НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ
ІНСТИТУТ МЕТАЛОФІЗИКИ

На правах рукопису
УДК 539.2

ТАРАСЕНКО Олександр Васильович

РЕЛАКСАЦІЙНІ ЯВИЩА, ЗУМОВЛЕНІ ВОДНЕМ В СПЛАВАХ ЗАЛІЗА З ГЦК ГРАТКОЮ

Спеціальність 01.04.07 - фізика твердого тіла

АВТОРЕФЕРАТ
дисертації на здобуття вченого ступеня
кандидата фізико-математичних наук

Київ - 1994

АВ 37.445

ЛННБ України ім.В.Стефаника
00777279 ($)

Робота виконана в Інституті металофізики НАН України та Гельсінкському технологічному університеті (Фінляндія).

Науковий керівник: д.т.н., проф. В.Г. Гаврилюк, Інститут металофізики НАН України, м. Київ

Офіційні опоненти: проф. Ж. Фокт, Лілльский університет, м. Лілль, Франція)
к.ф.-м.н. Н.П. Кушнарьова, Інститут металофізики НАН України, м. Київ

Провідна організація: Інститут проблем матеріалознавства НАН України, м. Київ

Захист відбудеться 13 грудня 1994 р. в годин на засіданні Спеціалізованої ради К 016.37.01 Інституту металофізики НАН України за адресою: 252680, м. Київ, бульвар Вернадського, 36, ІМФ НАН України.

Відгуки на автореферат у двох примірниках, завірені печаткою закладу, просимо надсилати за адресою: 262680, ГСП, Київ-142, Інститут металофізики НАН України. Вченому секретарю Спец. ради К 016.037.01 Федорову О.П., тел. (044) 444-95-27.

З дисертацією можна ознайомитись в бібліотеці Інституту металофізики НАН України.

Автореферат розісланий 1994 р.

Вчений секретар спеціалізованої ради
доктор фіз.-мат. наук О.П. Федоров

ЛНБ ім. В. Стефаника
АН України

1. ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

1.1. Актуальність теми

Несприятливий вплив водню на механічні властивості конструкційних металічних матеріалів звичайно називають водневою крихкістю. Постійно зростаюча потреба в сплавах, що можуть працювати в середовищі газоподібного водню чи газів, що містять водень, спричинила необхідність більш ретельного дослідження сумісності цих сплавів з воднем. Хоча ступінь водневої крихкості в нержавіючих аустенітних сталях, які являють собою багатокомпонентний твердий розчин на основі ГЦК заліза, не така висока, порівняно з феритними та мартенситними сталями високої міцності, проте за останні десятиріччя вплив водню на ці сталі та сплави став об'єктом широких досліджень. Проте, незважаючи на це, адекватне розуміння механізмів такого руйнування поки що відсутнє.

Три основні гіпотези окрихчення є предметом дискусії: 1) зумовлена воднем декогезія кристалічної гратки, 2) спричинені воднем крихкі гідридоподібні фази, 3) посилена воднем локалізація пластичної деформації. Експериментальні дослідження вірогідності вищеназваних гіпотез дозволяють наблизитися до розуміння природи водневого окрихчення і, отже, знаходження ефективних заходів його усунення.

1.2. Мета роботи

Перевірка гіпотези про ослаблення міжатомного зв'язку, зумовлене воднем; отримання даних про взаємодію атомів водню з дислокаціями; вивчення взаємодії водню з домішками заміщення; перевірка гіпотези про механізм релаксації, пов'язаний с переорієнтуванням пар H - H (H - атом водню) в полі прикладених напружень; дослідження впливу дефектів кристалічної гратки і ближнього порядку на спектри внутрішнього тертя (ВТ) нержавіючих аустенітних сталей та сплавів Fe-Ni.

Для досягнення поставленої мети були сформульовані і вирішені такі завдання:

- визначення температури Дебая, яка характеризує силу міжатомного зв'язку, в вихідних загартованих та наводнених нержавіючих аустенітних сталях;

- дослідження амплітудно-залежного внутрішнього тертя (АЗВТ), яке дозволяє зробити висновки щодо напруження, при якому починають працювати джерела дислокацій, та вплив водню на рухливість дислокацій;

- вимірювання спектрів внутрішнього тертя (ВТ) електролітично наводнених нержавіючих аустенітних сталей та сплавів Fe-Ni в вихідному загартованому, а також деформованому та опроміненому станах.

1.3. Наукова новизна роботи

1. Показано, что водень зміцнює міжатомний зв'язок в аустенітній сталі. Не підтверджена гіпотеза про декогезію, зумовлену воднем.

2. Показано, что водень зменшує напруження, при якому починають працювати джерела дислокацій, та підвищує рухливість дислокацій.

3. Вперше експериментально знайдено, що спектри низькочастотного ВТ електролітично наводнених нержавіючих аустенітних сталей та сплавів Fe-Ni складаються з п'яти піків H_1 - H_5, три з яких (H_1 - H_3) мають релаксаційну, а два інших (H_4, H_5) - гістерезисну природу.

4. Показано, що піки H_1 та H_2, є піками типу Снука і зумовлені комплексами атомів водню з атомами заміщення. Не підтверджена гіпотеза про внесок переорієнтації пар H - H в релаксаційні процеси в наводнених нержавіючих аустенітних сталях та сплавах Fe-Ni.

5. Реалізація релаксації Снука-Кестера в наводнених нержавіючих аустенітних сталях експериментально не підтверджена.

6. Встановлено, що холодна деформація збільшує піки H_1 та H_2, а також зумовлює їх розширення.

7. Встановлено, що опромінення електронами призводить до зменшення піків H_1 та H_2, а також зумовлює їх звуження.

1.4. Практична цінність та реалізація результатів роботи

Результати роботи свідчать про неоднорідний розподіл водню в багатокомпонентних сплавах на основі заліза, зумовлений різною хімічною взаємодією домішок заміщення з воднем. Разом з даними, що спростовують гіпотезу водневої декогезії і підтверджують ідею про зниження воднем напруження старту дислокаційних джерел та підвищення швидкості дислокацій (тобто, що підтримують гіпотезу про підсилену воднем локальну пластичність), одержані результати вказують шлях конструювання водневостійких сплавів, який полягає у виборі хімічного складу, який забезпечує зниження диффузійної рухливості атомів водню. Дані про ентальпію активації локальної міграції водню в комплексах з домішковими атомами заміщення, отримані зі спектрів ВТ, є

корисним доповненням до результатів вимірів усередненої дифузії водню в експериментах по водневопроникності.

