



ТЕУС

Сергій Миронович –

кандидат фізико-математичних наук, старший науковий співробітник Інституту металофізики ім. Г.В. Курдюмова НАН України,
teus.sergey@gmail.com

УДК 54-165

ЕЛЕКТРОННА КОНЦЕПЦІЯ ВОДНЕВОЇ КРИХКОСТІ МЕТАЛІВ

За матеріалами наукового повідомлення
на засіданні Президії НАН України
10 грудня 2014 року

За допомогою розрахунків із перших принципів та експериментальних методик досліджено особливості впливу водню на фізико-механічні властивості матеріалів. Показано, що теорія підсиленої воднем локалізованої пластичності адекватно описує явище водневої крихкості металів. Однак її інтерпретація в рамках механіки суцільних середовищ переоцінює значення індукованого воднем екранування пружної взаємодії між дислокаціями, а також не враховує вплив водню на електронну структуру. З огляду на зазначені особливості, запропоновано електронну концепцію водневої крихкості, згідно з якою причиною індукованого воднем знеміцнення є його вплив на електронну структуру матеріалу і, як наслідок, пружні модулі. На основі електронної концепції розроблено практичні рекомендації для підвищення водневої стійкості аустенітних сталей.

Ключові слова: воднева крихкість, електронна структура, аустенітна сталь, розрахунки з перших принципів.

Вступ

Роль водню в нашому житті зростає з кожним днем. Основними причинами того, що воднева енергетика поступово стає одним із пріоритетних напрямів науково-технічного прогресу, є наближення світової енергетичної кризи, пов'язане з обмеженістю запасів традиційних викопних енергоносіїв, та погіршення екологічної ситуації, зумовлене збільшенням шкідливих викидів від спалювання вуглеводнів. Усе це стимулює пошук нових екологічно чистих джерел енергії. Водневі технології застосовують у найрізноманітніших галузях промисловості, починаючи від виробництва компактних джерел живлення і аж до будівництва надсучасних електростанцій. Крім того, водневі технології активно впроваджуються в автомобілебудування з метою подолання проблеми забруднення навколишнього середовища.

Сьогодні розвиток водневої енергетики стримується невирішеністю багатьох проблем, однією з яких є проблема зберіган-

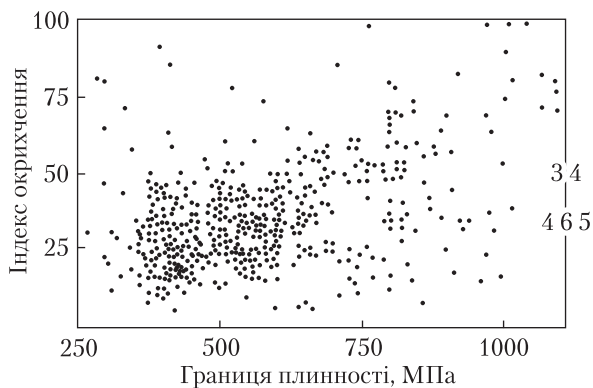


Рис. 1. Залежність ступеня водневої крихкості від границі плинності

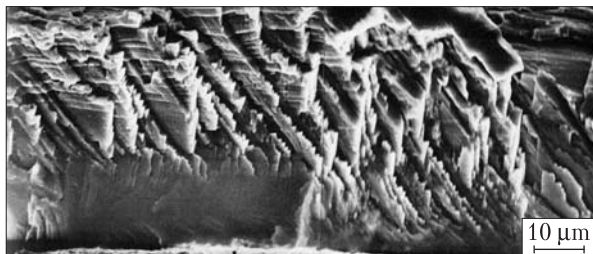


Рис. 2. Фрактографія руйнування наводненої аустенітної сталі типу AISI 316

ня й транспортування водню. Вона пов'язана з явищем водневого окрихнення, що виявляється у передчасному руйнуванні матеріалів. Аналіз великої кількості конструкційних матеріалів свідчить про те, що найперспективнішими для потреб водневої енергетики є аустенітні сталі — сплави на основі заліза з гранецентрованою кубичною ґраткою, які оптимізують додаванням інших хімічних елементів. Аустенітні сталі мають значно менший ступінь окрихнення порівняно, наприклад, з феритними сталями, а також відносно високу корозійну стійкість.

Перші дослідження водневої крихкості проводили лише за допомогою аналізу залежності величини крихкості від механічних характеристик матеріалів. Так, на рис. 1 наведено результати дослідження, під час якого було виконано 465 вимірювань на 34 типах сталей. Як можна бачити, кореляції між цими вели-

чинами немає, тобто характеристика міцності сталі не відіграє вирішальної ролі у водневій крихкості. Цей висновок спонукав дослідників до подальших пошуків механізмів водневого окрихнення.

