

УДК 669.788

ВПЛИВ ВОДНЮ НА ФАЗОВИЙ СКЛАД ТА ФІЗИКО-МЕХАНІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ КОНСТРУКЦІЙНИХ МАТЕРІАЛІВ

В. В. ФЕДОРОВ

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

Проаналізовані результати досліджень впливу водню на процеси фазоутворення в конструкційних матеріалах. На основі вивчення самодифузії, взаємодифузії і атомного впорядкування у наводненому нікелі та сплавах систем Fe–Ni, Ni–Mo, Ni–Mo–Re виявлено, що водень пришвидшує ці процеси, збільшуючи ступінь атомного порядку і знижуючи критичні температури утворення-розпаду інтерметалічних фаз. На прикладі цих сплавів та сталі ВХ-4А показано можливості застосування отриманих результатів для поліпшення їх фізико-механічних властивостей.

Ключові слова: водень, дифузія, вакансія, сплав, атомне впорядкування, фазові перетворення, термічна обробка.

Наводнювання впливає на фізико-механічні властивості конструкційних матеріалів, викликаючи водневе окрихчення, яке проявляється у різкому погіршенні пластичних властивостей сталі і залежить від її хімічного складу, структури, концентрації водню та температури експлуатації [1–3]. Існує кілька моделей водневого окрихчення, зумовленого цими чинниками [4]. Однак, як писав академік Г. В. Карпенко [1], "...тільки при взаємодії агресивного середовища з великими об'ємами металу проявляється його вплив на міцність, витривалість і пластичність. Тому особливого значення набуває вивчення дефектності структури (межі зерен, неметалеві включення, інтерметалічні фази)". Ці дефекти є місцями найбільшої концентрації напружень внаслідок високого локального вмісту в них водню і блокують переміщення дислокацій, впливаючи на міцність матеріалу [3]. Крім того, структурний стан наводненого матеріалу визначають дифузійні процеси: що більша нестабільність існуючих у ньому фаз, то вища чутливість до дії середовища [5]. Тому, розвиваючи ці дослідження, у середині 70-их років минулого сторіччя у ФМІ НАН України почали вивчати вплив водню на температурно-часові параметри процесу утворення-розпаду інтерметалічних фаз, щоб застосувати отримані закономірності для поліпшення фізико-механічних властивостей конструкційних матеріалів.

Самодифузія, взаємодифузія та атомне впорядкування у системі метал–водень. Утворення у конструкційних матеріалах інтерметалічних фаз під час витоплення і обробки є наслідком формування ближнього атомного порядку в розміщенні атомів шляхом дифузії за вакансійним механізмом. Визначальною характеристикою такого переміщення є швидкість дифузії, на яку впливають два чинники [6]: термодинамічний – зміна активності атомів і кінетичний – зміна їх рухливості. Термодинамічний залежить від енергії зв'язку між атомами, а кінетичний пояснюють виникненням у металі місць підвищеної рухливості атомів розчинника біля атомів розчиненої речовини. Для систем метал–водень встановлено [7], що дефекти кристалічної структури зу-

мовлюють нерівномірний розподіл атомів водню в об'ємі металу. Тому проаналізуємо експериментальні та теоретичні результати про кінетику міграції вакансій у наводнених металах і дію абсорбованого водню на взаємодифузію та атомне впорядкування під час термічної обробки.

Вплив водню на самодифузію в металах досліджували на прикладі системи нікель–водень [8]. Вивчали одиничний акт переміщення моновакансії у сусідній вузол ґратки, що еквівалентно переходу найближчого до центра вакансії атома металу у вакантний вузол. Розраховували методом молекулярних орбіталей (МО ЛКАО) в межах квазіферміонного наближення, яке допускає розгляд взаємодії атомів у кластері, що містить їх кілька сотень. Для хартрі-фоківського функціоналу, який описує повну енергію багатоатомної системи, отримали вираз

$$E = u_0 + \sum_{A,B} u_{AB} - 2\eta \sqrt{\omega_0^2 + \sum_{A,B} \omega_{AB}^2} , \quad (1)$$

де u_0 і ω_0 – вклади, незалежні від міжатомних віддалей, а u_{AB} і ω_{AB} – парні потенціали взаємодії атомів; $\eta = \sqrt{\xi(1-\xi)}$; $\xi = n / 2N$, де n і N – кількість валентних електронів та атомних орбіталей у системі.