1.5. Апробація роботи

По основним результатам роботи та її окремим положенням зроблені доповіді на 1-й Всесоюзній конференції по високоазотистим сталям (Київ, 18-20 квітня 1990), 2-й конференції по високоазотистим сталям (Київ, 21-23 квітня 1992), 3rd International Conference HNS 93 (Kiev, Ukraine, September 14-16, 1993), International Conference "Hydrogen Transport and Cracking in Metals" (Teddington, UK, April 12-14, 1994), Vth International Conference "Effects of Hydrogen on Material Behavior" (Jackson Lake Lodge, Wyoming, USA, September 11-15, 1994).

1.6. Положення дисертації, що виносяться на захист

1. Водень підсилює міжатомний зв'язок в ГЦК сплавах на основі заліза.

2. Розчинення водню в Cr-Ni та Cr-Ni-Mn аустенітах зумовлює п'ять піків внутрішнього тертя, три з яких мають релаксаційну природу і пов'язані з локальною міграцією водню в комплексах с атомами легуючих елементів, два інші є гістерезисними і зумовлені процесами, що супроводжують дегазацію наводненого аустеніту. Піки H_1 та H_2 пов'язані з локальною міграцією водню в комплексах з атомами легуючих елементів.

1.7. Публікації

За темою дисертації опубліковано 5 робіт. Перелік публікацій подано в кінці автореферату.

1.8. Структура та об'єм дисертації

Дисертація складається з вступу, чотирьох розділів та висновків. Матеріал викладений на 66 сторінках, містить 26 рисунків, 3 таблиці, бібліографічний список із 122 найменувань.

2. ЗМІСТ РОБОТИ

У вступі (Розділ 1) показана актуальність теми, що складає предмет досліджень, коротко викладено зміст і структуру роботи. Сформульовані положення, що виносяться на захист, та наукова новизна дисертаційної роботи.

2.1. Розділ 2. Огляд літературних даних

Розглянуто основні експериментальні дані по внутрішньому тертю для наводнених нержавіючих аустенітних сталей та сплавів на основі заліза. Наведені в літературі спектри ВТ наводнених нержавіючих аустенітних сталей та сплавів Fe-Ni складаються з одного піку при 300 К на частоті біля 500 Гц і при 230-250 К на частотах 200-1600 Гц, відповідно. Холодна деформація спричинює появу двух додаткових піків ВТ при 230 и 330 К на тих же частотах. Проведений аналіз різних механізмів, запропонованих для інтерпретації піків ВТ, що спостерігаються. Розглянуто такі механізми релаксації:

- переорієнтація пар H - H (H - атом водню) в полі пружних напружень;
- взаємодія типу S - H (S - атом заміщення, H - атом водню);
- утворення гідридів;
- взаємодія між атомами водню та дислокаціями (механізм Снука-Кестера).

Проаналізовано вплив холодної деформації на внутрішнє тертя, зумовлене воднем.

Розглянуті спричинені воднем фазові перетворення і розтріскування, як можливі причини, що зумовлюють появу піків ВТ.

Розглянуті такі механізми водневої крихкості металічних матеріалів: 1) спричинені воднем фазові перетворення, 2) зумовлена воднем локальна пластичність та 3) декогезія, пов'язана зі зменшенням сили міжатомного зв'язку за рахунок локальної концентрації водню.

Аналіз показує, що інтерпретація піків ВТ в нержавіючих аустенітних сталях та сплавах Fe-Ni викликає великі розбіжності. В працях Асано та ін. [1,2] основний пік пояснюється переорієнтацією пар H - H (релаксація Снука), тоді як Зелінський пов'язує цей пік з дислокаціями (релаксація Снука-Кестера) та гідридами, що створені в результаті електролітичного наводнення. Високотемпературний пік ідентифікується як водневий деформаційний [4], або пов'язується з поверхневими тріщинами [3], в той час як низькотемпературний приписується атомам водню, захопленим пастками [4]. В більшості випадків інтерпретація подана без жодних критичних експериментів і являє собою досить довільне припущення. Правомірність припущення Асано щодо ролі пар H - H можна перевірити шляхом вимірювання залежності сили релаксації основного піку від концентрації водню. Якщо ця залежність є квадратичною, тоді можна зробити висновок про те, що релаксаційний процес спричинений переорієнтацією пар H - H в полі пружних напружень. Лінійний хід концентраційної залежності буде свідчити про те, що внесок в релаксацію може давати переорієнтація пар S - H або більш складних комплексів. Перевірку механізму Снука можна

здійснити шляхом дослідження ВТ монокристалів, оскільки головні значення λ-тензора (λ_1, λ_2, λ_3) не дорівнюють одне одному для дефектів тетрагональної, орторомбічної або іншої симетрії, відмінної від кубічної, і величина релаксації залежить від орієнтації кристалу. Такої орієнтаційної залежності практично не існує для релаксації, зумовленої взаємодією розчинених атомів з дислокаціями (релаксація Снука - Кестера). Можливий внесок в релаксацію комплексів атомів водню з легуючими атомами заміщення можна оцінити шляхом застосування опромінення та холодної пластичної деформації, що впливають на ближній атомний порядок.

В теперішній час воднева декогезія, тобто зменшення сили міжатомного зв'язку за рахунок локальної концентрації водню, вважається одним з можливих механізмів водневої крихкості металічних матеріалів. Перевірку гіпотези про ослаблення воднем міжатомного зв'язку можна здійснити шляхом визначення температури Дебая вихідних загартованих та наводнених сталей і сплавів.

Реалізацію іншого механізму водневої крихкості - підсилену воднем локальну пластичність - можна перевірити шляхом вимірювання амлітудно-залежного ВТ вихідних загартованих та наводнених нержавіючих аустенітних сталей. Якщо цей механізм реалізується, то водень повинен знижувати напруження, при якому починають працювати джерела дислокацій, і підвищувати рухливість, тобто швидкість дислокацій.