Моделі водневої крихкості

На сьогодні запропоновано багато моделей водневої крихкості матеріалів, однак найбільш поширеними й фізично обґрунтованими можна вважати декогезійний механізм крихкості та механізм підсиленої воднем локалізованої пластичності.

Декогезійний механізм водневої крихкості є одним із перших і найчастіше згадуваних у літературі фізично обґрунтованих механізмів. Згідно з цією моделлю, дисоціативна адсорбція водню тріщиною спричинює його перерозподіл біля вершини тріщини відповідно до градієнта діючих гідростатичних напружень у цій зоні, що призводить до послаблення між-атомних зв'язків та формування мікротріщини, яка об'єднується з основною. Істотним недоліком цієї моделі є повне ігнорування ролі дислокацій у процесі зародження мікротріщини. Наприклад, фрактографія високої роздільної здатності вказує на ознаки пластичного руйнування. Як видно з рис. 2, профіль руйнування свідчить про те, що тріщина поширюється вздовж площин ковзання, що перетинаються. Отже, саме дислокаційне ковзання зумовлює зародження мікротріщин.

Найбільшої популярності набув механізм підсиленої воднем локалізованої пластичності, згідно з яким водень сприяє екрануванню пружної взаємодії між дислокаціями, а також між дислокаціями та іншими пружними центрами, що призводить до підвищеної рухливості дислокацій і раннього утворення мікротріщин. Проте ця модель також має ряд недоліків. По-перше, з неї випливає, що чим більшою є густина водневих атмосфер навколо дислокацій, тим сильнішим має бути ефект екранування пружної взаємодії між ними.

У табл. 1 поєднано дані щодо впливу легуючих елементів на величину водневої крихкості,

визначеної за допомогою механічних випробувань, та на значення ентальпії зв'язку атомів водню з дислокаціями, визначеної за допомогою методики внутрішнього тертя. Слід зазначити, що ентальпія зв'язку атомів водню з дислокаціями характеризує густину водневих атмосфер навколо них. Отже, як впливає з отриманих результатів, величина водневої крихкості не залежить від значення ентальпії зв'язку. Тобто легуючі елементи впливають на водневу крихкість, не змінюючи екранування пружної взаємодії між дислокаціями.

По-друге, оскільки модель підсиленої воднем локалізованої пластичності було розроблено в рамках механіки суцільних середовищ, то в розрахунках атом водню не ідентифіковано як хімічний елемент. У моделі його розглядають лише як точковий дефект, що створює поле напружень. Це означає, що основні результати моделі мають бути справедливими і для інших елементів, наприклад азоту чи вуглецю. Проте, якщо і є подібність між впливом водню та азоту на механічні характеристики матеріалів, то нічого подібного не спостерігається у випадку з вуглецем. На рис. 3 наведено результати дослідження впливу водню на амплітудозалежне внутрішнє тертя аустенітної залізохромнікелевої сталі, а на рис. 4 — результати за подібною експериментальною методикою для систем з азотом і вуглецем. Кути нахилу амплітудозалежної частини кривих відповідають ампліту-

Таблиця 1. Вплив хімічного складу на ентальпію зв'язку між атомами водню і дислокаціями H_b та на водневу крихкість НЕ. Наводнення відбувалося впродовж 72 год за густини струму 50 mA/cm^2

Сталь	$H_b \pm 0,01, \text{ eV}$	$HE = [(\delta_N - \delta_0)/\delta_0] \times 100, \%$
Cr15Ni25	0,11	94,5
Cr15Ni40	0,12	99,2
Cr25Ni25	0,12	63,0
Cr15Ni25Cu2	0,10	96,9
Cr15Ni25Al2	0,11	95,0
Cr15Ni25Si2	0,11	84,3
Cr15Ni25Mn15	0,11	79,9

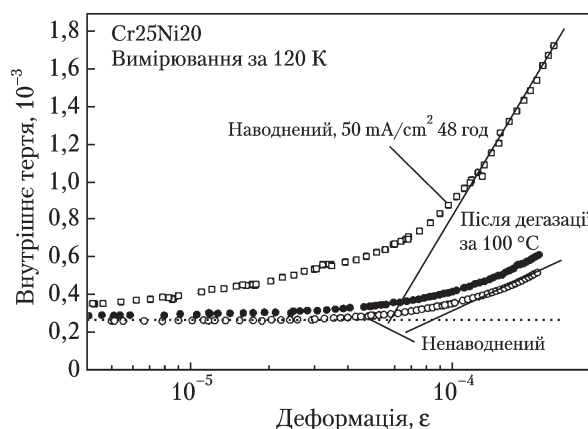


Рис. 3. Вплив водню на амплітудозалежне внутрішнє тертя сталі Cr25Ni20 (температура — 120 К, частота коливань — 1 Гц, швидкість нагрівання — 1,5 К/хв)

