

**Василь ВИНАР, Христина ВАСИЛІВ, Роман МАРДАРЕВИЧ,
Андрій ПОХМУРСЬКИЙ, Тарас ВОРОНЯК, Ігор СТАСИШИН**

**ТРАНСФОРМАЦІЯ У ПОВЕРХНЕВИХ ШАРАХ МАТЕРІАЛІВ
З ФЕРИТНОЮ ТА ПЕРЛІТНОЮ СТРУКТУРОЮ ПІСЛЯ
ЕЛЕКТРОЛІТИЧНОГО НАВОДНЮВАННЯ**

*Фізико-механічний інститут ім. Г.В. Карпенка НАН України
вул. Наукова, 5, м. Львів, 79060. E-mail: vynar@ipm.lviv.ua*

**Vasyl' VYNAR, Chrystyna VASYLIV, Roman MARDAREVYCH,
Andriy POKHMURSKYJ, Taras VORONYAK, Igor STASYSHYN**

**TRANSFORMATION IN THE SURFACE LAYERS OF MATERIALS
WITH FERRITE AND PEARLITE STRUCTURE AFTER ELECTROLYTIC
HYDROGENATION**

*Karpenko Physico-Mechanical Institute of the NAS of Ukraine
5, Naukova Str., Lviv, 79060, Ukraine. E-mail: vynar@ipm.lviv.ua*

ABSTRACT

The effect hydrogen desorption on transformation in the surface layers of ferrite and pearlite has been investigated. It is established that the concentration of mobile hydrogen diffusion in ferrite is less in comparison with pearlite structure, which is associated with increased defective structure of the latter. The concentration of hydrogen remaining in the ferrite is greater due to the formation of blisters, which accumulates molecular hydrogen. During the desorption of hydrogen microhardness surface of ferrite and pearlite changes irregularly due to different crystallographic orientation of grains in the ferrite and cementite plates differently oriented in pearlite, and therefore the speed of diffusion. The method of interferometer studied the dynamics of surface microprofile ferritic and pearlite structures, which runs for a long period (~ 2 weeks) and is associated with hydrogen diffusion and redistribution of stresses in the surface layers.

KEY WORDS: *hydrogen, ferrite, pearlite, desorption, sorption, microhardness, interferometry.*

ВСТУП

Воднева тематика викликає інтерес і в науковому плані, і в виробничому, незважаючи на досягнення і постійну пильну увагу дослідників до даної теми [1–11]. Дослідження взаємодії водню з металами дозволяють вирішувати фундаментальні проблеми фізики твердого тіла, фізичної хімії та матеріалознавства, а також мають прикладне значення, так як важливі для багатьох областей техніки. Це, перш за все, конструкційні матеріали, які схильні до наводнювання у різних технологічних процесах: при металургійному виробництві, нанесенні гальванічних покриттів, зварюванні, під впливом технологічних середовищ тощо.

Взаємодія водню з металами починається з адсорбції, після чого водень дифундує вглиб металу. Це призводить до змін у поверхневих шарах, зменшує пластичність і підвищує схильність до крихкого розтріскування [1, 4, 5]. При цьому фазовий стан, структура, розміри, морфологія вторинних фаз, дефектної субструктури і стану твердого розчину матеріалу визначають характер його впливу. Більшість з цих факторів взаємопов'язані, що ускладнює розуміння і прогнозування процесу в цілому.

Під час сорбції та десорбції водню в поверхневих шарах матеріалів змінюються їх властивості (мікротвердість, зносотривкість, втомна міцність, пластичність тощо) [1-8]. Однак у багатьох роботах часто не регламентується час після проведення процесу наводнювання та випробовування властивостей матеріалів, від якого суттєво залежить кількість наявного дифузійно рухливого та залишкового водню [9]. Також великий інтерес представляють зміни, які відбуваються за десорбції водню з поверхні металів і час, упродовж якого вони відбуваються.