Таблиця 1. Енергетичні параметри самодифузії у наводненому нікелі [8]

Атомне співвідношення H / Ni	Енергетичні параметри, eV		
	E_V	E_D	Q
0	3,068	1,094	4,162
1 / 116	3,056	1,086	4,142
1 / 68	3,056	1,081	4,137
1 / 38	3,042	1,078	4,120
1 / 14	2,950	1,060	4,010

Для моделювання міграції вакансії у наводненому нікелі використовували сферичні кластери, які містили від 14 до 116 атомів нікелю з центром в октапорі, де знаходиться атом водню. Враховували зміщення атомів відносно вакансії у чотирьох координаційних сферах та водневу дилатацію ґратки. Встановили (табл. 1), що енергії утворення E_V і міграції E_D вакансій за розчинення водню зменшуються, а відносне зниження теплоти активації самодифузії ($Q = E_V + E_D$) становить $\Delta Q/\text{at.}\% H = 1\%$. Така зміна E_V та E_D є наслідком послаблення міцності міжатомних зв'язків і розширення кристалічної ґратки, які супроводжують абсорбцію атомів водню металом.

Отримані результати перевіряли, керуючись тим, що концентрація дефектів структури у металі є функція температури і за охолодження для досягнення рівноважного стану необхідний певний час. Надлишкову кількість вакансій отримували, “заморожуючи” їх під час гартування. При цьому змінюються фізичні властивості металу. Вивчаючи кінетику їх релаксації, встановили енергетичні параметри самодифузії у наводненому нікелі [8]. Енергію активації утворення вакансій знаходили, досліджуючи вплив температури гартування T_g на зміну електроопору, приріст якого ΔR , зумовлений надлишковими термічними вакансіями, описує вираз

$$\Delta R = R_0 \exp(-E_B/(kT_D)) , \quad (2)$$

де k – стала Больцмана; R_0 – вихідний електроопір. За відпуску надлишковий електроопір загартованих зразків зменшується впродовж часу τ , який обернено пропорційний коефіцієнту дифузії вакансій D_V :

$$\tau = \frac{1}{D_V} = A \cdot \exp\left(\frac{E_D}{kT}\right), \quad (3)$$

де A – константа пропорційності. Логарифмуючи експериментальні залежності (2) і (3), за нахилом отриманих політерм визначали параметри E_V і E_D .

Знайдене значення енергії утворення вакансій у нікелі ($E_V = 1,71$ eV) добре узгоджується з літературними даними (1,5...1,7 eV [6]), однак менше від розрахованого (3,068 eV). Така розбіжність є наслідком неврахування міжатомної взаємодії за межами вибраного радіуса кластера ($\sqrt{3}a_0$, де a_0 – параметр ґратки), хоча основна частка у сумарній енергії релаксації атомів навколо вакансії (80%) чотирьох атомів першої координаційної сфери та вісьмох третьої. Експериментально отримане значення $E_D = 0,93$ eV сумірне з розрахунковим 1,094 eV (табл. 1) і знаходиться у межах інтервалу розкиду літературних даних (0,92...1,46 eV) [6].

Для визначення впливу водню на дифузію вакансій у нікелі досліджували кінетику релаксації електроопору загартованих зразків під час відпалу при 673 і 773 К. Встановили, що час повернення електроопору до значень, отриманих за нагріву зразків у водні, порівняно з випробами у вакуумі, скорочується у 4–6 разів за незначного зменшення E_D (на 0,006 eV). Очевидно, це зумовлено тим, що в експериментах концентрація втіленого водню, визначена за водневою проникністю, становила лише $H/Me = (5...8) \cdot 10^{-4}$, а в теоретичних розрахунках була $10^{-1}...10^{-3}$. Оскільки і у вакуумі, і у водні електроопір відновлюється до одного і того ж значення, зробили висновок [9], що в присутності розчиненого водню рівноважна кількість вакансій за тиску водню 0,1 МПа практично не змінюється, зростає лише їх рухливість.

Зменшення параметрів E_V , E_D і Q за наводнювання однозначно вказує на послаблення сил міжатомного зв'язку в системі Me–H і пояснюється тим, що втілені атоми водню віддають свої s -електрони в $s-d$ зону металу, що підтверджують результати зміни магнетних властивостей у системі Me–H [7]. А оскільки перекривання хвильових функцій d -електронних конфігурацій відповідає за ковалентний складник міжатомного зв'язку, то слід чекати його послаблення, про що свідчать результати дослідження кінетики взаємопроникання чужорідних атомів під час дифузійного зварювання металів.

Зразки заліза та нікелю з відповідно підготовленими поверхнями вводили у безпосередній механічний контакт, після чого відпалювали за високих температур у вакуумі та водні [7]. Концентраційний розподіл взаємопрони-

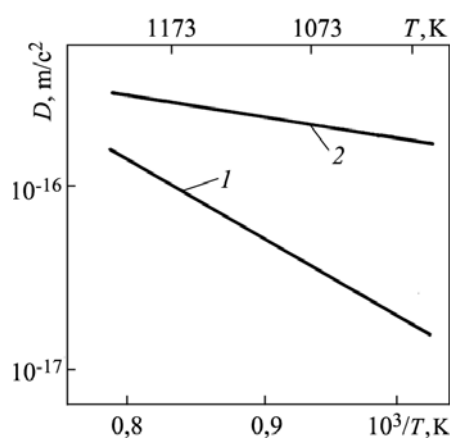


Рис. 1. Політерми коефіцієнта дифузії атомів нікелю в залізо після термообробки в вакуумі (1) та водні (2).