2.2. Розділ 3. Методи дослідження, досліджувані сталі та сплави, їх одержання.

Об'єктами дослідження в цій роботі були нержавіючі аустенітні сталі 18Cr15Ni(N), 18Cr16Ni10Mn(N), 25Cr20Ni, 25Cr40Ni, сплави Fe-36Ni, Fe-50Ni, монокристали сталей 18Cr8Ni10Mn(0.52N) та 23Cr21Ni. Аустенітні сталі 25Cr20Ni та 25Cr40Ni, сплави Fe-36Ni, Fe-50Ni були одержані аргоно-дуговою плавкою в злитки масою 0,5 кг. Аустенітні сталі 18Cr15Ni та 18Cr16Ni10Mn були одержані аргоно-дуговою плавкою з наступним плазмово-дуговим переплавом в злитки масою 50 кг. Азот вводився в процесі переплаву. Монокристали були вирощені методом Бріджмена із сталі 18Cr16Ni10Mn (леговані 0,52 ваг. % азоту шляхом відпалювання в атмосфері N_2 при 1200 ^{0}C) та із сталі 23Cr21Ni.

Деформацію здійснювали на прокатному стані зі ступенями 70 та 90 %. Опромінення електронами з енергією біля 3 МеВ проводили на прискорювачі Інституту фізики НАНУ. Дози опромінення складали 10^{18} $e^-/см^2$ і 10^{19} $e^-/см^2$ для сталей 18Cr16Ni10Mn(N) та 25Cr20Ni, відповідно.

Для електролітичного наводнення зразків використовували 1Н розчин H_2SO_4 + 0,25 г/л $NaAsO_2$ як отруту рекомбінації. Після закінчення процесу наводнення зразки зберігались в рідкому азоті з метою запобігання виходу

водню. Вміст водню вимірювали з допомогою аналізатора водню RL-2 LECO (США).

Спектри внутрішнього тертя вимірювали на оберненому крутильному маятникові в діапазонах частот 0,2 - 2,5 Гц, температур 90 - 450 К. Установка ВТ детально описана в [5]. Швидкість нагрівання складала 1,5 К/хв., амплітуда деформації $3 \cdot 10^{-6}$ (при вимірюваннях амплітудно-незалежного внутрішнього тертя), $1 \cdot 10^{-6}$ - $4 \cdot 10^{-4}$ (при вимірюваннях амплітудно-залежного внутрішнього тертя). Час, необхідний для встановлення зразка в маятник і охолодження до 80 К, не перевищував 140 с. В необхідних випадках спектри ВТ розкладали на компоненти, використовуючи форми лінії Пірсона або Гаусса.

ЯГР спектри вимірювали з допомогою ЯГР спектрометра MC1101E (Росія) в режимі постійного прискорення. ^{57}Co в матриці Cr активністю 25 мКі використовувався як джерело гама-квантів. Роздільна здатність спектрометра характеризується напівшириною лінії нітропрусіду натрію, що дорівнює 0,24 мм/с. Розкладання ЯГР спектру на компоненти здійснювали з допомогою спеціальної програми UNIVEM, створеної виробником спектрометра.

Для дослідження поверхні зразків після виходу водню використовували цифровий растровий електронний мікроскоп Zeiss DSM 962 (ФРН). Комп'ютеризована система дозволяє запам'ятати і проводити обробку мікрофотографії поверхні зразка.

2.3. Розділ 4. Мікропластичність і сила міжатомного зв'язку

Для визначення характеристичної температури θ_D, що служить в дебаєвському наближенні мірою сил зв'язку, використовували метод, який базується на температурному зсуві лінії резонансного спектра.

Температурний зсув лінії ЯГР спектра, зумовлений ефектом Допплера другого порядку, пов'язаний з температурою θ_D виразом

$$\frac{\delta E}{E} = -\frac{9kT}{4Mc^2} \cdot \left[\frac{1}{4} \cdot \frac{\theta_D}{T} + 2\left(\frac{T}{\theta_D}\right)^3 \cdot \int_0^{\theta_D/T} \frac{x^3 dx}{e^x - 1} \right]$$

Використовуючи цей вираз, а також те, що з експерименту можна отримати тільки відносну зміну центра ваги лінії спектра, апроксимуючу функцію для положення центру ваги лінії ЯГР спектра $\delta(T)$ можна записати у вигляді:

$$\delta(T) = \delta(0) - \frac{9k}{4Mc} \cdot \left[\frac{1}{4} \cdot \frac{\theta_D}{T} + 2\left(\frac{T}{\theta_D}\right)^3 \cdot \int_0^{\theta_D/T} \frac{x^3 dx}{e^x - 1} \right]$$

де $\delta(0)$ - положення центра ваги лінії спектра при 0 К відносно нітропрусіду натрію. Для визначення θ_D застосовували метод найменших квадратів. При

отриманні даних про зсув лінії спектру в залежності від температури, виправлені температурні зсуви при постійному об'ємі були одержані із співвідношення:

$$\frac{1}{\delta}\cdot\left(\frac{\partial\delta}{\partial T}\right)_P=\frac{1}{\delta}\cdot\left(\frac{\partial\delta}{\partial T}\right)_V+\frac{1}{\delta}\cdot\left(\frac{\partial\delta}{\partial P}\right)_T\cdot\left(\frac{\partial P}{\partial \ln V}\right)_T\cdot\left(\frac{\partial \ln V}{\partial T}\right)_P$$

де $\left(\frac{\partial\delta}{\partial P}\right)_T$, $\left(\frac{\partial P}{\partial \ln V}\right)_T$ та $\left(\frac{\partial \ln V}{\partial T}\right)_P$ - величина, що характеризує зміну зсуву з тиском, коефіцієнти стисливості та теплового розширення, відповідно.

Досліджено дві аустенітні сталі 25Cr20Ni та 18Cr16Ni10Mn(0,07N). ЯГР спектри сталі 25Cr20Ni показані на рис. 1. Спочатку були виміряні температурні залежності положення центра ваги резонансної лінії для ненаводненого зразка в діапазоні температур 80 - 300 К. Суттєвою особливістю цих спектрів є те, що вони не можуть бути описані одним лоренціаном. Очевидно, джерелом розширення лінії є магнітне впорядкування. Тому спектр описувався одним секстетом. Температури Дебая дорівнюють 464 ± 8 К та 460 ± 8 К для ненаводнених сталей 25Cr20Ni та 18Cr16Ni10Mn(0,07N), відповідно.