Мета даної роботи – дослідити вплив десорбції водню на зміну мікротвердості та мікрорельєфу поверхневих шарів металу з феритною та перлітною структурами.

МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ

Для досліджень виготовляли пластиноподібні зразки ($50 \times 20 \times 2$ мм) з армко-заліза (феритна структура) та сталі У8 (перлітна структура), поверхню яких шліфували і полірували до шорсткості $R_z=2,5$ мкм, після чого відпалювали у вакуумі за температури $A_{C3}+30^\circ\text{C}$. Зразки електролітично наводнювали за кімнатної температури в 1N розчині H_2SO_4 з домішкою 10 мг/л триоксиду миш'яку для інгібування реакції молізації водню на поверхні. Тривалість катодної поляризації 1 год, густина струму $0,5 \dots 2,0$ А/дм², анодом слугувала платинова сітка.

Концентрацію дифузійно-рухливого водню визначали методом вакуумної екстракції [8], а вміст залишкового водню досліджували за допомогою аналізатора фірми BRUKER Galileo G8.

Металографічні дослідження проводили на оптичному мікроскопі "Neophot-2", сканівному електронному мікроскопі EVO 40XVP з системою мікрорентгеноспектрального аналізу на енергодисперсійному рентгенівському спектрометрі INCA ENERGY 350 та системи аналізу картин дифракції відбитих електронів Oxford Instruments на базі електронного мікроскопу Carl Zeiss для текстурного та фазового аналізу металів і сплавів.

Для контролю рельєфу поверхні зразків використано метод двокрокової фазозсувної інтерферометрії (ДФЗІ), який дає змогу відтворювати рельєф поверхонь з шорсткістю не нижче 12 класу (параметри $R_a \leq 0,04$ мкм, $R_z \leq 0,1$ мкм згідно з ГОСТ 2789-73 та ГОСТ 2.309-73) та забезпечує похибку відтворення висоти рельєфу 5 нм [9].

Для досліджень було зібрано експериментальну установку на базі інтерферометра Тваймана-Гріна. До складу експериментальної установки, крім інтерферометра, входили: лазер (джерело когерентного випромінювання), розширювач лазерного променя, фазозсувний елемент (ФЗЕ, на основі п'єзокераміки) з блоком керування, цифрова відеокамера, тримач зразків та персональний комп'ютер. Лазерний промінь розширювався до розмірів, що перевищували розміри ділянки спостереження поверхні зразка. Інтерферограму ділянки спостереження реєстрували за допомогою відеокамери та ПК. За інтерферограмами поверхонь відтворювали рельєф поверхонь на ділянці спостереження вихідних зразків і після їх наводнювання.

Для фіксування ділянки спостереження поверхні до і після наводнювання зразок фіксували на штифті. Розміри ділянки спостереження становили $1,8 \times 2,4$ мм², а кількість точок розділення на її оцифрованій інтерферограмі 768×1024 пікселів, тобто 2,3 мкм/піксель. Таким чином, рельєф ділянки спостереження відтворювався з розділенням 2,3 мкм.

РЕЗУЛЬТАТИ ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Зі зростанням вмісту вуглецю у залізі змінюється структура металу за рахунок утворення карбідної фази, в якій водень практично нерозчинний, що знижує коефіцієнт його дифузії у 5 разів [10]. Разом з тим, суттєво зростає площа міжзеренних та міжфазних границь перлітної структури, а також збільшується густина дислокацій, яка для феритної структури складає $\sim 2 \cdot 10^{11}$ м⁻², а для перлітної $\sim 18 \cdot 10^{11}$ м⁻² [10]. Вплив цих двох конкуруючих факторів і визначає кількість сорбованого матеріалом водню. Встановлено, що після катодної поляризації армко-заліза за густини струму 1 А/дм² упродовж 1 год вміст дифузійно-активного водню 8,1 ppm, а залишкового – 4,49 ppm (рис. 1 а). Підвищена концентрація залишкового водню пов'язана із утворенням у структурі фериту макродефектів у вигляді блістерів (рис. 1 б), де водень накопичується і молізується. Це унеможливило його десорбцію з підповерхневих шарів.

