

Vpliv prehodnih elementov in njihovih karbidov na aktivacijsko in vezalno energijo pasti v mikrolegiranih jeklih

The Influence of Transition Metals and their Carbides on Trap Activation and Binding Energy in Microalloyed Steels

Prejem rokopisa - received: 1996-10-04; sprejem za objavo - accepted for publication: 1997-01-17

L. Vehovar, Inštitut za kovinske materiale in tehnologije, Ljubljana
S. Ažman, ACRONI Jesenice

Delo je povezano z raziskavami vpliva različnih pasti, ki jih tvorijo bodisi substitucijsko raztopljeni prehodni elementi IV. in V. skupine periodnega sistema (Nb, V, Ti in Mo) bodisi z njihovimi karbidi in imajo pomembno vlogo pri učvrščenju matrice (povečanje mehanskih lastnosti) po termomehanski obdelavi. Pasti so neposredno povezane s procesi vodikčenja, katerih kinetika je odvisna od vezalne energije pasti in njihove energije aktivacije.

Z metodo permeacije, ki omogoča določevanje difuzijske konstante, je bilo ugotovljeno, da imata Fe-V-C in Fe-Nb najdaljši časovni zaostanek pri temperaturni kombinaciji 298 K in 323 K. To pomeni, da pri obeh zlitinah lahko pričakujemo največjo aktivacijsko in vezalno energijo pasti v obliki VC_x-karbidov oz. substitucijsko raztopljenih Nb atomov.

Iz difuzijskih konstant izračunane E_{VP} in E_{AP} pasti potrjujejo zgornjo predpostavko, da obstajajo znatne razlike pri obeh energijah. V ternarnih sistemih Fe-Me-C ima NbC_x-karbid najmanjšo E_{VP} za vodik (2,42 kJ/mol), to pa ne omogoča koncentracije tiste kritične količine H-atomov v njegovi okolici, s katero bi po različnih mehanizmi delovanja vodika lahko prišlo do nukleacije mikrorazpok, s koalescenco teh pa bi nastale makrorazpoke. Taisti karbid ima tudi najmanjšo E_{AP} (16, 12 kJ/mol), kar pomeni, da se že vezani vodik lahko hitro iztrga iz objema pasti, od koder lahko hitro migrira v urejeno kristalno mrežo in od tod iz kovine.

Izdelava jekla, odpornega proti vodikovi krhkosti, je torej možna z legiranjem z niobijem, pa tudi molibdenom in titanom, prebitki nekaterih prehodnih elementov, ki niso vezani v karbid, pa so škodljivi.

Ključne besede: vodikova krhkost, prehodni elementi, difuzijske konstante, aktivacijska in vezalna energija

This research work is linked with investigations concerned the influence of different traps i.e. substitutionally dissolved transition metals of the IV. and V. period of the Periodic System (Nb, V, Ti and Mo) or their carbides, which play an important role in the strengthening process of the matrix (mechanical properties increased) after thermomechanical treatment. Traps are directly in connection with the process of charging of hydrogen into the crystal lattice, and particularly with the trap binding or trap activation energy.

With the permeation method which makes possible the determination of diffusion constant, was established that Fe-V-C and Fe-Nb have the largest t_{lag} at the temperature combination 298 and 323 K. That behaviour means, that of both sorts of alloys could be expected the greatest activation and binding energy of traps in the form of VC_x carbides or substitutionally dissolved Nb-atoms.

From diffusion constants calculated trap binding energy (E_{VP}) and trap activation energy (E_{AP}) confirm the assumption of large differences in both energies. In ternary Fe-Me-C systems NbC_x carbides show the lowest E_{VP} for hydrogen (-2.42 kJ/mol), but that does not cause a critical concentration of H-atoms at trap sites. For this reason, according to different mechanisms, no nucleation of cracks and growth of macrocracks with their coalescence is possible. The same carbides show the lowest E_{AP} (16.12 kJ/mol) needed for hydrogen to escape from trap sites to normal lattice sites or to the outer surface.

Production of steel resistant to hydrogen embrittlement is therefore possible by alloying with Nb or even Mo or Ti, however the excessive amount of elements as Ti or Nb in solid solution is detrimental.