Fig. 1. Polytherms of the diffusion coefficient of nickel atoms into iron after heat treatment in vacuum (1) and hydrogen (2).

кання атомів заліза і нікелю як функцію віддалі від межі поділу визначали мікрорентгеноспектральним аналізом. Встановлено, що дифузійне зварювання металів під впливом водню інтенсифікується, на що вказує зростання коефіцієнта дифузії атомів нікелю в залізо за зменшення енергії активації проникання майже втричі (кут нахилу політерм на рис. 1).

Для визначення впливу водню на формування атомного порядку вивчали сплави систем Fe–Ni, Ni–Mo та Ni–Mo–Re, у яких утворюються найтипівіші впорядковані структури (табл. 2). Атомне впорядкування сплаву H18, в якому поряд з поліморфним $\alpha \leftrightarrow \gamma$ -перетворенням формується структура Fe₃Ni, досліджували за нестационарною водневою проникністю під час нагріву та охолодження зразків [7].

Різке пониження потоку водню крізь зразок-мембрану за прямого і зростання за оберненого $\gamma \rightarrow \alpha$ -перетворення узгоджується з діаграмою стану системи Fe–Ni і пояснюється різною розчинністю водню в ГЦК- та ОЦК-гратках [10]. Однак фазовий перехід, який відповідав би температурі Курнакова T_K для структури Fe₃Ni, на цих залежностях не простежується, що спричинено відсутністю стимулювального відпалу в температурному інтервалі її утворення.

Дослідженнями електроопору зразків сплаву H18 після відпалу у вакуумі та водні при 773 К впродовж 6 h виявлено [7], що критична температура $\gamma \rightarrow \alpha$ -перетворення у водні порівняно з вакуумом знижується. Це свідчить про стабілізацію аустеніту в наводненому сплаві. Крім того, на залежностях $R(T)$ знайдено максимум, який відповідає утворенню при 780...900 К впорядкованої структури Fe₃Ni. Його зростання після термообробки у водні вказує на пришвидшення атомного впорядкування у системі Me–H.

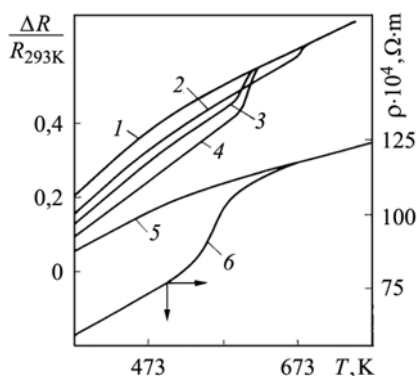


Рис. 2. Температурні залежності електроопору монокристалічних зразків сплаву H36 у вакуумі (1, 5), водні (2–4) та після нейтронного опромінення (6).

Fig. 2. Temperature dependences of electrical resistance of monocrystal specimens of the H36 alloy in vacuum (1, 5), hydrogen (2–4) and after irradiation by neutrons (6).

Вплив наводнювання на кінетику формування структури FeNi вивчали, порівнюючи температурні залежності електроопору після термообробки у вакуумі та водні (0,1 МПа). Встановлено (рис. 2), що відпал монокристалічних зразків сплаву H36 у вакуумі при 573 К впродовж 30 h не змінює монотонного характеру залежності $R(T)$ (крива 1), хоча для появи ознак атомного впорядкування у водні (різкий спад електроопору) достатньо 30 min витримки за тієї ж температури (крива 2). Зі збільшенням часу ізотермічного відпалу до 1 h (крива 3) температура фазового переходу зміщується від 683 до 573 К. При цьому зростає ступінь дальнього атомного порядку, про що свідчить подальше зниження електроопору (крива 4) [9]. Спостережувані відмінності у температурних залежностях електроопору

після водневої обробки і нейтронного опромінення (криві 5, 6) зумовлені, на наш погляд, неадекватним впливом цих чинників на атомне впорядкування сплаву H36: під опроміненням збільшується кількість дефектів кристалічної структури, а в присутності розчиненого водню зростає їх рухливість.