За таких самих режимів наводнювання сталі із перлітною структурою поглинає дифузійно-рухливого водню більше на $\sim 20\%$ (10,1 ppm) через збільшення площі високодефектних міжфазних границь між феритними і цементитними пластинами у перліті. Абсорбція водню граткою цементиту відбувається за підвищеної енергії активації, і тому зростання концентрації водню не пропорційне співвідношенню густини дислокацій у фериті і перліті. Із цих самих причин концентрація залишкового водню у сталі з перлітною структурою практично у два рази менша (2,33 ppm) проти зафіксованої у фериті.

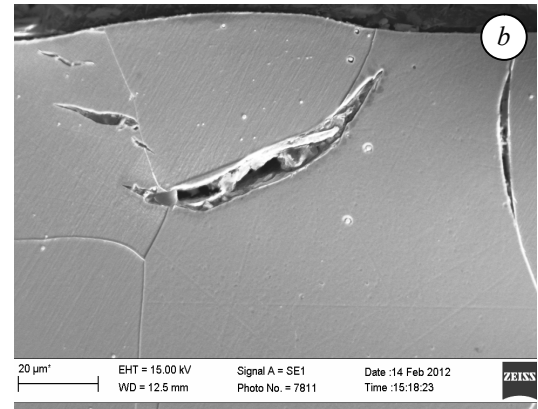
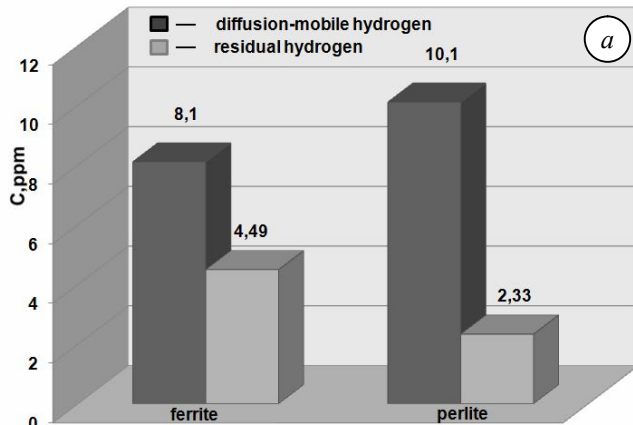


Рис. 1. Концентрація водню в армко-залізі і сталі У8 після електролітичного наводнювання за густини струму $1\text{A}/\text{дм}^2$ упродовж 1 год (а) та блістери у феритній структурі (b).

Fig. 1. The concentration of hydrogen in the Armco iron and steel U8 after hydrogenation for electrolytic current density of $1\text{A}/\text{дм}^2$ for 1 hour. (a) and blisters in the ferrite structure (b).

Рух водню у поверхневих шарах у процесі електролітичного наводнювання та під час десорбції змінює його концентрацію в мікроб'ємах металу, густину дислокацій, величину напружень і мікромеханічних властивості [6, 10]. Встановлено, що під час десорбції водню після наводнювання мікротвердість і фериту, і перліту змінюється. Так у вихідному стані мікротвердість фериту складає 910 ± 70 МПа, а через 15 хвилин після наводнювання її значення зростає до 1020 ± 180 МПа (рис. 2 а). Поступово з виходом дифузійно-рухливого водню з зерен фериту значення мікротвердості зростає, і максимальне її значення досягається після 24 год та складає $1,37 \pm 0,42$ МПа. Великий розкид пов'язаний із різною швидкістю десорбції водню з різно орієнтованих зерен фериту. Через дві доби концентрація водню у зернах армко-заліза певною мірою вирівнюється, проходить релаксація напружень внаслідок утворення і поширення мікротріщин і виходу водню з пасток, з чим і пов'язане деяке зменшення значень мікротвердості та їх розкиду.

