутрішні напруження у кристалічній ґратці зростають на 19%, що призводить до підвищення мікротвердості на 20% та модуля пружності на 15%. Водночас суттєво (на 40%) знижується робота відновлення об'єму після пружної деформації що призводить до зниження опору руйнуванню при скретч-випробуваннях титану у 2...3 рази порівняно з вихідним станом, тріщиноутворення і крихкого руйнування поверхневих шарів.

Помітної різниці між механічними параметрами мікро- і субмікрооб'ємів поверхневих шарів міді у вихідному стані і після наводнювання не виявлено.

1. Беркович И.И., Громаковский Д.Г. Трибология. Физические основы, механика и технические приложения.– Самара: Самар. гос. техн. ун-т., 2000.–268 с.
2. Jones J.W. The effects of gaseous environments on the wear of commercial purity titanium / Jones J.W., Wert J.J. // Wear.– 32.–1975.– P. 363-377.
3. А.А. Поляков, Д.Н. Гаркунов Водородный износ в узлах трения.– М.: Наука, 1977.– С. 71-80.
4. Sawae, Y. Tribology in gaseous hydrogen / Sawae, Y., Sugimura, J. // Journal of the Vacuum Society of Japan.- 2010.- 53 (4).- pp. 280-287.
5. M. Helmi Attia Masanobu Kubota / Fretting fatigue in hydrogen gas/ M. Helmi Attia Masanobu Kubota, Naoki Noyama, Chu Sakae, Yoshiyuki Kondo.- Tribology International, Volume 39, Issue 10, October 2006, P. 1241-1247.
6. Jacobson S. Surface modification in tribological contacts / Jacobson S., Hogmark S. // Wear.-266.-2009.-p. 370-378.
7. Sasada T. Adsorption of surrounding gas molecules on pure metal surfaces during wear processes / Sasada T., Hiratsuka K., Saito H. // Wear.- 135.- 1990.- P. 251-264.
8. Фромм Е., Гебхардт Е. Газы и углерод в металлах.– М.: Металлургия, 1980.– 711 с.
9. Duheisat S. Sliding friction wear of hydrogenated pure copper / Duheisat S., Al-Rawashdeh S., El-Amoush A.S. // Surface Engineering.- Vol. 23.-.No.6.-2007, P. 464-469.
10. Головин Ю.И. Наноиндентирование и механические свойства твердых тел в субмикробъемах, тонких приповерхностных слоях и пленках (обзор) // Физика твердого тела.-2008.-т.50.-Вып.12.-С. 2116-2142.
11. Головин Ю.И. Наноиндентирование и его возможности. М.: Машиностроение, 2009, 312 с.
12. Blau, P. J., Lab Handbook of Scratch Testing, Chapter 7, Scratch Adhesion Testing, Blue Rock Technical Publ., Oak Ridge, TN, 2002, pp. 7.1-7.15.
13. Birnbaum H.K. Mechanical properties of metal hydrides // J. Less Common Metals.– 104.–1984.–P. 31-41.
14. Похмурський В.І., Василів Х.Б. Вплив водню на тертя і зношування металів (огляд).- Фізико-хімічна механіка матеріалів.-2012 -№2.-С. 5-17.
15. Мирзаев Д.А. Термодинамический аспект выделения растворенного водорода в микропорах металлов / Мирзаев Д.А., Мирзаев А.А. // Вестник ЮрГУ.–№7.–2006.– С. 117-123.
16. Pokhmurskii V.I. Influence of electrolytic hydrogenation on tribological behavior of armco-iron and niobium as model materials with bcc lattice / Pokhmurskii V.I., Vasylyv X.B., Vynar V.A., Holovchuk M.Ya., Ratska N.B. // Proceeding of Second Ukrainian-Greek Symposium "Fracture Mechanics of Materials" Lviv, Ukraine October 4 – 8, 2011.

Стаття надійшла до редакції 27.04.2013.