Слід зауважити, що у впорядкованих феромагнетних сплавах існує тісний зв'язок між енергією атомного впорядкування, спонтанною намагненістю і температурою Кюрі T_C [11]. Причому спонтанна намагненість зменшує коефіцієнти само- і взаємодифузії компонентів у сплавах, а взаємозв'язок між T_C і ступенем дальнього атомного порядку η якісно описує співвідношення

$$T_C = 2(3R + \alpha \cdot \eta^2) / k, \quad (4)$$

де $\alpha = 2J_{AB} - J_{AA} - J_{BB}$, $R = a^2J_{AA} + b^2J_{BB} + 2abJ_{AB}$ – параметри, що характеризують обмінну взаємодію у сплаві AB , a і b – атомні концентрації компонентів. Знаючи зміну температури T_C під час впорядкування, можна оцінити зміну параметра η . Встановлено [7], що T_C після водневої обробки на впорядкування зростає на 18...20 К. Враховуючи, що параметри обмінної взаємодії $J_{Fe-Fe} = -9$ MeV, $J_{Ni-Ni} = 52$ MeV, $J_{Fe-Ni} = 39$ MeV, на основі виразу (4) розрахували, що за концентрації розчиненого водню $H/Me = (5...8) \cdot 10^{-4}$ значення η у сплаві Н36 зростає майже на 25%.

Найінформативнішими щодо розкриття фізичного механізму взаємодії у системі впорядкований сплав–водень є дослідження системи Ni–Mo, у якій встановлення атомного порядку супроводжується зміною типу кристалічної ґратки (неоструктурне перетворення) [12]. Знайдені закономірності проілюстровано на прикладі сплаву НМ20 (див. табл. 2), в якому за охолодження формуються впорядковані структури – метастабільна Ni_3Mo (1183 К) та рівноважна Ni_4Mo (1143 К). Однак навіть після довготривалого відпалу ($T=1143$ К, 100 h) у сплавах цієї системи співіснують ці фази і неупорядкований твердий розчин, що дало можливість дослідити закономірності формування і ближнього (інтерметаліди), і дальнього (впорядковані надструктури) атомних порядків.

Таблиця 2. Структура, фазовий та хімічний склад досліджених сплавів

Сплави	Тип кристалічної ґратки твердого розчину		Склад, mass.%		
	невпорядкованого	впорядкованого	основа	легувальні елементи	домішки
Н18	ГЦК	LI_2, Fe_3Ni	Fe	18Ni; 0,62Mn	0,04
Н36	ГЦК	$LI_0, FeNi$	Fe	36Ni; 0,56Mn	0,03
НМ20	ГЦК	DI_a, Ni_4Mo	Ni	20,9Mo	0,05
	ГЦК	DO_{22}, Ni_3Mo			
НМР 15-10	ГЦК	DO_{22}, Ni_3Mo	Ni	15,6Mo; 9,8Re	0,16
	ГЦК	DI_a, Ni_4Mo			

Необхідно зауважити, що через накладання основних та надструктурних максимумів на дифрактограмах сплаву НМ20 важко чітко визначити положення та інтенсивність окремих структурних відбить. Щоб їх виділити, вивчали розподіл інтенсивності рентгенівського випромінювання за кутом θ в області відбить (111) і (200) ГЦК-твердого розчину. Застосовуючи до обробки дифрактограм комп'ютерні технології, розділили експериментальні залежності, які є суперпозицією кількох максимумів, на окремі складники, що уможливило визначення зміни ступеня атомного порядку фази Ni_4Mo за наводнювання. Встановлено (рис. 3), що значення η фази Ni_4Mo збільшується від 0,36 після відпалу у вакуумі при 1073 К впродовж 20 h до 0,64 після аналогічної обробки у водні [12].

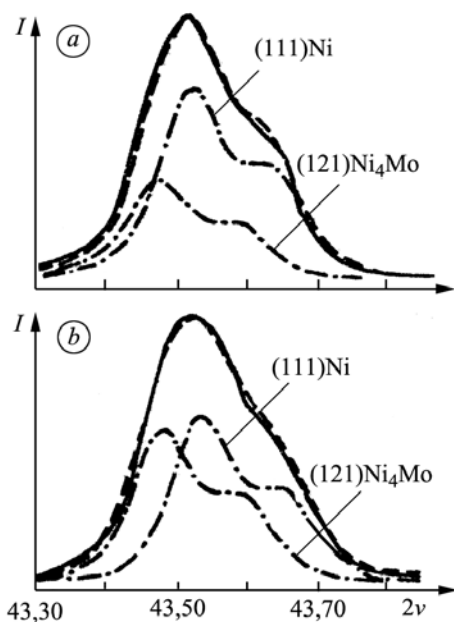


Рис. 3. Профільний аналіз інтенсивності $\text{CuK}\alpha$ -випромінювання, відбитого від площини (III) ГЦК-твердого розчину НМ20 у вакуумі (а) та водні (б); 1073 К, 20 h.