Потім зразок сталі 25Cr20Ni з попереднього експерименту (товщиною 25 μm) був підданий електролітичному наводненню на протязі 6 годин при температурі розчину 72 °С. ЯГР спектри наводненого зразка виміряні в діапазоні температур 80 - 200 К. Ці спектри добре описуються двома секстетами, перший з яких пов'язаний з вихідною γ фазою, а другий - з наводненим аустенітом. Незначна квадрупольна взаємодія Q_s, що мало змінюється у всьому інтервалі температур, свідчить про слабкий градієнт електричного поля, спричинений спотворюванням кристалічної гратки. Відношення площ під I та II секстетами не змінювалось у всьому діапазоні температур і складало (34-37):(66-63). Це означає, що на протязі всього експерименту водень в системі не перерозподілявся. Величини температур Дебая для I та II секстетів дорівнюють 460 ± 15 К и 613 ± 18 К, відповідно. Таким чином, температури Дебая для ненаводнених нержавіючих аустенітних сталей 25Cr20Ni, 18Cr16Ni10Mn(0,07N) та I секстета наводненої сталі 25Cr20Ni однакові в межах похибки експерименту; температура Дебая для II секстета наводненої сталі 25Cr20Ni приблизно на 150 К вища. Отже, можна зробити висновок про те, що водень збільшує силу міжатомного зв'язку в нержавіючих аустенітних сталях.

Амплітудно-залежне внутрішнє тертя (АЗВТ) дозволяє дослідити ранні стадії пластичної деформації, даючи інформацію про напруження, при якому починають працювати джерела дислокацій, рухливість дислокацій. На рис. 2 показані криві АЗВТ для ненаводненої та наводненої сталі 25Cr20Ni, зняті при температурах 117 та 192 К. Видно, що водень знижує критичну амплітуду деформації (тобто напруження, при якому починають працювати джерела

дислокацій) і збільшує кут нахилу кривих АЗВТ (тобто підвищує швидкість ковзання дислокацій).

Для визначення величини ентальпії активації руху дислокацій експериментальні дані були побудовані в координатах Арреніуса (мал. 3). Кожна точка на цьому малюнку репрезентує тангенс кута нахилу кривої АЗВТ при відповідній температурі. Величини ентальпій активації були визначені із співвідношення $\Delta Q^{-1}/\Delta\varepsilon \sim \exp(-H/kT)$. На рис. 3 видно дві області з різними ентальпіями активації руху дислокацій, що дорівнюють 0,01 та 0,06 еВ. Наводнення не змінює цих значень в межах похибки експерименту ± 0,01 еВ, а тільки зміщує точку переходу від 210 до 175 К. Слід відзначити, що для наводненої сталі величини $\Delta Q^{-1}/\Delta\varepsilon$ відхиляються від лінійного ходу залежності Арреніуса при температурах вище 220 К, що відповідає початку виходу водню із зразка, визначеному по вимірюванням амплітудно-незалежного внутрішнього тертя (АНВТ). Особливості температурної залежності мікропластичності, знайдені в цьому експерименті, можуть бути пов'язані із зміною співвідношення вкладів гвинтових та крайових компонент в пластичну деформацію при зниженні температури. Оскільки одержані результати не дозволяють ідентифікувати механізм, що контролює пластичну деформацію при низьких температурах, ми тільки можемо стверджувати, що введення водню зміщує температуру переходу між областями з різними ентальпіями активації руху дислокацій.

2.4. Розділ 5. Механізми спричиненої воднем релаксації в нержавіючих аустенітних сталях

В цьому розділі викладені результати дослідження внутрішнього тертя наводнених нержавіючих аустенітних сталей та сплавів Fe-Ni.

На рис. 4 показані спектри ВТ та квадрат частоти (який пропорційний модулю зсуву) для наводнених сталей 18Cr15Ni(0,08N) та 18Cr15Ni(0,21N). На відміну від літературних даних, спектр ВТ складається з 5 піків при температурах 195, 220, 295, 330 та 390 К (на частоті біля 0,4 Гц). Ми позначили їх через H_1 - H_5 в порядку зростання температури. Нерозділені піки H_1 та H_2, очевидно, відповідають основному піку, який спостерігався в попередніх дослідженнях. Ці піки, а також пік H_3, супроводжуються чітко вираженим зменшенням модуля зсуву, крім того, вони зміщуються зі зміною частоти. Всі ці факти свідчать про релаксаційну природу піків H_1 - H_3. Спектри ВТ сталей 18Cr16Ni10Mn(N) (рис. 5) та 25Cr20Ni (рис. 6) складаються з тих же 5 піків, але їх інтенсивності менші, що може бути обумовлене меншою розчинністю водню, і на відміну від сталі 18Cr15Ni(N), піки H_1 та H_2 в сталі 25Cr20Ni не розділені. Для сталей 18Cr16Ni10Mn(N) та 25Cr20Ni легування азотом призводить до зменшення інтенсивності піків H_1, H_3, H_4 та H_5, інтенсивність

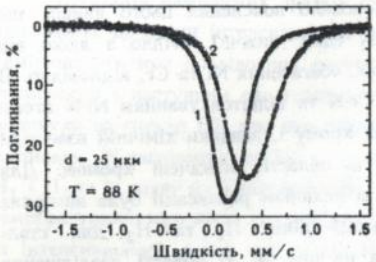


Рис. 1. ЯГР спектри сталі 25Cr20Ni: 1 - ненаводнена, 2 - наводнена (j = 50 мА/см², 72 °С, 6 год.)

