

## НОВІ МАТЕРІАЛИ І ТЕХНОЛОГІЇ

УДК 669.788 : 620.197

**З.А. Дурягіна, Т.Ю. Стець**

Національний університет “Львівська політехніка”,  
кафедра фізики металів та матеріалознавства

### **ВПЛИВ ВОДНЕВОГО СЕРЕДОВИЩА НА МЕХАНІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ СТАЛІ ЕП-450 ПІСЛЯ РІЗНИХ ВИДІВ ПОВЕРХНЕВОЇ ОБРОБКИ**

© Дурягіна З.А., Стець Т.Ю., 2002

**Досліджено вплив водневого середовища на стабільність механічних властивостей сталі ЕП-450 після різних видів поверхневої обробки. Показано доцільність створення захисних шарів з особливою субмікроструктурою, фазовим і напруженим станом для гальмування наводнення.**

**The influence of hydrogenic surrobdings on the stability of mechanical properties of steel EP-450 after various types of surface work up. It has been also proved that it is necessary to create the protective layers with specific submicrostructure, phase and tensed condition to hamper the flood processes.**

Відомо, що воднепроникливість багатьох матеріалів гальмується створенням захисних покриттів, до складу яких входять фази з ковалентним та іонним типом зв'язку (оксиди, карбіди, нітриди) [1]. Аналогічний ефект спостерігається, коли на поверхні вдається синтезувати бар'єрні шари з особливою субмікроструктурою, фазовим та напруженим станом, що визначає працездатність матеріалів у корозійних середовищах. Тому перспективність робіт, спрямованих на використання напередзаданої зміни стану поверхні конструкційних матеріалів різними видами поверхневої обробки, не викликає сумніву.

Поверхневі шари на сталі ЕП-450 створювались за допомогою опромінення висококонцентрованими потоками енергії: імпульсною лазерною обробкою [2], лазерним легуванням цирконієм та ніобієм [3], обробкою поверхні водневою плазмою [4]. Досліджувані зразки у вихідному стані та після вищевказаних видів поверхневої обробки випробовували на розтяг та малоциклову втому віднульовим розтягом в середовищі водню і на повітрі при підвищених температурах\*.

Адсорбція водню поверхнею матеріалу з подальшою дифузією всередину зумовлює деградацію його механічних властивостей. Цей процес залежить від багатьох факторів, визначальним з яких є стан поверхні. Для коректної оцінки поведінки матеріалу в середовищі водню, потрібно проведення механічних випробувань при комбінації великої

---

\* Випробування в середовищі газоподібного водню проводились в співпраці з Міжгалузевим центром “Протон” Фізико-механічного інституту НАН України.

кількості зовнішніх чинників, що збільшує тривалість експериментів та підвищує їх варіативність. Тому випробування здійснювали відповідно до принципів математичного планування експерименту з використанням композиційного уніформротатабельного плану другого порядку [5]. При порівняно невеликій кількості експериментальних результатів він дозволяє побудувати модель другого порядку, коректно оцінити дисперсію досвіду і дати оцінку математичній моделі. Значить вдалося одержати відповідні залежності між механічними характеристиками, структурою матеріалу та умовами випробувань.

Вважаючи матеріал сформованим об'єктом зі своєю передісторією, були вибрані параметри, які визначають характер дії середовища: температура, тиск водню, швидкість навантаження, степінь попереднього наводнювання матеріалу.

При даному підході модель відповідає поліному другого порядку від чотирьох змінних:

$$\eta(x) = f^2(x)\theta = \theta_0 + \sum_{i=1}^n \theta_i x_i + \sum_{i=1}^n \theta_{ii} x_i^2 + \sum_{i=1, j=1}^n \theta_{ij} x_i x_j, \quad (1)$$

де  $\theta$  – матриця коефіцієнтів;  $\theta_0$  – вільний член рівняння;  $x_i$  – змінний параметр.

Для областей планування

$$|x_i| < 1 \quad (i = 1, \dots, n) \quad (2)$$

і

$$\sum_{i=1}^n x_i^2 < 1 \quad (i = 1, \dots, n) \quad (3)$$

ротатабельні плани другого порядку симетричні. Комбінацією певної кількості спостережень в точці з нульовими координатами ротатабельні плани можна зробити уніформними, коли дисперсія оцінки моделі при відхиленнях від центральної точки експерименту близька до постійного значення та її можна обчислити за методом найменших квадратів [6]

$$G_n^2(\theta) = e^T (\vartheta^2 M^{-1}), \quad (4)$$

де  $e$  – одиничний вектор;  $M$  – інформаційна матриця;  $\theta$  – матриця коефіцієнтів;  $G$  – дисперсія відтворення експерименту;  $\vartheta$  – вектор коефіцієнтів.