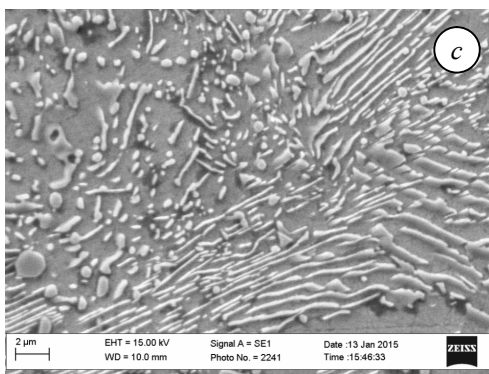
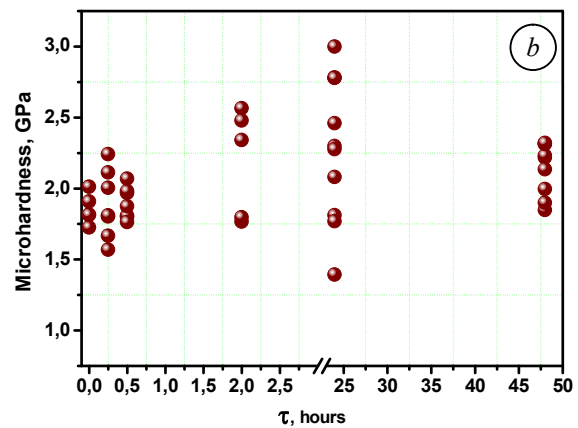
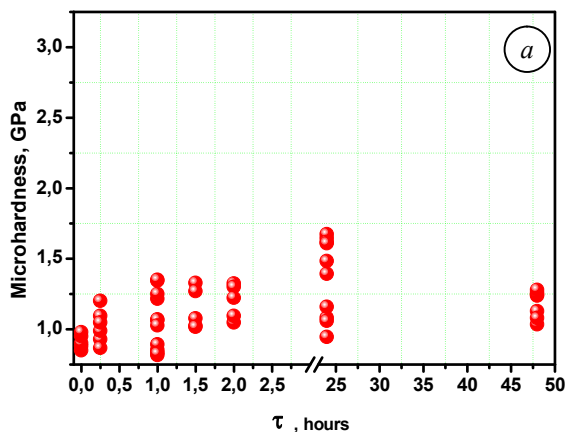


Рис. 2. Зміна мікротвердості армко-заліза (а) і сталі У8 (b) у процесі десорбції водню та структура сталі У8 (с).

Fig. 2. Change microhardness Armco iron (a), U8 steel (b) in the hydrogen desorption and structure of U8 steell (c).

Для перлітної структури спостерігається подібна тенденція зміни значень мікротвердості. Так мікротвердість перліту у вихідному стані становить 1850 ± 130 МПа, через 15 хв після наводнювання – 1890 ± 210 МПа і поступово з десорбцією водню значення мікротвердості зростає зі збільшенням розкиду значень та після 24 год становить 2270 ± 510 МПа (рис. 2 *b*). Така величина розкиду значень пов'язана з різною орієнтацією цементитних пластин (рис. 2 *c*) і відповідно різними коефіцієнтами дифузії водню при сорбції-десорбції [11], від чого залежать концентрація і розподіл його у мікроб'ємах та, відповідно, мікротвердість. Із виходом основної кількості дифузійно рухливого водню із перліту розкид значень зменшується і середнє значення становить 2100 МПа. Таким чином, фізико-механічні властивості поверхневих шарів фериту і перліту визначаються структурними властивостями і змінюються у процесі десорбції водню.

Збільшення розкиду значень вказує на неоднакову сорбційну здатність і пошкоджувальність зерен фериту в армко-залізі, про що свідчать дослідження текстури (рис. 3). Для феритної структури у вихідному стані характерне однотонне забарвлення зерен, різний колір свідчить про орієнтованість у кристалографічних напрямках усього зерна. Після наводнювання спостерігається фрагментація зерен, найактивніше вона проявляється у зернах з орієнтацією вздовж осі текстури [001], а також переорієнтація субструктури зерен, про яку свідчить зміна однотонності зерен.