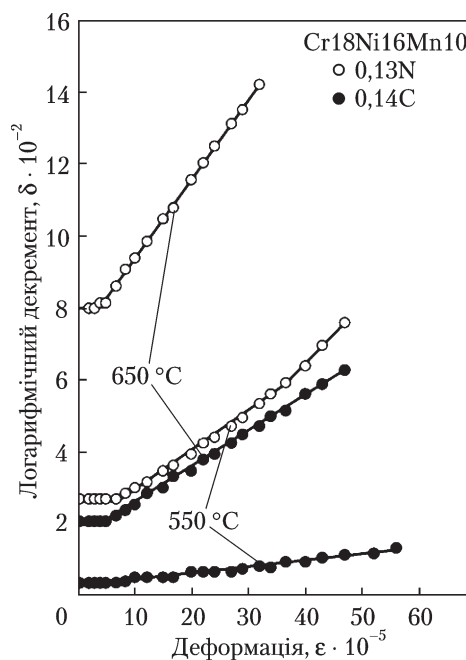


Рис. 4. Вплив азоту і вуглецю на амплітудозалежне внутрішнє тертя сталі Cr18Ni16Mn10

ді коливань дислокаційних сегментів і є характеристикою дислокаційної рухливості. Аналізуючи ці дані, можна дійти висновку, що розчинення водню спричинює зниження напруги старту дислокаційних джерел та підвищення дислокаційної рухливості. Порівняння впливу азоту і вуглецю свідчить про те, що, незважа-

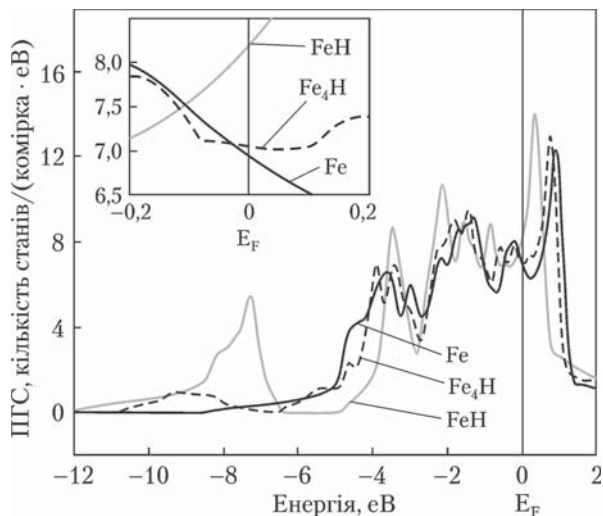


Рис. 5. Вплив водню на повну густину електронних станів (ПГС) у ГЦК-залізі. Вставка демонструє ситуацію на рівні Фермі

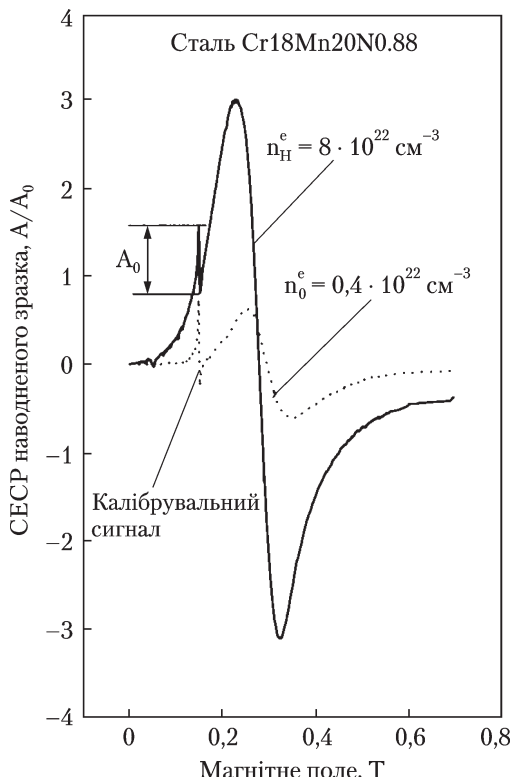


Рис. 6. Електрон-спіновий резонанс наводненої і не-наводненої сталі Cr18Mn20N0,88 ($T = 77$ К). Сигнал калібрування містить 10^{15} спінів електронів і знаходиться в лівій частині основного сигналу

ючи на однакові пружні дисторсії, зумовлені практично однаковими атомними розмірами елементів, азот, на відміну від вуглецю, підвищує дислокаційну рухливість. Варто зазначити, що, виходячи з пружного наближення моделі підсиленої воднем локалізованої пластичності, вплив на дислокаційну швидкість обох елементів (азоту і вуглецю) має бути однаковим.