Рис. 2. Амплітудна залежність ВТ ненаводненої (1) і наводненої (2) сталі 25Cr20Ni при 116 -118 К (А) та 191-194 К (Б)

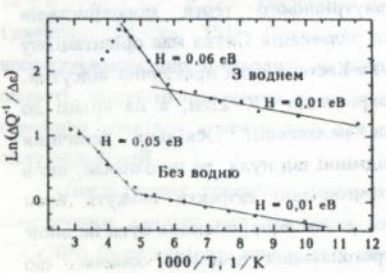
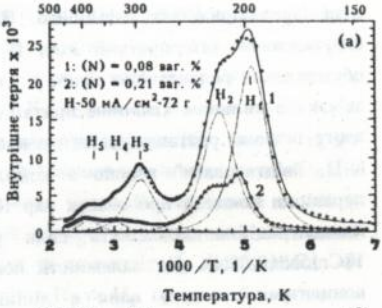


Рис. 3. Залежності Арреніуса для амплітудно-залежного внутрішнього тертя ненаводненої та наводненої сталі 25Cr20Ni



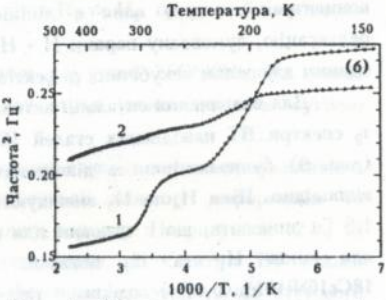


Рис. 4. Температурні залежності внутрішнього тертя (а) та квадрата частоти (б) наводненої сталі 18Cr15Ni(N). Пунктирними лініями показані результати розкладання спектра ВТ сталі 18Cr15Ni(0,08N) на компоненти

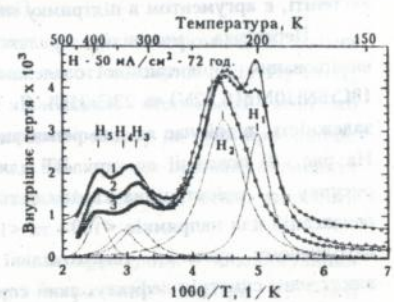


Рис. 5. Спектри внутрішнього тертя наводненої сталі 18Cr16Ni10Mn(N): 1 - (N)=0,07 ваг. %; 2 - (N)=0,22 ваг. %; 3 - (N)=0,56 ваг. %. Розкладання спектра ВТ на компоненти виконано для сталі, що містить 0,07 ваг. % азоту

піка H_2 залишається незмінною. Запропоновано пояснення цього явища, що базується на інтерпретації піка H_1 + H_2 (див. нижче), згідно з якою він обумовлений релаксацією водню в кластерах, збагачених Ni та Cr, відповідно. В зв'язку з сильним хімічним притяганням Cr-N та відштовхуванням Ni-N атоми азоту повинні розташовуватися в кластерах хрому і, завдяки хімічній взаємодії N-H, "відтягувати" водень з комплексів в області, збагачені хромом. Для перевірки гіпотези про внесок пар H - H в механізм релаксації була виміряна концентраційна залежність сили релаксації піків H_1 та H_2 для сталі 18Cr15Ni(0,08N). Ця залежність показана на рис. 7. В області досліджених концентрацій водню вона є лінійною. Таким чином, гіпотеза Асано про релаксацію, зумовлену парами H - H, не підтверджена експериментально, отже єдиним джерелом некубічних дефектів в ГЦК залізі є комплекси S - H.

Для визначення ентальпії активації H та передекспоненційного множника τ_0 спектри ВТ наводнених сталей 18Cr16Ni10Mn(0,07N) (рис. 8) та 25Cr20Ni (рис. 9) були виміряні в діапазонах частот 0,19 - 1,7 Гц та 0,3 - 2,7 Гц, відповідно. Піки H_4 та H_5 зменшуються з ростом частоти і при частотах вище 1,5 Гц зникають, що є типовим для гістерезисних піків. Залежності Арреніуса для піків H_1 та H_2 показані на врізках до рисунків. Для сталі 18Cr16Ni10Mn(0,07N) одержані такі значення: H_1 = 0,46 еВ, $\tau_{01} = 8{,}1 \cdot 10^{-13}$ с, H_2 = 0,46 еВ, $\tau_{02} = 1{,}52 \cdot 10^{-11}$ с. Для сталі 25Cr20Ni інтенсивність піка H_1 була недостатня для отримання надійних арреніусовських даних, тому на врізці до рис. 9 показана тільки залежність Арреніуса для піка H_2. Одержані такі значення: H_2 = 0,55 еВ, $\tau_{02} = 2{,}6 \cdot 10^{-13}$ с. Той факт, що ентальпія активації релаксації H_2 добре узгоджується з ентальпією активації дифузії водню в аустеніті, є аргументом в підтримку механізму релаксації типу Снука.

Перевірка механізму релаксації типу Снука здійснена шляхом вимірювання орієнтаційної залежності внутрішнього тертя монокристалів 18Cr8Ni10Mn(0,52N) та 23Cr21Ni. Як відомо, релаксація Снука має орієнтаційну залежність, в той час як для релаксації Снука-Кестера вона практично відсутня. На рис. 10 показані спектри ВТ для монокристалів 23Cr21Ni, а на врізці до рисунку - орієнтаційна залежність сили релаксації. Оскільки величини релаксацій для напрямків <100> та <111> відмінні від нуля, то це означає, що в наводненому аустеніті тетрагональні та тригональні дефекти можуть бути виключені; симетрія дефекту, який спричинює релаксацію, повинна бути не вище орторомбічної. Крім того, відсутність тетрагональних дефектів означає, що дефекти, які обговорюються, не можуть бути простими парами S - H. Принаймні два атоми заміщення повинні бути найближчими сусідами атома водню для того, щоб симетрія дефекту була орторомбічною чи більш низькою. Тому можна зробити висновок про те, що механізм релаксації типу Снука реалізується комплексами S - H з орторомбічною чи більш низькою симетрією.

Дегазація наводнених зразків сталі 18Cr16Ni10Mn(0,07N) при нагріванні призводить до зміни інтенсивностей та положень піків (рис. 11). Спектри ВТ вимірювались при послідовних нагріваннях одного й того ж зразка до різних температур з наступним охолодженням до 80 К. Перше нагрівання до 80 К не вплинуло на спектр ВТ, про що свідчить співпадання кривих ВТ для 1го та 2го нагрівань. 2^{е} нагрівання до 250 К призвело до підвищення інтенсивностей піків H_1 і H_2 та їх зсуву до більш високих температур. Після 3го нагрівання до 300 К температурний зсув піків H_1 та H_2 став більш виразним при деякому зменшенні їх інтенсивностей, в той час як пік H_4 зберіг ту ж амплітуду і положення. 4^{е} нагрівання до 350 К призвело до зникнення піків H_1 та H_4, суттєвого ослаблення піка H_2 та деякого зменшення піка H_5.