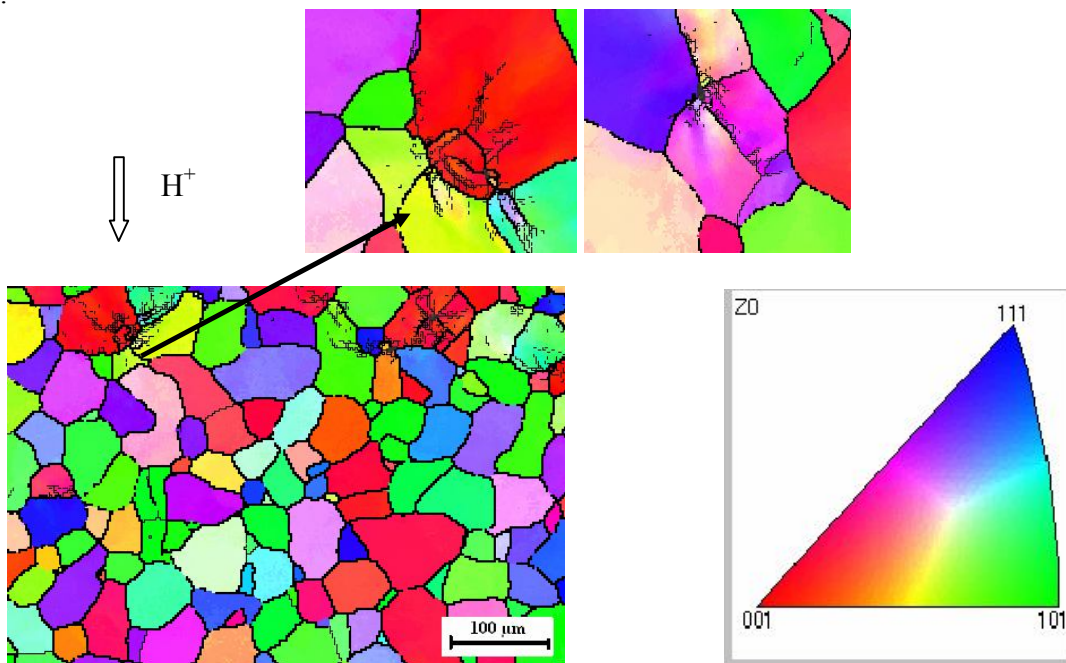


Рис. 3. Кристалографічна орієнтація зерен фериту у армко-залізі після наводнювання.

Fig. 3. Crystallographic orientation of ferrite grains in Armco iron after hydrogenation.

Зміни в поверхневих шарах під час десорбції знаходять відображення на картинах різницевих інтерферограм, отриманих у результаті інтерференції когерентного лазерного випромінювання з довжиною хвилі 450 нм на поверхні фериту та перліту (рис. 4, 5).

На поверхні армко-заліза у вихідному стані спостерігали практично паралельні інтерференційні смуги. Після електролітичного наводнювання за густини струму 1 А/дм^2 упродовж 1 год на його поверхні формуються численні блістери (рис. 4). Зміна рельєфу поверхні проявляється у появі на інтерференційній картині великої кількості кілець. Як правило, на поверхні блістера формуються 1–2 інтерференційні кільця.