Fig. 3. Profile analysis of intensity of $\text{CuK}\alpha$ -irradiation, reflected from the plane (III) of the НМ20 fcc-solid solution in vacuum (a) and hydrogen (b); 1073 K, 20 h.

широке використання молібденових сплавів у техніці, є підвищена крихкість і низька якість зварних з'єднань. Щоб позбутись цих недоліків, застосовують легування, причому оптимальний ефект отримано для ренію, який одночасно поліпшує зварюваність, міцність, пластичність і тривкість до дії корозивного середовища (ренієвий ефект) [13]. У таких потрібних системах існують широкі області гомогенності твердих розчинів і утворюються фази того ж типу, що і в бінарних сплавах Ni–Mo (див. табл. 2).

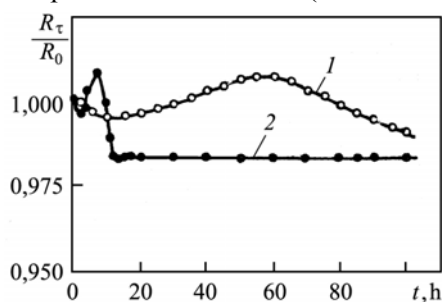


Рис. 4. Кінетика зміни електроопору сплаву НМР 15-10 при 973 К у вакуумі (1) і водні (2).

Fig. 4. Kinetics of electrical resistance change of the НМР 15-10 alloy at 973 K in vacuum (1) and hydrogen (2).

При цьому ступінь тетрагональності кристалічної ґратки (співвідношення c/a) не змінюється. Аналізуючи дані рентгеноструктурного аналізу та враховуючи, що мінімальне концентраційне розвпорядкування сплаву НМ20 відповідає встановленню дальнього порядку за типом Ni_4Mo , можна зробити висновок про те, що ріст загального ступеня порядку η під час взаємодії з воднем відповідає, в основному, збільшенню об'ємної частки цієї фази у сплаві. Відпал у водні понижуює температуру Курнакова T_K .

Вивчаючи взаємодію водню з подвійними сплавами, створили необхідну методичку дослідження процесів фазоутворення у складнолегованих конструкційних матеріалах, вміст компонентів у яких відрізняється від стехіометричного для будь-якої впорядкованої структури. Тут формується лише ближній атомний порядок (інтерметаліди), особливості зміни якого під впливом водню розглянемо на прикладі потрібного сплаву НМР 15-10 (див. табл. 2).

Основною причиною, яка обмежує широке використання молібденових сплавів у техніці, є підвищена крихкість і низька якість зварних з'єднань. Щоб позбутись цих недоліків, застосовують легування, причому оптимальний ефект отримано для ренію, який одночасно поліпшує зварюваність, міцність, пластичність і тривкість до дії корозивного середовища (ренієвий ефект) [13]. У таких потрібних системах існують широкі області гомогенності твердих розчинів і утворюються фази того ж типу, що і в бінарних сплавах Ni–Mo (див. табл. 2).

Досліджуючи кінетику фазоутворення у сплаві НМР 15-10 методом електропровідності під час відпалу у вакуумі і водні, виявили немонотонний характер зміни залежностей $\Delta R(t)$ (рис. 4), який пояснюють так. Зниження електроопору на першій стадії відпалу у вакуумі (крива 1) є наслідком анігіляції структурних дефектів, які існують у сплаві у вихідному стані. Після 10 h відпалу процес вступає в другу стадію – утворюється гетерогенна дрібнодисперсна суміш надструктурних областей у неупорядкованій матриці.

Зі збільшенням кількості міжфазових меж і появою напружень, зумовлених відмінністю параметрів ґраток виділень і матриці під час когерентного їх спряження, електрони провідності додатково розсіюються, збільшуючи електроопір сплаву. З іншого боку, зі зростанням розмірів впорядкованих областей і ступеня атомного порядку в них електроопір сплаву зменшується. Конкуруюча дія цих чинників і призводить до появи максимуму на кінетичній залежності електроопору після 56 h відпалу у вакуумі. Відпал у водні за тієї ж температури (крива 2) у чотири рази пришвидшує атомне впорядкування. З її підвищенням до 1173 К ефект водневого впливу посилюється.

Фазовий склад зразків сплаву НМР 15-10 визначали за розподілом інтенсивності рентгенівських променів, відбитих від площин (111) і (200) ГЦК-твердого розчину [12]. Вибраний час відпалу зразків для фазового аналізу (20 h при 973 К) відповідає, згідно з кінетичними залежностями зміни електроопору (див. рис. 4), початку атомного впорядкування у вакуумі. Як бачимо (рис. 5), цій стадії притаманні лише концентраційні неоднорідності, оскільки апроксимаційні залежності на окремі максимуми не розділяються, а їх форма майже адекватна розрахунковій (штрихова лінія на рис. 5а). Ріст другої фази у наводненому сплаві підтверджують розділення відбиття (111) ГЦК-твердого розчину на окремі максимуми (рис. 5b). З підвищенням температури відпалу до 1173 К у сплаві одночасно співіснують неупорядкований γ -твердий розчин і фази NiMo, Ni₃Mo, Ni₄Mo. Водень, не змінюючи структурного типу фаз, збільшує їх об'ємний вміст у сплаві, понижуючи критичну температуру фазоутворення T_K на 150...200 К.