Матрицю нормованих коефіцієнтів визначали так:

$$\begin{aligned} \theta_0 &= N^* \sum_{n=1}^N y_n + a^* \sum_{i=1}^n \sum_{n=1}^N x_{ni}^2 y_n; \\ \theta_{ii} &= a^* \sum_{n=1}^N x_{ni} + (r^* - p^*) \sum_{n=1}^N x_{ni}^2 y_n + p^* \sum_{i=1}^n \sum_{n=1}^N x_{ni}^2 y_n; \\ \theta_i &= a^{-1} \sum_{n=1}^N x_{ni} y_n; \\ \theta_{ji} &= p^{-1} \sum_{n=1}^N x_{nj} x_{ni} y_n. \end{aligned} \quad (5)$$

Оскільки визначення механічних властивостей сталі ЭП-450 в середовищі водню нами здійснювалось при постійній швидкості деформування, то виключивши один з чотирьох параметрів, подальший експеримент проводився за трифакторним планом. Такий підхід зумовлений врахуванням чутливості досліджуваного матеріалу до впливу середовища та економічності проведення експерименту.

$$\begin{matrix} -b & b & -b & b & -b & b & -b & b & -1 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ -b & -b & b & b & -b & -b & b & b & 0 & 0 & -1 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ -b & -b & -b & -b & b & b & b & b & 0 & 0 & 0 & 0 & -1 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{matrix} \quad (6)$$

де  $b = 0,594$ .

Попереднє наводнення зразків проводили при  $400^{\circ}\text{C}$  і тисках водневого середовища 2 МПа ( $C_1$ ), 9 МПа ( $C_2$ ), 15 МПа ( $C_3$ ), 30 МПа ( $C_4$ ) протягом 10 год. Для порівняння досліджували зразки у вихідному стані без наводнення ( $C_0$ ).

При плануванні експерименту була складена матриця нормування коефіцієнтів (МНК), які наведені в табл. 1.

Таблиця 1

Матриця нормованих коефіцієнтів

Нормовані коефіцієнти	-1	-b	0	b	1
Змінні параметри					
Температура випробування, $T^{\circ}\text{C}$ ( $x_1$ )	20	115	210	305	400
Тиск середовища, Р, МПа ( $x_2$ )	0	7,5	15,0	22,5	30,0
Степінь попереднього наводнення ( $x_3$ )	$C_0$	$C_1$	$C_2$	$C_3$	$C_4$

Використовуючи експериментальні дані з визначення механічних властивостей сталі ЭП-450 (за трифакторним планом) та матрицю нормованих коефіцієнтів (табл. 1), були розраховані коефіцієнти емпіричних рівнянь залежності механічних властивостей від досліджуваних параметрів.

Аналіз експериментально одержаних результатів показав, що характеристики міцності виявляють малу чутливість до випробувань в середовищі водню, у той час як характеристики пластичності, особливо відносне звуження ( $\psi$ ), найбільш чутливе до зміни зовнішніх параметрів. Це зумовлено зміною механізму руйнування при статичних випробуваннях в середовищі водню порівняно з інертною атмосферою із схеми “чашка-конус” на руйнування за схемою “чашка-конус-поверхнева тріщина”. Тому надалі йтиметься саме про відносне звуження.

Рівняння залежності  $\Psi$  від зовнішніх чинників в нормованих коефіцієнтах для сталі ЭП-450 після різних видів поверхневої обробки та у вихідному стані можна записати так:

$$\Psi_{\text{ЛАЗ. ОБР.}} = 51,9 + 12,6 x_1 - 8,9 x_2 - 1,4 x_3 - 3,8 x_1^2 - 12,3 x_2^2 - 1,3 x_3^2 + 0,25 x_1 x_2 + 4,75 x_1 x_3 + 10,75 x_2 x_3 ;$$

$$\Psi_{\text{ПЛАЗ. ОБР.}} = 53,4 + 11,3 x_1 - 9,2 x_2 - 1,1 x_3 - 3,6 x_1^2 - 12,8 x_2^2 - 2,3 x_3^2 + 1,25 x_1 x_2 + 3,47 x_1 x_3 + 12,65 x_2 x_3 ;$$

$$\Psi_{\text{ЛАЗ. ЛЕГ.}} = 50,4 + 13,1 x_1 - 8,5 x_2 - 1,6 x_3 - 3,2 x_1^2 - 11,8 x_2^2 - 1,2 x_3^2 + 0,35 x_1 x_2 + 5,38 x_1 x_3 + 10,24 x_2 x_3 ;$$

$$\Psi_{\text{ВИХ. СТАН}} = 52,7 + 12,8 x_1 - 7,6 x_2 - 2,1 x_3 - 4,1 x_1^2 - 11,7 x_2^2 - 1,5 x_3^2 + 0,37 x_1 x_2 + 6,42 x_1 x_3 + 11,34 x_2 x_3 .$$

Недоліком одержаних рівнянь є те, що в них задіяні відразу три зовнішніх чинника, які виражені не в реальних показниках, а в нормованих коефіцієнтах. Тому для спрощення розрахунків доцільно звести їх до однієї змінної, якою в нашому випадку є температура випробувань.