Відомо, що за електролітичного наводнювання у приповерхневих шарах армко-заліза концентрація водню перевищує рівноважну, і він накопичується у дефектах структури [2]. Рекombінація іонів водню в молекулу супроводжується суттєвим збільшенням його об'єму і створенням всередині дефекту високого тиску газу. При цьому в підповерхневих шарах утворюються тріщини з формуванням блістерів. При рості тріщин і їх виході на поверхню відбувається десорбція надлишкового газу, яка супроводжується зміною конфігурації та розміру блістерів. Через 2 год після наводнювання характер інтерференційної картини змінився. У центрі бліс-

терів виникають додаткові кільця, що може бути свідченням їх росту. Через 24 год після наводнювання кількість кілець на окремих блістерах зменшилася, що пов'язано зі зменшенням їх висоти внаслідок виходу тріщин на поверхню і виведенням надлишкового газу з металу.

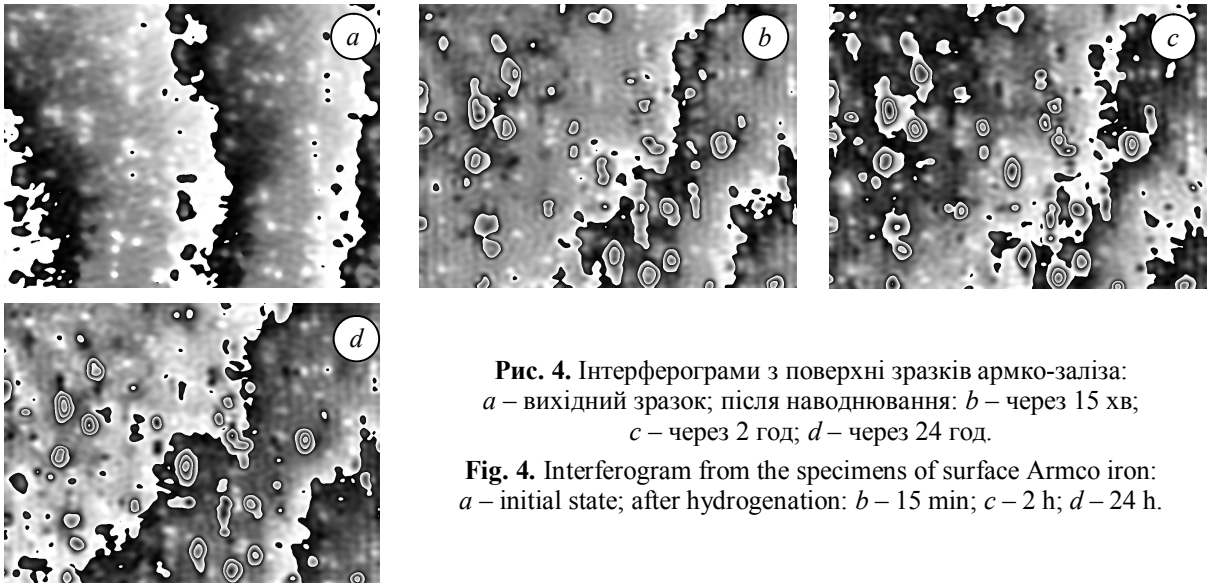


Рис. 4. Інтерферограми з поверхні зразків армко-заліза: *a* – вихідний зразок; після наводнювання: *b* – через 15 хв; *c* – через 2 год; *d* – через 24 год.

Fig. 4. Interferogram from the specimens of surface Armco iron: *a* – initial state; after hydrogenation: *b* – 15 min; *c* – 2 h; *d* – 24 h.