Аналогічне вимірювання було проведене для сталі 25Cr20Ni. На основі отриманих даних можна стверджувати, що атоми водню стають суттєво рухливими при температурах вище 210 К.

В зв'язку з припущеним внеском комплексів атомів легуючих елементів з атомами водню у внутрішнє тертя застосовували холодну деформацію та опромінення, з метою зміни ближнього атомного порядку. На рисунках 12 та 13 показано вплив холодної деформації вальцюванням на спектри ВТ сталей 18Cr16Ni10Mn(N) та 25Cr20Ni. Холодна деформація призводить до суттєвого підвищення амплітуд піків H_1 та H_2 і спричинює їх помітне розширення, що можна пояснити підвищеним вмістом водню в деформованих та наводнених сталях і розупорядковуючим ефектом деформації, яка збільшує ширину розподілу часів релаксації. Одержані результати не узгоджуються з даними праці [4], в якій не відзначено впливу холодної деформації ні на висоту, ні на ширину піка ВТ (піків H_1 та H_2 в нашій роботі).

Опромінення нержавіючих аустенітних сталей електронами з дозами 10^{18} $e^-/см^2$ і 10^{19} $e^-/см^2$ спричиняє зменшення висот та ширин піків H_1 та H_2 (рисунки 14 та 15). Очевидно, це є наслідком ближнього атомного впорядкування, що призводить до розпаду твердого розчину на субмікроскопічні області, збагачені нікелем та збіднені хромом, і навпаки, що повинно підвищити симетрію довкілля атома водню для обох типів комплексів і, отже, зменшити силу релаксації.

Дослідження поведінки гістерезисних піків проводили з використанням кінетичного аналізу при постійній швидкості нагрівання. Спектри ВТ сталі 25Cr20Ni були виміряні при різних швидкостях нагрівання від 0,5 до 3,0 К/хв. на частоті приблизно 0,5 Гц (рис. 16). Швидкість нагрівання не впливає на релаксаційні піки, тоді як гістерезисні піки H_4 та H_5 зміщуються до більш високих температур, а їх інтенсивності суттєво збільшуються з ростом швидкості нагрівання. Одержані такі величини ентальпій активації для піків H_4 та H_5: H_4 = (0,708 ± 0,16) еВ, H_5 = (0,716 ± 0,05) еВ. Обидва значення перевищують

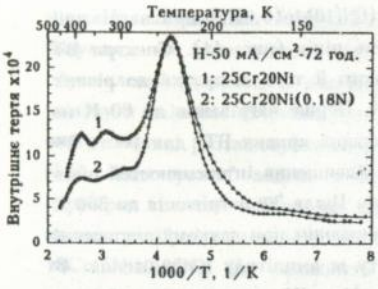


Рис. 6. Спектри внутрішнього тертя наводненої сталі 25Cr20Ni: 1 - без азоту, 2 - 0,18 ваг. % азоту

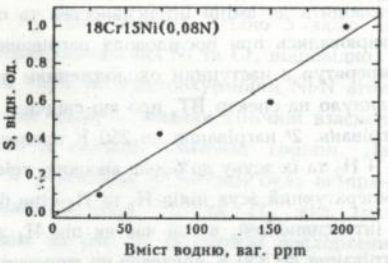


Рис. 7. Відносна площа S під піками $H_1 + H_2$ як функція вмісту водню

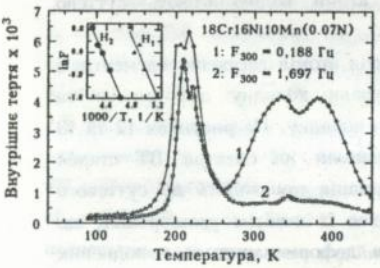


Рис. 8. Спектри внутрішнього тертя наводненої сталі 18Cr16Ni10Mn(0,07N) для двох частот. На врізці показані залежності Арреніуса для піків H_1 та H_2

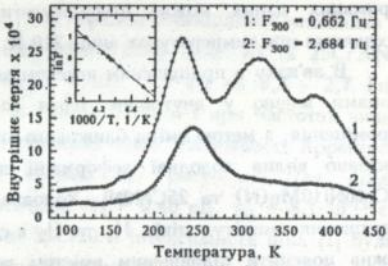


Рис. 9. Спектри внутрішнього тертя наводненої сталі 25Cr20Ni для двох частот. На врізці показана залежність Арреніуса для піка H_2

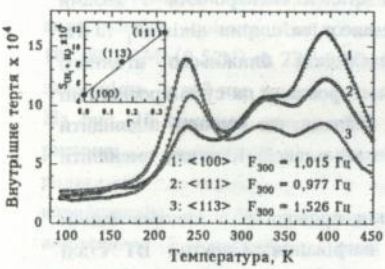


Рис. 10. Спектри внутішнього тертя наводнених монокристалів сталі 23Cr21Ni з різними орієнтаціями. На врізці показана орієнтаційна залежність сили релаксації для піків H_1 та H_2

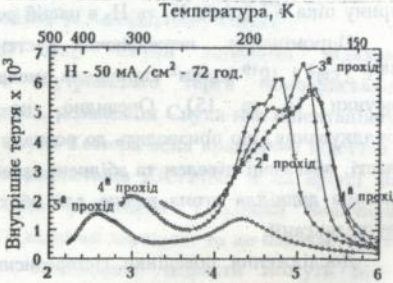


Рис. 11. Еволюція спектрів внутрішнього тертя наводненої сталі 18Cr16Ni10Mn(0,07N), обумовлена виходом водню при послідовних нагріваннях

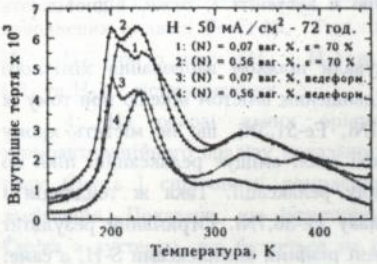


Рис. 12. Вплив холодної деформації вальцюванням на внутрішнє тертя наводненої сталі 18Cr16Ni10Mn(N)