За отриманими закономірностями впливу водню на фазово-структурний стан досліджених матеріалів розроблено новий напрямок термічної обробки конструкційних матеріалів, який полягає у застосуванні водню як технологічного середовища для оптимізації їх міцнісних властивостей. Роботи виконували у таких напрямках.

1. Жароміцні нікелеві сплави. Найпоширеніші фазові перетворення у складнолегованих сплавах – це утворення-розпад інтерметалічних фаз [6]. Тому проаналізуємо вплив водню на дифузійні процеси в жароміцних нікелевих сплавах з інтерметалічним зміцненням, оскільки об'ємна частка γ' -фази та її розподіл у металевій матриці визначають фізико-механічні властивості цих матеріалів. Для ілюстрації результатів використаємо сплав ВХ-4А (Ni-осн.; 0,16% Fe; 34,2 Cr; 2,79 Mo; 0,84 Nb; 0,8 Al; 0,78 Ti; 0,2 – домішки).

Встановлено [7], що, змінюючи час відпалу у водні, можна і зменшити, і збільшити границю міцності жароміцних сплавів. Тому для оптимізації умов

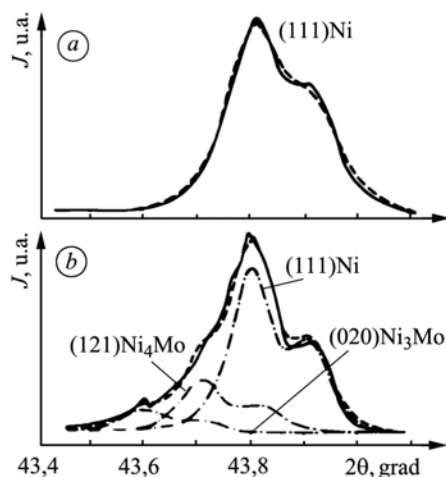


Рис. 5. Профільний аналіз інтенсивності CuK_α -випромінювання, відбитого від площини (111) ГЦК-твердого розчину НМР 15-10 у вакуумі (а) та водні (б); 973 К, 20 h.

Fig. 5. Profile analysis of the intensity of CuK_α -irradiation, reflected from the plane (111) of the НМР fcc-solid solution 15-10 in vacuum (a) and hydrogen (b); 973 K, 20 h.

їх термічної обробки у водні слід визначити температурний інтервал інтенсивного утворення γ' -фази; час відпалу у водні, необхідний для отримання її оптимальної об'ємної частки і рівномірного розподілу у зразках; час дегазації для запобігання водневого окрихченню після термообробки у водні і швидкість охолодження.

На основі розробленої схеми на першому етапі за електроопором визначили температурний інтервал утворення інтерметалідів (923...1123 К). Далі рентгеноструктурним аналізом ідентифікували γ' -фазу, яка формується в сплаві ВХ-4А і є інтерметалідами NiAl та Ni₃Cr. Вибравши температуру 1073 К, визначали час термообробки, необхідний для утворення максимальної кількості цих фаз. Час дегазації зразків знаходили за коефіцієнтом дифузії водню, отриманим методом проникання, використовуючи залежність [10]: $\tau = \delta^2 / 6D$, де δ – товщина зразків; D – коефіцієнт дифузії водню, а τ – час, потрібний для рівноважного насичення і, відповідно, дегазації. Отриманий так сумарний час термообробки 20 h – це 16 h фазоутворення + 4 h дегазації зразків після наводнювання.

Таблиця 3. Механічні властивості сплаву ВХ-4А

Режим обробки			Механічні властивості		
T, К	середовище	час відпалу, h	σ_B , МПа	$\sigma_{0,2}$, МПа	δ , %
293	Вакуум	–	951	588	20
	Водень	20	1187	864	13
1073	Вакуум	–	490	380	15,2
	Вакуум	20	441	370	20,0
	Водень	20	639	576	14,8

Встановлено (табл. 3), що після водневої обробки міцність сплаву ВХ-4А збільшується, а пластичність зменшується. Необхідно вказати, що вихідна термообробка сплаву полягає у витримці після вальцювання 3 h при 1473 К, потім гартування на повітрі і старіння впродовж 20 h при 1123 К (табл. 4). Додатковий відпал у водні при 1073 К збільшує на 30% границю міцності за тієї ж температури за незначного погіршення пластичності. Крім того, розглянута можливість заміни у вихідній термообробці жароміцних нікелевих сплавів старіння на повітрі старінням у водні. Тут час досягнення необхідних міцнісних характеристик скорочується у чотири рази (табл. 4).