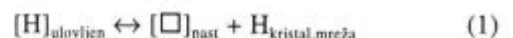
Key words: hydrogen embrittlement, transition metals, diffusion constants, activation and binding energy

1. Uvod

Za razumevanje vodikove krhkosti so pomembni energijski odnosi med intersticijsko raztopljenim atomskim vodikom v kovini in pastmi. Splošen pogled na energijski nivo vodika v neposredni okolici pasti je prikazan na **sliki 1**. Za procese vodikčenja kovin je torej pomembno definirati aktivacijsko energijo pasti (E_{AP}), ki dejansko določa hitrost sproščanja vodika iz okolice pasti in vezalno energijo pasti (E_{VP}), s katero ta zadržuje vodik v svoji neposredni bližini. Povsem jasno je, da vodikovo krhkost potencira velika vezalna energija, pri kateri se v okolici pasti lahko akumulira ustrezna kritična količina vodika, ki omogoča nastajanje mikro razpok in njihovo

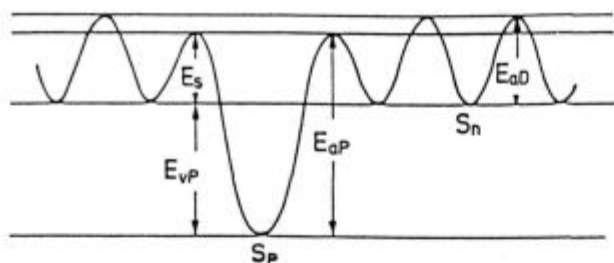
koalescenco v večje. Oba parametra (E_{AP} in E_{VP}) dajeta odgovor na različne anomalije, ki so povezane z difuzivnostjo vodika v kovini. Večja ali manjša mobilnost vodika pa je odvisna od značaja pasti. Kovine, ki so odporne proti vodikovi krhkosti, imajo lahko veliko sposobnost difuzije za vodik, toda premalo tistih pasti, ki so sposobne vezati dovolj veliko količino vodika, ki kasneje na teh lokacijah deluje destruktivno po različnih mehanizmi¹.

Reakcijo sproščanja na površini pasti adsorbiranega vodika lahko zapišemo z enačbo (1).



Hitrost sproščanja vodika iz mesta ujetja je podana na način, kot je to prikazano z enačbo (2), ker je proces (1) izrazito temperaturno odvisen.

¹ Prof. dr. Leopold Vehovar,
Inštitut za kovinske materiale in tehnologije,
Lepa pot 11, 1000 Ljubljana, Slovenija



Slika 1: Energijski nivo vodika v okolici pasti. E_{aD} = aktivacijska energija za difuzijo vodika v urejeni kristalni mreži; E_s = energija sedla; E_{vp} = vezalna energija pasti; E_{ap} = aktivacijska energija pasti; S_p = mesto ujetja vodika (pasti); S_n = mesto v urejeni kristalni mreži

Fig. 1: Energy level of hydrogen around a trapping site. E_{aD} = activation energy of hydrogen diffusion in normal lattice; E_s = saddle point energy; E_{vp} = trap binding energy; E_{ap} = trap activation energy; S_p = trapping site; S_n = normal interstitial site

$$\frac{dx_p}{dt} = A (1-x_p) \exp\left(-\frac{E_{ap}}{RT}\right), \quad (2)$$

pri čemer so:

x_p $(C_{x0} - C_{xp})/C_{x0}$

C_{x0} delež vodika v okolici pasti pri $t = 0$

C_{xp} delež vodika v okolici pasti pri $t \neq 0$

A reakcijska konstanta

R plinska konstanta

T absolutna temperatura

V enačbi (2) pomeni izraz $(1-x_p)$ količino vodika, ki je ostal v okolici pasti, in $\exp(-E_{ap}/RT)$ možnost, da bo vodik premagal energijski prag, ki je med pastjo in osnovno kristalno mrežo.

S slike 1 lahko sklepamo, da sta odločujoča parametra vodikove krhkosti vezalna energija med pastmi in vodikom ter aktivacijska energija pasti. Vezalna energija med pastmi in H-atomi je tisti odločujoči faktor, ki je odgovoren za količino akumuliranega vodika v okolici pasti, torej tistega, ki bo po različnih mehanizmi povzročal destruktivni napad kovine, aktivacijska energija pasti pa tisti faktor, ki pove, kakšna energija je potrebna, da bo H-atom pobegnil iz objema pasti v kristalno mrežo. Povsem jasno je, da sta obe energiji značilni za neko vrsto pasti in povsem drugačni za drugo vrsto. Narava pasti torej odloča, ali se bo v njeni okolici zbrala tista kritična količina H-atomov, ki bo sposobna inicirati razpoko in vzdrževati njeno rast oz. pri kateri energiji so H-atomi sposobni pobegniti iz objema pasti nazaj v kristalno mrežo. Dejstvo je, da med pastjo in vodikom obstaja vez, ki omogoča, da je vodik trdno priklenjen na past (močna past) ali pa obstaja možnost, da se ta lahko tudi vrne v osnovno, tj. "urejeno kristalno mrežo". Če naraščata vezalna in aktivacijska energija, narašča sposobnost vezave H-atomov na past, pa tudi več energije bi morali vnesti (npr. dvig temperature žarjenja pri izgonu vodika iz kovine, ki je bila vodičena), da bi se vodik ločil od pasti.