Електронна концепція водневої крихкості

Наведена в попередньому розділі аналогія щодо впливу водню й азоту на дислокаційні, а отже, і механічні властивості та відмінності ефектів, зумовлених атомами вуглецю, дає змогу припустити, що причиною такої поведінки може бути вплив цих елементів на електронну структуру матеріалу. За допомогою розрахунків із перших принципів було розраховано вплив водню на густину електронних станів у ГЦК-залізі (рис. 5). Розчиняючись, водень утворює зв'язані стани нижче металічної d -смуги і зміщує густину станів системи в бік вищих значень енергії, що приводить до збільшення густини станів на рівні Фермі. Це, у свою чергу, виявляється у підвищенні концентрації електронів провідності. Отриманий теоретично результат корелює з експериментальними даними. На рис. 6 показано сигнал електрон-спінового резонансу наводненої та ненаводненої сталей. Як видно з цих даних, концентрація вільних електронів у наводненому зразку є значно вищою порівняно з ненаводненим. Результати розрахунку впливу водню на просторовий розподіл електронної густини (рис. 7) свідчать, що в околі атомів водню густина валентних електронів є підвищеною. Отже, атоми водню переміщуються по кристалічній ґратці в оточенні хмари електронів провідності.

Для аналізу наслідків цих ефектів для механічних властивостей було розраховано тензор механічних напружень, з якого визначено значення модулю зсуву. Дані щодо впливу водню на модуль зсуву представлено в табл. 2. Як

можна бачити, насичення воднем призводить до зменшення цього значення.

Індуковане воднем зниження модуля зсуву спричинює зменшення напруги старту дислокаційних джерел, зниження лінійного натягу дислокацій, тобто підвищення їх рухливості, а також зменшення відстані між дислокаціями в планарних скупченнях. Отже, можна визначити певні кореляції між впливом водню на електронну структуру і наслідками для механічних властивостей. Локальне збільшення концентрації електронів провідності в атмосферах навколо дислокацій зумовлює зниження значення модуля зсуву, в результаті чого відбувається раннє зародження дислокацій, підвищується їх швидкість та зменшується відстань між дислокаціями в скупченнях. Це, у свою чергу, призводить до збільшення напруги на головну дислокацію і сприяє ранньому зародженню мікротріщин.

Підвищення водневої стійкості сталей

На відміну від безперспективної для застосування на практиці моделі підсиленої воднем локалізованої пластичності, розробленої в рамках механіки суцільних середовищ, можна, ґрунтуючись на електронній концепції, запропонувати ідею практичної реалізації підвищення стійкості сталей до водневої крихкості. Як свідчать результати досліджень впливу водню на електронну структуру, механічні властивості наводненої аустенітної сталі можна поліпшити в тому разі, якщо легуючі елементи здатні знижувати густину станів на рівні Фермі, що має виявитися у зменшенні концентрації електронів провідності.

За допомогою електрон-спінового резонансу було проаналізовано вплив легуючих елементів на концентрацію електронів провідності в сталях і показано, що в аустенітних сталях хром, молібден і марганець знижують, тоді як нікель, мідь, кремній і алюміній збільшують концентрацію електронів провідності. Отже, можна помітити таку закономірність: легування елементами, які розміщені в періодичній

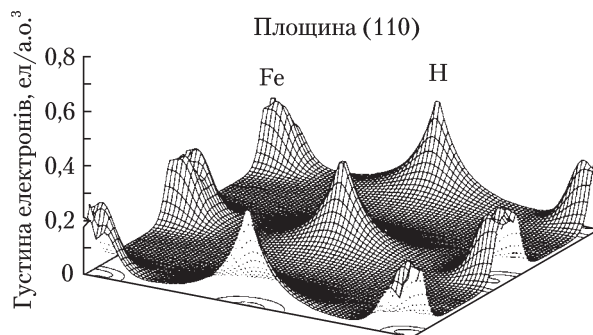


Рис. 7. Просторовий розподіл густини валентних електронів у площині (110) в ГЦК-FeH твердому розчині