Таблиця 4. Вплив умов термічної обробки на механічні властивості сплаву ВХ-4А

Витримка при 1473 К, 3 h	Старіння на повітрі при 1123 К, 20 h	$\sigma_B = 490$ МПа, $\delta = 15,2\%$
Гартування на повітрі	Старіння у водні при 1123 К, 5 h	$\sigma_B = 495$ МПа, $\delta = 14,0\%$

Для нікелевих сплавів, у яких γ' -фаза у вихідному стані відсутня, позитивний ефект від застосування водню досягають формуванням мікрообластей ближнього атомного порядку, наприклад, типу Ni₃Mo, Ni₄Mo і NiMo у сплаві НМР 15-10 (рис. 6). Так можна понизити вміст дефіцитних легувальних домішок під час створення нових конструкційних матеріалів, а необхідних міцнісних властивостей досягти термообробкою у водні.

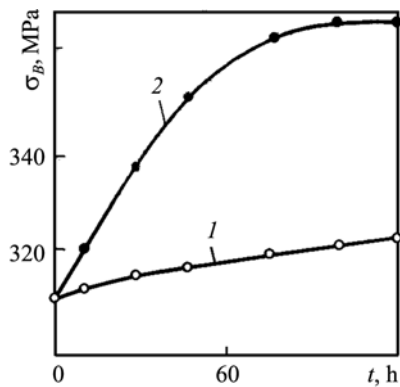


Рис. 6. Fig. 6.

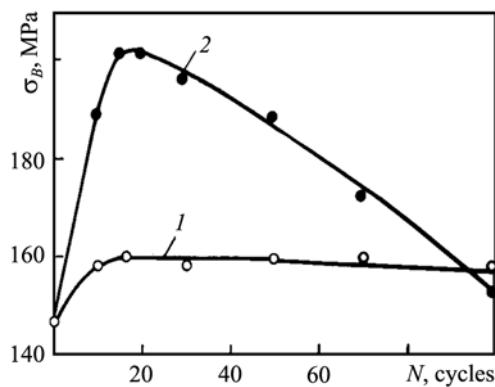


Рис. 7. Fig. 7.

Рис. 6. Вплив атомного впорядкування на границю міцності сплаву НМР 15-10 після обробки у вакуумі (1) та водні (2). $T = 1273$ К.

Fig. 6. The influence of atomic ordering on the ultimate strength of the HMP 15-10 alloy in vacuum (1) and hydrogen (2) at 1273 K.

Рис. 7. Зміна границі міцності сплаву Н18 після термоцикування в аргоні (1) та водні (2). $T = 873$ К.

Fig. 7. Change of the ultimate strength H18 alloy after thermal cycling in argon (1) and hydrogen (2). $T = 873$ К.

2. Сплави, в яких в одному температурному інтервалі співіснують фазові перетворення різного типу. Встановлено [3, 14], що під час перетворення аустеніту в мартенсит у сплавах системи залізо-нікель (до 30 at.% Ni) формуються складні структурні стани, що надають їм особливі фізико-механічні властивості, зокрема, одночасно високі міцність і пластичність. Однак поліморфне перетворення може значно ускладнитися через додатковий вплив атомного впорядкування. Досліджували сплав Н18, границі міцності й текучості якого у цій області концентрацій нікелю максимальні. Встановлено [7], що під час наводнювання сплаву стабілізується структура аустеніту і пришвидшується атомне впорядкування (структура Fe_3Ni), внаслідок чого за водневої обробки можливий конкуруючий вплив цих чинників на міцність.

Для перевірки цього припущення вивчали короткотривалу міцність зразків сплаву Н18 після термічної обробки (термоцикування) в інертному середовищі (аргон) і водні тиском 0,1 МПа. Встановлено (рис. 7), що залежно від кількості термоциклів у зміні границі міцності зафіксовано дві стадії. На першій (до 20 термоциклів) вона зростає, причому у водні ефект посилюється до 6 разів. Очевидно, це зумовлено тим, що поряд з фазовим наклепом на міцність сплаву суттєво впливає утворення мікрообластей ближнього атомного порядку за типом Fe_3Ni , на межах яких додатково блокуються дислокації.