2. Raziskave

2.1 Izdelava zlitin, njihova kemična sestava in mikrostruktura

V raziskovalne namene je bilo izdelanih 14 zlitin; poleg zelo čistega α -Fe še zlitine binarnega Fe-Me in ternarnega Fe-Me-C tipa (Me pomeni legirni element). Vložek, potreben za izdelavo zlitin, je bil v vseh primerih izjemno čist (99,99 ali še višje čistote), da ne bi vnesli dodatne pasti z nedefinirano aktivnostjo do vodika. Za pretaljevanje je bila uporabljena indukcijska peč s posebnim, v te namene izdelanim pretaljevalnim keramičnim loncem, ki je omogočal delo pri nadtlaku čistega argona. Talina s temperaturo ca. 1680 °C je bila 30 min. homogenizirana, zatem pa ohlajana v peči v atmosferi argona.

Količina Me = Nb, V, Ti, Mo v sistemu Fe-Me ali Fe-Me-C je bila približno 0,2 at. %. Planirana količina ogljika je bila od ca. 0,06 do 0,08%, razmerje Me:C = 4:1. Takšno razmerje daje verjetnost, da ni ne prostega Me, niti prostega C, temveč sta oba vezana kot Me_2C .

Tabela 1: Kemična sestava preiskovanih zlitin

Table 1: Chemical composition of investigated alloys

Material	Delež legirnih elementov v mas. %
α -Fe	100 % Fe
Fe-Nb-C	0,35 % Nb, 0,066 % C
Fe-V-C	0,19 % V, 0,081 % C
Fe-Ti-C	0,22 % Ti, 0,074 % C
Fe-Mo-C	0,33 % Mo, 0,065 % C
Fe-Nb	0,35 % Nb
Fe-V	0,19 % V
Fe-Ti	0,21 % Ti
Fe-Mo	0,36 % Mo
Fe-Nb-C-Ni	0,35 % Nb, 0,066 % C, 0,5 % Ni
Fe-Nb	1 % Nb
Fe-V	0,7 % V
Fe-Ti	1 % Ti
Fe-Mo	1,2 % Mo

Substitucijsko raztopljeni legirni elementi in v matri izločeni karbidi so pasti za vodik, zato je bilo potrebno s posebno toplotno obdelavo doseči enakomerno porazdelitev teh elementov ali njihovo pretvorbo v karbide. Binarne in ternarne zlitine so bile 24 ur topilno žarjene pri temperaturi 1057 °C in gašene v vodi. Ternarne zlitine pa so bile še 300 ur dodatno žarjene pri 597 °C z namenom, da bi legirni elementi v celoti tvorili karbide. Tako toplotno obdelane zlitine so bile izhodni material za vse kasnejše raziskave, povezane z energijskimi nivoji pasti in energijami interakcije med njimi ter intersticijsko raztopljenim vodikom v kristalni mreži.

2.2 Meritve permeabilnosti zlitin za vodik

Vodikova krhkost je zasnovana na t.i. "teoriji pasti"^{2,3,4}, kar pomeni, da z naraščanjem teh postaja kovina



Slika 2: Sklop aparatur za merjenje permeabilnosti kovin za vodik

Fig. 2: Equipment for measuring the hydrogen permeability in metals

občutljivejša za delovanje vodika. Toda bolj kot količina pasti določa tovrstno odpornost njena narava. Krivulja transporta vodika skozi kovino lahko torej ponazarja količino in naravo pasti.