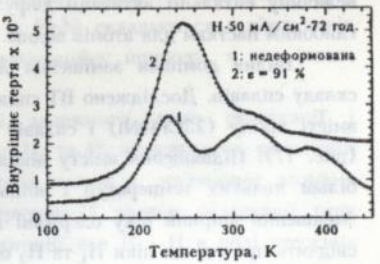


Рис. 13. Вплив холодної деформації вальцюванням на внутрішнє тертя наводненої сталі 25Cr20Ni

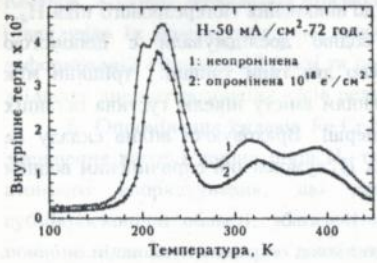


Рис. 14. Вплив попереднього опромінення електронами з енергією 3 МеВ та дозою 10^{18} $е^-/см^2$ на внутрішнє тертя наводненої сталі 18Cr16Ni10Mn(0,22N)

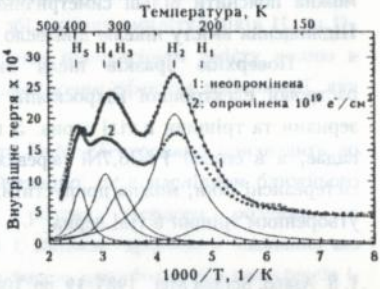


Рис. 15. Вплив попереднього опромінення електронами з енергією 3 МеВ та дозою 10^{19} $е^-/см^2$ на внутрішнє тертя наводненої сталі 25Cr20Ni

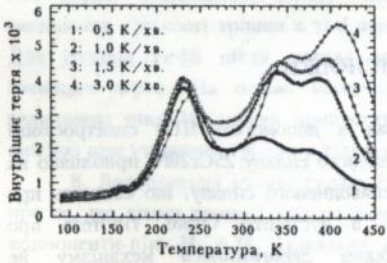


Рис. 16. Вплив швидкості нагрівання на внутрішнє тертя наводненої сталі 25Cr20Ni

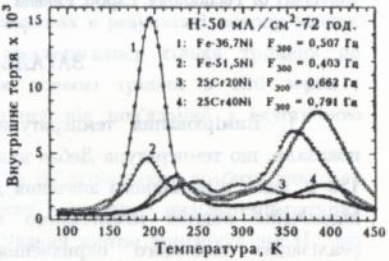


Рис. 17. Вплив складу на внутрішнє тертя електролітично наводнених сплавів на основі заліза (j = 50 мА/см², 72 год.)

величину ентальпії активації дифузії водню в аустеніті і, отже, відповідають глибоким пасткам для атомів водню.

Вплив домішок заміщення досліджували шляхом варіювання хімічного складу сплавів. Досліджено ВТ сплаву з підвищеним вмістом нікелю при тому ж вмісті хрому (25Cr40Ni) і сплавів Fe-36,7Ni, Fe-51,5Ni, що не містять хрому (рис. 17). Підвищення вмісту нікелю в CrNi сталі зміщує релаксаційні піки до більш низьких температур і збільшує силу релаксації. Така ж тенденція і зменшення ширини піку одержані для сплаву Fe-36,7Ni. Отриманий результат свідчить про те, що піки H_1 та H_2 обумовлені різними комплексами S-H, а саме: Cr-H та Ni-H. Зменшення інтенсивності піка при незмінному температурному положенні мало місце при підвищенні вмісту нікелю від 36,7 до 51,5 %, що можна пояснити більш симетричним довкіллям атомів H в комплексах Ni-H. Підвищення вмісту нікелю призвело також до зникнення гістерезисного піка H_4.

Поверхню зразків після виходу водню досліджували с допомогою растрової електронної мікроскопії. Відмічено два типи тріщин: тріщини між зернами та тріщини в тілі зерна. З підвищенням вмісту нікелю густина останніх падає, а в сплаві Fe-36,7Ni переважають перші. Враховуючи вплив складу на гістерезисні піки, можна припустити, що пік H_4 зумовлений спричиненим воднем утворенням тріщин в тілі зерна.

1. S. Asano, Scripta Met., 1985, **19**, pp. 1081-1084
2. S. Asano, Y. Nishino and K. Fujiyoshi, Mater. Trans., JIM, 1990, **31**, pp. 995-99
3. A. Zielinski and E. Lunarska, J. de Phisique, 1985, suppl. No. 12, **46**, pp. C10-131-134
4. S. Asano and K. Oshima, Transactions of the JIM, 1982, **23**, No. 9, pp. 530-534
5. K. Ullakko, Doctoral Thesis, Report No. 3/92, Laboratory of Engineering Materials, Helsinki University of Technology, Espoo, Finland

ЗАГАЛЬНІ ВИСНОВКИ

1. Вимірювання температури Дебая з допомогою ЯГР спектроскопії показали, що температура Дебая для наводненого сплаву 25Cr20Ni приблизно на 150 К вище відповідного значення для ненаводненого сплаву, що свідчить про підсилення воднем міжатомного зв'язку в аустеніті. Отже, гіпотеза про реалізацію водневого окрихчення шляхом декогезійного механізму не підтверджена.

2. Вимірювання амплітудно-залежного внутрішнього тертя показали, що водень знижує напруження, при якому починають працювати джерела дислокацій, і підвищує швидкість їх ковзання. Одержаний результат узгоджується з механізмом водневого окрихчення, що базується на підсиленій воднем локальній пластичності.

3. Вперше показано, що спектри низькочастотного внутрішнього тертя наводнених сплавів Fe-Cr-Ni, Fe-Cr-Ni-Mn та Fe-Ni складаються з п'яти піків H_1 - H_5, три з яких (H_1 - H_3) мають релаксаційну природу, а два інших (H_4 та H_5) є гістерезисними.

4. На основі даних орієнтаційної залежності сили релаксації і термоактиваційного аналізу показано що піки H_1 та H_2 відповідають релаксації типу Снука і спричинені комплексами атомів водню з легуючими атомами заміщення. Показано, що інтерпретація спричиненої воднем релаксації типу Снука в аустеніті, що базується на переорієнтації пар H - H в полі пружних напружень, неспроможна.