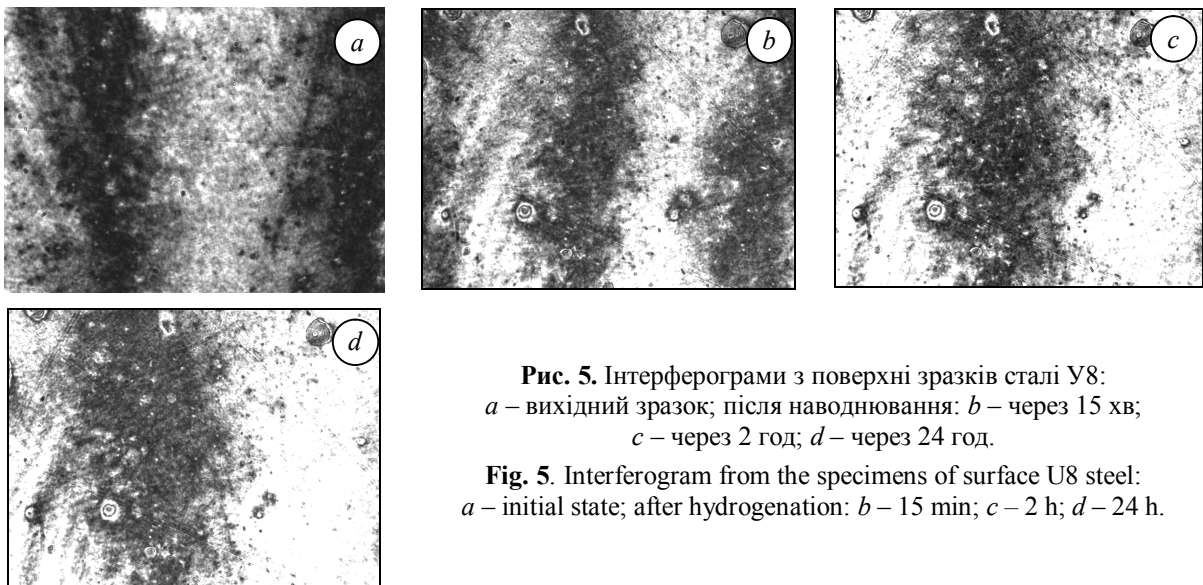


Рис. 5. Інтерферограми з поверхні зразків сталі У8: *a* – вихідний зразок; після наводнювання: *b* – через 15 хв; *c* – через 2 год; *d* – через 24 год.

Fig. 5. Interferogram from the specimens of surface U8 steel: *a* – initial state; after hydrogenation: *b* – 15 min; *c* – 2 h; *d* – 24 h.

Аналізом зразка У8 встановлено, що після наводнювання його поверхня zdeформувалася, на ній з'явилися блістери (рис. 5). По мірі виходу водню деформації зменшуються (найінтенсивніше впродовж перших 2-х годин після наводнювання) і припиняються через 2 тижні, а розміри блістерів збільшуються (згідно зі спостереженнями упродовж 2-х тижнів) (рис. 6). Висота блістерів коливалася від сотень нанометрів до мікрона і більше. Після наводнювання сталі У8 спостерігається зміна рельєфу поверхні з формуванням блістерів, з часом профіль блістерів змінюється, зокрема, збільшується їх висота.

Порівнюючи зміну профілю армко-заліза та сталі У8 у процесі десорбції видно, що максимальні зміни у поверхневих шарах матеріалу з феритною складовою відбуваються упродовж однієї доби і поступово сповільнюються. Для сталі У8 зміни профілю відбуваються протягом довшого періоду часу, оскільки присутність цементиту у структурі спричиняє наявність великої кількості бар'єрів для переміщення водню з підповерхневих шарів.

Таким чином, за допомогою аналізу картини різницевої спекл-інтерферограм, отриманих на поверхнях армко-заліза та сталі У8 виявлено, що після електролітичного наводнювання

спостерігається деформація поверхні зразків, яка проявляється у зміні мікрорельєфу та появі блістерів. Їх розміри і кількість залежать від умов наводнювання та матеріалу (рис. 6).

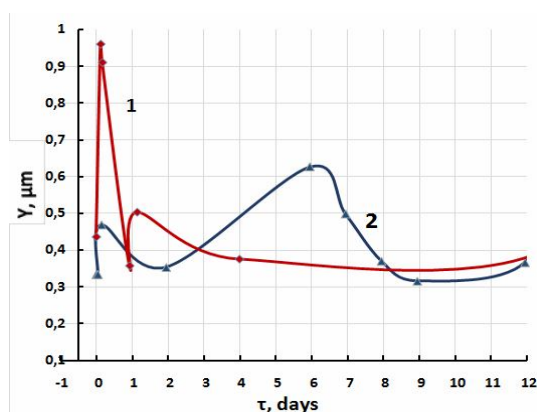


Рис. 6. Зміна рельєфу поверхні зразків армко-заліза (1) і сталі У8 (2) за десорбції водню після електролітичного наводнювання.
Fig. 6. Changing the surface relief Armco iron (1) and U8 Steel (2) after desorption of hydrogen by electrolytic hydrogenation.