Таблиця 2. Вплив водню на повну густину станів (ПГС) на рівні Фермі та на модуль зсуву в ГЦК-залізі

Система	ПГС, (станів/ком. × eV)	C_{44} , ГПа
Fe	6,90	279
Fe ₄ H	7,06	229
FeH	8,20	186

Таблиця 3. Вплив легуючих елементів на водневу крихкість аустенітних сталей, що наводнювалися впродовж 72 год за густини струму 50 мА/см²

Сталь	HE = = $[(\delta_H - \delta_0)/\delta_0] \times 100, \%$
Cr18Ni18Mn10	68,0
Cr18Ni18Mn16 ↓	60,0
Cr18Ni18Mn11Mo2 ↓	65,5
Cr25Ni25 ↓	63,0
Cr15Ni25 ↑	94,5
Cr15Ni25Cu2 ↑	97,0
Cr15Ni40 ↑	99,2

таблиці зліва від заліза, може бути ефективним для запобігання водневій крихкості. Цей висновок повністю підтверджується також аналізом впливу легуючих елементів на величину водневої крихкості в аустенітних сталях. Як випливає з даних, наведених у табл. 3, легування аустенітної сталі хромом, марганцем і молібденом сприяє зниженню негативного ефекту водню.

Висновки

Проведені теоретичні та експериментальні дослідження показали, що гіпотеза підсиленої воднем локалізованої пластичності, розроблена в рамках механіки суцільних середовищ, не пояснює природу водневої крихкості і не прийнятна для практичного застосування.

Запропоновано електронну концепцію посиленої воднем локалізованої пластичності, згідно з якою причиною водневої крихкості є індуковане воднем збільшення густини електронних станів на рівні Фермі і, відповідно,

підвищення концентрації електронів провідності.

На основі електронної моделі водневої крихкості розроблено практичні рекомендації для підвищення водневої стійкості аустенітних сталей.

Доповідач висловлює велику подяку співавторам робіт, на основі яких зроблено це повідомлення, а саме: проф., д.т.н. В.Г. Гаврилюку, к.ф.-м.н. В.М. Шиванюку (Інститут металофізики ім. Г.В. Курдюмова НАН України) і проф., д.ф.-м.н. Б.Д. Шаніній (Інститут фізики напівпровідників ім. В.Є. Лашкарьова НАН України).

S.M. Teus

Институт металлофизики им. Г.В. Курдюмова Национальной академии наук Украины
бул. Акад. Вернадского, 36, Киев, 03680, Украина

ЕЛЕКТРОННАЯ КОНЦЕПЦИЯ ВОДОРОДНОЙ ХРУПКОСТИ МЕТАЛЛОВ

При помощи расчетов из первых принципов и экспериментальных методик исследованы особенности влияния водорода на физико-механические свойства материалов. Показано, что теория усиленной водородом локализованной пластичности адекватно описывает явление водородной хрупкости металлов. Однако ее интерпретация в рамках механики сплошных сред переоценивает значение индуцированного водородом экранирования упругих взаимодействий между дислокациями, а также не учитывает влияния водорода на электронную структуру. Принимая во внимание указанные особенности, предложена электронная концепция водородной хрупкости, согласно которой причиной индуцированной водородом хрупкости является его влияние на электронную структуру материала и, как следствие, упругие модули. Основываясь на электронной концепции, разработаны практические рекомендации для повышения водородной стойкости аустенитных сталей.

Ключевые слова: водородная хрупкость, электронная структура, аустенитная сталь, расчеты из первых принципов.

S.M. Teus

Kurdyumov Institute for Metal Physics of National Academy of Sciences of Ukraine
36 Vernadsky Ave., Kyiv, 03680, Ukraine

ELECTRON CONCEPT FOR HYDROGEN BRITTLENESS OF METALS

Hydrogen effects on the physical and mechanical properties of materials are studied by means of first principles calculations and experimental methods. It is shown that hydrogen enhanced localized plasticity model adequately describes the phenomenon of hydrogen embrittlement of metals. Nevertheless its description within the framework of continuum mechanics overestimates the level of hydrogen induced shielding of elastic interactions between dislocations and also doesn't take into account the hydrogen effect on the electron structure. Taking into account the peculiarities mentioned, the electron approach of hydrogen brittleness is developed, according to which the cause of hydrogen induced brittleness is its influence on the electron structure of materials and, as a consequence, on the elastic moduli. Based on the electron concept the practical recommendations for the increase of the resistance from hydrogen brittleness of austenitic steels are developed.

Keywords: hydrogen embrittlement, electron structure, austenitic steel, first principles calculations.