5. Взаємодія атомів водню з дислокаціями в сплавах Fe-Cr-Ni та Fe-Cr-Ni-Mn не спричинює релаксаційного процесу, аналогічного релаксації Снука-Кестера. Холодна деформація призводить до збільшення амплітуд піків H_1 та H_2 і викликає їх розширення, що можна пояснити підвищенням вмісту водню в деформованій і наводненій сталі та розупорядковуючим ефектом деформації, яка збільшує ширину розподілу часів релаксації.

6. Опромінення сплавів Fe-Cr-Ni-Mn та Fe-Ni електронами призводить до зменшення висот і ширин піків H_1 та H_2. Очевидно, це є наслідком ближнього атомного впорядкування, що зумовлює розпад твердого розчину на субмікроскопічні області, збагачені нікелем і збіднені хромом, і навпаки, що повинно підвищити симетрію довкілля атомів водню для обох типів комплексів і, отже, зменшити силу релаксації.

7. Для сплаву Fe-25Cr20Ni відзначені дві області температур, в яких має місце інтенсивний вихід водню при нагріванні з постійною швидкістю 1 К/хв.: 330 та 380 К. Припускається, що перший пік пов'язаний з утворенням тріщин в тілі зерна. Підвищення вмісту нікелю в Fe-Cr-Ni сплаві призводить до зменшення кількості тріщин в тілі зерна, утворених в результаті виходу водню. Для сплавів Fe-Ni після виходу водню спостерігались тільки тріщини по границях зерен. На основі кореляції між появою тріщин в тілі зерна і величиною піку H_4 можна припустити, що цей пік пов'язаний з акустичною емісією при утворенні тріщин в тілі зерна.

8. Дослідження впливу складу сплаву на ВТ дозволяють зробити висновок про те, що атоми хрому і нікелю дають внесок в високо- і низькотемпературну компоненти піку $H_1 + H_2$. Показано, що легування азотом пригнічує пік H_1, що пояснюється конкуренцією між взаємодіями N - H та Ni - H.

ЛНБ ім. В. Стефаника
АН України

Основні положення дисертації викладені в публікаціях:

1. V.G. Gavriljuk, H. Hänninen, Yu.N. Jagodzinsky, A.V. Tarasenko, S. Tähtinen and K. Ullakko "ON INTERNAL FRICTION MECHANISMS IN HYDROGEN CHARGED STABLE AUSTENITIC STEEL", 1993, Scripta Metall., vol. 28, pp. 901-906.
2. V.G. Gavriljuk, H. Hänninen, A.V. Tarasenko and K. Ullakko "EFFECT OF NITROGEN ON INTERNAL FRICTION OF HYDROGEN CHARGED STABLE AUSTENITIC STAINLESS STEELS" Scripta Metall., 1993, vol. 29, pp. 177-182.
3. В.Г. Гаврилюк, А.В. Тарасенко, К. Уллакко, Х. Ханнинен "ВНУТРЕННЕЕ ТРЕНИЕ, ОБУСЛОВЛЕННОЕ ВОДОРОДОМ В СТАБИЛЬНЫХ АУСТЕНИТНЫХ СТАЛЯХ" Металлофизика, 1993, т. 15, № 6, стр. 3-17.
4. V.G. Gavriljuk, Yu.N. Jagodzinsky, A.V. Tarasenko, H. Hänninen, S. Tähtinen and K. Ullakko "CRITICAL ANALYSIS OF INTERNAL FRICTION MECHANISMS IN ELECTROLYTICALLY CHARGED STABLE STAINLESS STEELS" Сб. трудов Второй конференции по высокоазотистым сталям, 21-23 апреля 1992, Киев, стр. 52-62.
5. V.G. Gavriljuk, H. Hänninen, A.V. Tarasenko, A.S. Tereshchenko and K. Ullakko "PHASE TRANSFORMATIONS AND RELAXATION PHENOMENA CAUSED BY HYDROGEN IN STABLE AUSTENITIC STAINLESS STEELS", Proceedings of the 3rd International Conference HNS 93, Kiev, Ukraine, September 14-16, 1993, pp. 519-531.

Тарасенко А.В. **Релаксационные явления, обусловленные водородом в сплавах железа с ГЦК решеткой.** Диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.07 - физика твердого тела, Институт металлофизики НАНУ, Киев, 1994 г. Защищается 5 научных работ, содержащих экспериментальные исследования релаксационных явлений, обусловленных водородом в сплавах железа с ГЦК решеткой. Установлено, что водород усиливает межатомную связь в ГЦК сплавах на основе железа. Растворение водорода в Cr-Ni и Cr-Ni-Mn аустенитах обусловливает пять пиков внутреннего трения, три из которых имеют релаксационную природу, два других являются гистерезисными и связаны с процессами, сопровождающими дегазацию наводороженного аустенита. Пики H_1 и H_2 связаны с локальной миграцией водорода в комплексах с атомами легирующих элементов.

Tarasenko A.V. **Hydrogen-related relaxation phenomena in the FCC Fe-base alloys.** Thesis for a competition of candidate's degree on physical and mathematical sciences, speciality of 01.04.07 - solid state physics, Institute of Metal Physics, National Academy of Sciences of the Ukraine, Kiev, 1994. Five scientific papers containing the experimental studies of hydrogen-related relaxation phenomena in the FCC Fe-base alloys are defended. It has been found that hydrogen strengthens an interatomic bond in the FCC Fe-base alloys. Hydrogen charging of the Cr-Ni and Cr-Ni-Mn austenites causes five internal friction peaks, three of which are of relaxation nature, the other two are hysteretic and concerned with processes that accompany hydrogen outgassing from the austenite. The H_1 and H_2 peaks are associated with the local migration of hydrogen in complexes with the substitutional solutes.

Ключові слова: водень, сплав, залізо, релаксація, тертя внутрішнє, пік, гратка кристалічна.

Підписано до друку 20.10.94р формат 60x84/16
Папір друк. Умов. друк. л. 1,0. Тираж 100 примірник. Заказ №1486

Надруковано ЦУОП ДНПП "Плодвинконсерв" м. Київ, Саксаганського , 1

455493

Ав 31.415