На другій стадії (>20 cycles) границя міцності в аргоні практично не змінюється, що узгоджується з літературними даними [13]. У водні внаслідок росту впорядкованої фази та її подальшого розсмоктування високотемпературна міцність зменшується і за значної кількості термоциклів границя міцності сплаву стає меншою за вихідну, а пластичність зростає до 30% (табл. 5). Очевидно, це зумовлено аномальним пластифікуванням наводненого металу за $\alpha \leftrightarrow \gamma$ -перетворень [15]. Таким чином, змінюючи умови водневої обробки сплавів, у яких співіснують атомне впорядкування і поліморфне $\alpha \leftrightarrow \gamma$ -перетворення, можна керувати їх міцнісними властивостями в широкому інтервалі значень σ_B та δ .

Таблиця 5. Механічні властивості сплаву Н18

Режим досліджень			Механічні властивості		
T, К	середовище	кількість циклів 473↔973 К	σ_B , МПа	$\sigma_{0,2}$, МПа	δ , %
293	Аргон	–	890	750	4,8
	Аргон	15	880	705	6,3
	Водень	15	980	695	5,6
873	Аргон	–	145	85	23,3
	Аргон	15	160	130	22,3
	Водень	15	200	175	24,3
	Водень	100	150	85	28,4

РЕЗЮМЕ. Проанализированы результаты исследования влияния водорода на фазообразование в конструкционных материалах. Установлено, что водород ускоряет самодиффузию, взаимодиффузию и атомное упорядочение в наводороженном Ni и сплавах систем Fe–Ni, Ni–Mo, Ni–Mo–Re, увеличивая степень атомного порядка и уменьшая критические температуры образования-распада интерметаллических фаз. На примере изученных сплавов и стали ВХ-4А показаны возможности применения полученных результатов для улучшения их физико-механических свойств.

SUMMARY. The results of investigation of the influence of hydrogen on processes of the phase formation in structural materials have been analyzed. On the basis of study of self-diffusion, mutual diffusion and atomic ordering in hydrogenated Ni and Fe–Ni, Ni–Mo, Ni–Mo–Re alloys, it has been shown that hydrogen accelerates these processes, increasing the level of atomic ordering and decreases critical temperatures of intermetallic phases formation and decomposition. The applicability of the obtained results for the improvement of physicomechanical properties has been shown by examples of these alloys and ВХ-4А steel.

1. Карпенко Г. В. Вплив водню на механічні властивості сталі. – К.: Вид-во АН УРСР, 1960. – 71 с.
2. Карпенко Г. В., Крипякевич Р. И. Влияние водорода на свойства стали. – М.: Металлургиздат, 1962. – 196 с.
3. Карпенко Г. В. Работоспособность конструкционных материалов в агрессивных средах: Избр. тр. – К.: Наук. думка, 1985. – Т. 2. – 239 с.
4. Швед М. М. Изменение эксплуатационных свойств железа и стали под влиянием водорода. – К.: Наук. думка, 1985. – 120 с.
5. Карпенко Г. В. Про фізико-хімічну механіку матеріалів. – К.: Наук. думка, 1973. – 173 с.
6. Герцикен С. Д., Дехтяр И. Я. Диффузия в металлах и сплавах в твердой фазе. – М.: Физматгиз, 1960. – 564 с.
7. Похмурський В. І., Федоров В. В. Вплив водню на дифузійні процеси в металах. – Львів: ФМІ НАНУ, 1998. – 208 с.
8. Механизм влияния водорода на самодиффузию никеля / Ю. И. Арчаков, А. М. Добротворский, В. И. Похмурский, В. В. Федоров // Физ.-хим. механика материалов. – 1995. – № 4. – С. 68–75.
9. Похмурский В. И., Федоров В. В. Некоторые особенности влияния водорода на магнитные и структурные превращения в переходных металлах и сплавах на их основе // Там же. – 1981. – № 1. – С. 3–11.
10. Гельд П. В., Рябов Р. А. Водород в металлах и сплавах. – М.: Металлургия, 1974. – 274 с.
11. Смирнов А. А. Теория сплавов внедрения. – М.: Наука, 1979. – 365 с.
12. Федоров В. В., Антонец П. Н., Никифоров Ю. Д. Влияние водорода на процессы атомного упорядочения в сплавах на основе переходных металлов. – Львов, 1988. – 53 с. – (Препр. / АН УССР. Физ.- мех. ин-т; № 146).
13. Исследование коррозионного поведения сплавов Ni–Re, легированных Mo, W, Nb / Ю. Н. Петров, Паршутин, Л. Н. Андреева и др. // Исследование и применение тугоплавких металлов. – М.: Наука, 1983. – С. 139–143.
14. Горбач В. Г. Явление фазового наклепа при $\alpha \leftrightarrow \gamma$ -превращениях // Металлофизика. – 1970. – Вып. 27. – С. 5–39.
15. Шаповалов В. И. Влияние водорода на структуру и свойства железоуглеродистых сплавов. – М.: Металлургия, 1982. – 230 с.

Одержано 22.01.2010