Отже:

$$\Psi = A + B_1 x + B_2 x^2 \quad (7)$$

Таблиця 2

Значення коефіцієнтів рівняння (7)

Коефіцієнти		Вихідний стан	Лазерна обробка	Лазерне легування	Плазмова обробка
A	Значення	34,46677	33,9961	32,76945	36,99239
	Помилка	5,11984E-15	6.08729E-15	3,33475E-15	3,45179E-15
B <sub>1</sub>	Значення	0,11162	0,10798	0,10329	0,09949
	Помилка	5.59338E-17	1.20416E-16	3.64318E-17	3.77105E-17
B <sub>2</sub>	Значення	-1,13573E-4	-1,05263E-4	-8,86427E-5	-9,9723E-5
	Помилка	1.29523E-19	6.53255E-19	8.43633E-20	8.73243E-20

Підставивши значення цих коефіцієнтів в рівняння (7), будемо графік залежності  $\psi = f(t)$  (рис. 1). До температури 400 °С графік побудований за експериментальними результатами, а в інтервалі температур 400...800 °С здійснена екстраполяція за допомогою рівняння (7).

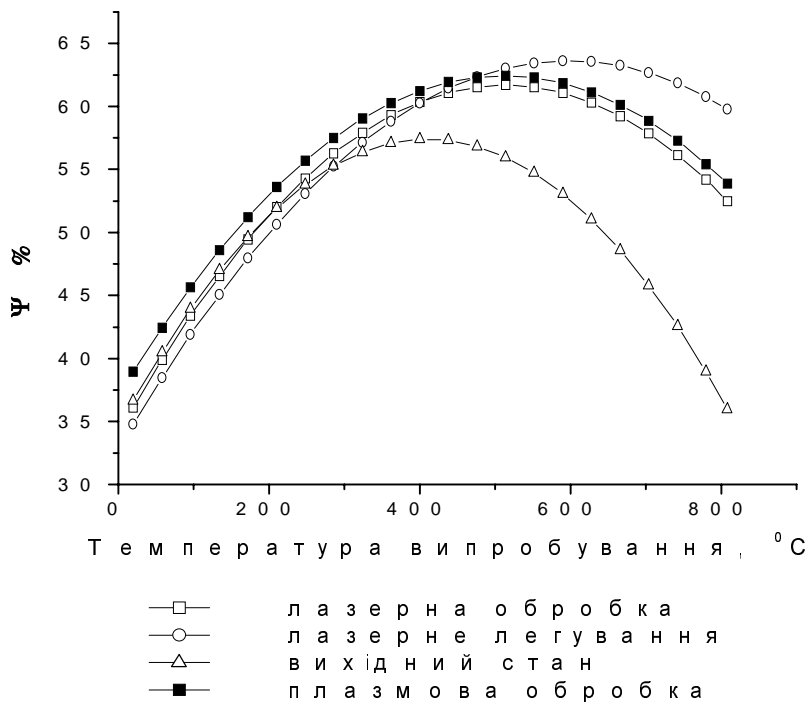


Рис. 1. Залежність відносного звуження ( $\psi$ ) сталі ЭП-450 у вихідному стані та після поверхневої обробки від температури випробувань в середовищі водню

Наведена залежність підтверджує позитивний вплив опромінення поверхні досліджуваних зразків згустком високоенергетичного променя лазера або плазми. При цьому на глибині 50–250 мкм утворюються поверхневі шари з метастабільним структурно-фазовим станом. Висококонцентрований  $\alpha$  – твердий розчин внаслідок великих швидкостей охолодження оплавленої зони ( $10^5 - 10^7$  град/с) твердне з утворенням дисперсних дендритних колоній з малим ступенем розгалужень та “комірковим” ростом окремих фрагментів структури. Спільна дія високоенергетичного удару та великих швидкостей охолодження зумовлює в приповерхневих шарах фазові перетворення та фіксує дрібнокристалічну структуру з комірковою дислокаційною будовою [7]. Збільшення межі розчинності компонентів сталі в зоні опалення зумовлює матричне утворення нерівноважних вторинних фаз (карбідів, оксидів, нітридів, інтерметалідів) з одночасним їх виділенням на дислокаціях та дефектах упакування. Додаткове введення в приповерхневу зону легуючих елементів завдяки активізації реакційної дифузії дає можливість підтримувати стехіометричний стан утворених фаз. Це створює ефект загальної гомогенізації структури і напруженого стану, що посилює захисні функції створених шарів та сприяє стабілізації їх властивостей. Саме такий структурно-фазовий стан розсосереджує оклюдований поверхнею водень, не дозволяючи накопичити небезпечної його концентрації на дефектах структури.