Встановлено, що після наводнювання рельєф поверхонь змінюється упродовж тривалого часу. Зокрема, зміни висоти блістерів фіксуються протягом 2-х тижнів після наводнювання.

ВИСНОВКИ

1. Встановлено, що концентрація дифузійно-рухливого водню у матеріалу з феритною структурою є меншою проти перлітної, що пов'язано з більшою дефектністю останньої. Концентрація залишкового водню у феритній структурі є більшою внаслідок формування блістерів, де накопичується молекулярний водень.

2. У процесі десорбції водню мікротвердість поверхні феритної та перлітної структур змінюється нерівномірно через різну кристалографічну орієнтацією зерен у фериті та різноорієнтовані пластини цементиту у перліті, а відповідно і змінюються швидкості дифузії водню.

3. Показано, що після електролітичного наводнювання відбувається фрагментація феритних зерен і часткова їх переорієнтація.

4. Методом інтерферометрії вивчено динаміку зміни мікрорельєфу поверхні феритної і перлітної структур, яка проходить упродовж тривалого періоду (~2 тижнів) і пов'язана з дифузією водню та перерозподілом напружень у поверхневих шарах.

ЛІТЕРАТУРА

1. Шашкова Л. В. Синергетические эффекты в неравновесных системах металл-водород // Deutschland: LAP LAMBERT Academic Publishing. – 2013. – С. 105.
2. Газы и углерод в металлах / Е. Фромм, Е. Гебхардт / Перевод с нем. В. Т. Бурцева. – М.: Металлургия 1980, – 711 с.
3. Choo W.Y., Jai Young Lee. Hydrogen trapping phenomena in carbon steel // Journal of materials science. – 1982. – 17. – P. 1930-1938.
4. Gkowacka A., Wozniak M.J. & Iwiatnicki W.A. AFM study of austeno-ferritic stainless steel microstructure after cathodic hydrogen charging // J. Alloys Comp. – 2005 – P. 595-598.
5. Похмурський В.І., Швед М.М., Яремченко Н.Я. Влияние водорода на процессы деформирования и разрушения железа и стали. – Київ: Наукова думка, 1977. – 60 с.
6. Motomichi K. Hydrogen-assisted decohesion and localized plasticity in dual-phase steel / [K. Motomichi, T. Cemal, A. Eiji [et al.] // Acta Materialia. – 2014. – Vol 70, № 3. – P. 174-187.
7. <http://www.udman.ru/iam/en/node/4780>.
8. ГОСТ 23338–91. Сварка металлов. Методы определения содержания диффузионного водорода в наплавленном металле и металле шва. 21 с.
9. Вороняк Т., Кметь А., Муравський Л. Дослідження мікрорельєфу поверхні твердого тіла та її переміщень за методом фазозсувної інтерферометрії. – Механіка руйнування матеріалів та міцність конструкцій // Під заг. ред. В.В. Панасюка. – Львів: Фізико-механічний інститут ім. Г.В. Карпенка НАН України. – 2009. – С. 377-382.
10. Nagi H. Effect of Interface between Cementite and Ferrite on Diffusion of Hydrogen in Carbon Steels // Materials Transactions–Jim. – 1994. – Vol 35, № 3. – P. 168-173.
11. Tau L., Chan S.L.I. Effect of ferrite/pearlite alignment on the hydrogen permeation in a AISI 4130 steel // Materials Letters. – 1996. – P. 143-147.