Як видно з рис. 1, при випробуваннях на розтяг в середовищі водню до 400 °С бар’єрні шари, створені плазмовою обробкою та лазерним легуванням гальмують процеси наводнювання порівняно із вихідним (необробленим) станом. Подальше збільшення температури до 800 °С сприяє відчутному сповільненню деградації характеристик пластичності, особливо після лазерного легування поверхні. Треба відмітити, що при руйнуванні зразків в атмосфері водню спостерігається утворення численних поверхневих тріщин на відміну від аналогічних статичних випробуваннях в інертній атмосфері, де превалюючим механізмом руйнування лишається класична схема “чашка – конус”. Тому для докладнішого з’ясування ролі бар’єрних шарів на поверхні сталі ЭП-450, доцільно провести випробування на малоциклову втому віднульовим розтягом при постійному напруженні 490 МПа з частотою прикладення 30 цикл/хв при тиску водню 15 МПа, коли руйнування матеріалу починається із зародження поверхневих тріщин на фоні макроскопічних пластичних деформацій, які охоплюють значний об’єм зразка.

За отриманими результатами випробувань сталі ЭП-450 на малоциклову втому в середовищі водню в діапазоні температур 20...400 °С побудована залежність довговічності матеріалу від температури. Використовуючи розподіл Гаусса (8), проведена екстраполяція результатів до температур 800 °С (рис. 2):

$$Y = Y_0 + \frac{A}{W \sqrt{\frac{\pi}{2}}} \cdot e^{-\frac{2(x-x_c)^2}{w^2}}, \quad (8)$$

де значення  $Y_0$ ,  $x_c$ ,  $W$ ,  $A$  наведені в табл. 3.

Характер зміни малоциклової довговічності підтверджує ефективність створення поверхневих шарів на сталі ЭП-450. Це проявляється до температур 400 °С, коли значення малоциклової довговічності суттєво збільшуються. При підвищенні температури, як і треба очікувати, спостерігається зниження довговічності. Як видно з наведених графіків (рис. 2), починаючи від 550 °С поверхнева обробка, особливо лазерне легування та плазмове обробка, гальмують швидкість деградації властивостей з подальшою їх стабілізацією.

Таблиця 3

Значення  $Y_0$ ,  $x_c$ ,  $W$ ,  $A$ 

Вид поверхневої обробки	Значення коефіцієнтів			
	$Y_0$	$x_c$	$W$	$A$
Вихідний стан	168,56324	382,6592	195,36987	1037459,659
Лазерна обробка	200,23628	452,3529	253,6246	1165238,653
Лазерне легування	800,10798	330,81944	190,11355	1085704,29172
Плазмова обробка	159,10798	350,81944	208,11355	1085704,29172

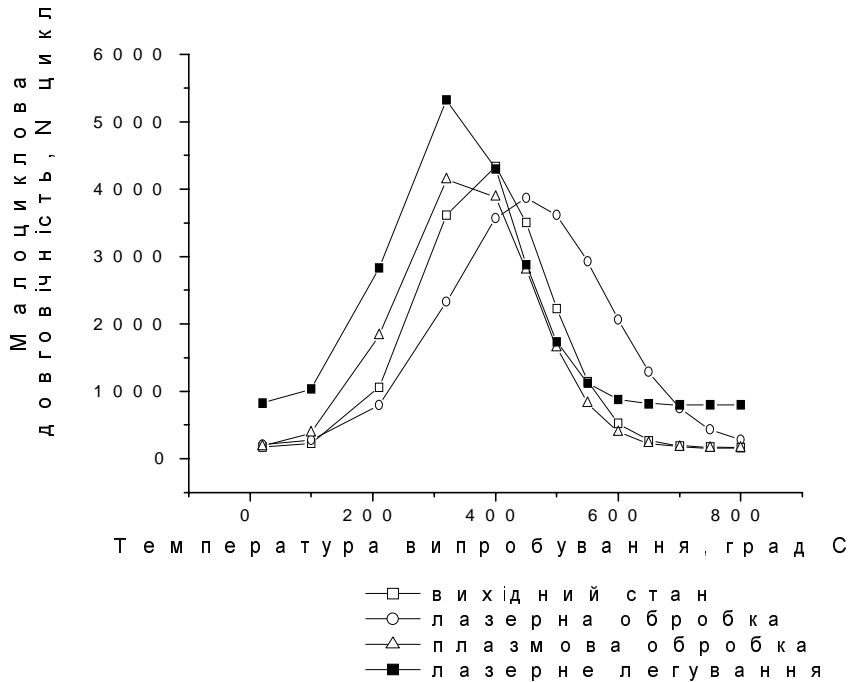


Рис. 2. Залежність малоциклової довговічності сталі ЭП-450 від температури випробувань в середовищі водню

Отже, досліджувані поверхневі шари можна використовувати для зниження негативного впливу водню на механічні властивості матеріалів. Це пов'язано з їх особливою субмікроструктурою, характером напруженого стану та певним фазовим станом. Після лазерної та плазмової обробки в зернах фериту утворюється велика кількість двійників деформації. При цьому середній розмір ділянок когерентного розсіювання та густина дислокацій, визначені при аналізі форми рентгенівських дифракційних ліній для кристалічних площин (110), змінюються на порядок [8]. За рахунок високоенергетичного удару зростає імовірність утворення в опромінених ділянках залишкових напружень стиску, що разом з їх комірковою дислокаційною будовою [7] зменшує негативний вплив водневого середовища на досліджувану сталь.

На опромінених зразках смуги ковзання з'являються вже після тридцяти циклів деформації. На межі 600 циклів від нульового прикладення напружень спостерігається розвиток множинного ковзання, що зумовлює утворення в приповерхневих шарах численних сходинок ковзання. За рахунок поперечного ковзання на границях двійників утворюються уступи, на яких можливе утворення мікротріщин. Проте загальна пластична

деформація поверхні викликає “заліковування” дефектів поверхні і утворення поряд зі смугами ковзання специфічного хвилястого рельєфу. Такі ознаки структурної фрагментації поверхні спостерігали автори [9], досліджуючи деформацію сталі 20X13 в середовищі газоподібного водню. Отже, саме фізико-механічний та енергетичний стани поверхневих шарів матеріалу є визначальними з погляду його витривалості в експлуатаційних середовищах. Фактори, які перешкоджають процесам зсувоутворення в поверхневих зернах одночасно будуть гальмувати зниження довговічності матеріалу під дією середовища.

Проведені дослідження показують перспективність робіт з керування структурою, енергетичним станом та фізико-механічними властивостями поверхневих шарів конструкційних матеріалів шляхом створення бар’єрних шарів, які гальмують процеси наводнювання матеріалу.

1. Ткачѳв В.И., Холодный В.И., Левина И.Н. Работоспособность сталей и сплавов в среде водорода. – Л., 1999. – 255 с. 2. Прохоренко В.Я., Дусягина З.А. и др. Влияние лазерной обработки на совместимость нержавеющей сталей с расплавом  $Li_{13}Pb_{83}$  // Физико-химическая механика материалов. – 1989. – № 5. – С. 103–105. 3. Дусягина З.А. Оптимізація структурно-фазового стану поверхні нержавіючих сталей лазерним легуванням // Вісн. ДУ “Львівська політехніка”. – 2000. – № 394. – С. 116–120. 4. Дусягина З.А. Використання плазмового оброблення для створення метастабільних захисних шарів на конструкційних матеріалах // Вісн. ДУ “Львівська політехніка”. – 2000. – № 396 – С. 66–68. 5. Асатурян В.И. Теория планирования эксперимента. – М., 1983, – 248 с. 6. Львовский Е.Н. Статистические методы построения эмперических формул: Учеб. пособие для вузов. – 2-е изд., перераб. и доп. – М., 1988. – 239 с. 7. Дусягина З.А., Пашечко М.І. Структурно-фазові перетворення в поверхневих шарах конструкційних матеріалів при імпульсній лазерній обробці // Металознавство та обробка металів. – 2000. – № 4. – С. 34–38. 8. Пістун І.П. Поверхневий шар і малоциклова втома сталей в агресивних середовищах. – Львів, 1997. – 160 с. 9. Карпенко Г.В., Пістун І.П., Куслицкий А.Б. Существенное уменьшение опасного воздействия водорода у сталей, упрочненных ударной волной // ДАН СССР. – 1976. – Т. 230. – № 2. – С. 392–394.