Na takšnih zakonitostih sta Devanathan in Stachurski⁵ zasnovala "metodo permeacije" za vodik. Način merjenja je prikazan na **sliki 2**. Desni del celice je katodni predel, v katerem nastajajo protoni vodika (H^+ ioni) oz. po reakciji teh z elektroni na membrani (delovni vzorec) atomski vodik, ki se adsorbira (H_{ad}) na površini katode. S te površine bo vodik bodisi difundiral v kovino, bodisi na katodni površini reagiral še z drugim H_{ad} v H_2 in se s katalitično rekombinacijo ali elektrokemično desorpcijo odvojil s te površine. Delovni vzorec je na anodni strani elektrolitsko prevlečen s paladijem (ca. 7 μm Pd-plasti). Atomski vodik, ki se v membrani ne ujame v pasti, difundira do anodno polariziranega predela membrane (levi del celice), kjer se na površini paladija oksidira v vodikov proton. Nastajanje protona vodika povzroča neko gostoto toka, izraženo v $\mu A/cm^2$, ki je dejansko permeabilnost. Stacionarni tok vodika skozi membrano oz. na anodni površini transformiran v proton vodika pa je P_∞ , ki ga dosežemo po zasedbi vseh pasti v membrani. Značilen zapis prehoda atomskega vodika skozi kovinsko membrano je prikazan na **sliki 3**.

Iz takšnega diagrama sta Devanathan in Stachurski določila difuzijsko konstanto (D), in sicer z metodo časovnega zaostanka (t_{lag}), ki je enostavna, vendar še vedno dovolj natančna. Z integriranjem prikazane krivulje lahko ugotovimo količino difundiranega vodika za vsako časovno obdobje katodne polarizacije. Če torej ekstrapoliramo zapis količine vodika s časom, dobimo

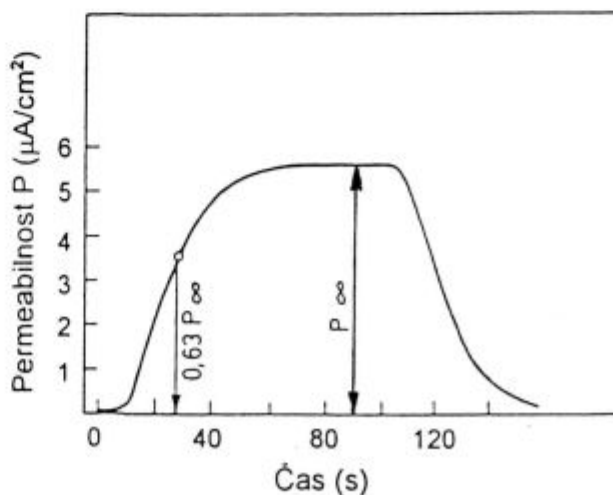
časovni zaostanek t_{lag} , ki je povezan z difuzijsko konstanto in membrano z debelino L , po enačbi:

$$t_{lag} = \frac{L^2}{6D} \quad (3)$$

Avtorja sta potrdila, da se metoda časovnega zaostanka najlažje uporablja tako, da se določi čas, v katerem je permeabilnost dosegla vrednost, ki je 0,6299-kratna vrednost za stacionarno stanje pretoka vodika skozi membrano. Iz tega sledi:

$$t_{lag} = 0,63 P_\infty = \frac{L^2}{6D} \quad (3)$$

Čim daljši je torej čas, potreben za prehod vodika skozi membrano, tem večji je t_{lag} in manjša je difuzijska



Slika 3: Značilen zapis prehoda vodika skozi kovinsko membrano

Fig. 3: Typical permeation transient plot for hydrogen in metal membrane

konstanta. Takšno stanje je posledica vezave nekega deleža vodika v pasti.

Rezultati meritev permeabilnosti s parametri, ki omogočajo izračun difuzijske konstante D_L za α -Fe in D_A za zlitine, so prikazani v tabeli 2.

Tabela 2: Rezultati meritev permeabilnosti za vodik v α -Fe in zlitinah

Table 2: Permeability measurements for hydrogen in α -Fe and in alloys

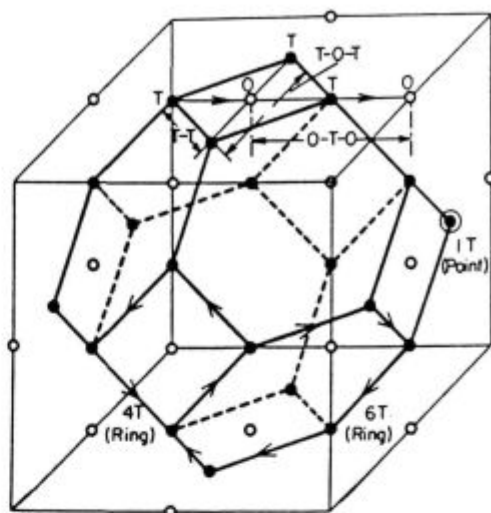
Material	Stacionarni tok P_{∞} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)		Časovni zaostanek t_{lag} (s)		Difuzijska konstanta D_L , D_A ($\times 10^{-7}$, cm^2s^{-1})	
	298 K	323 K	298 K	323 K	$D_{298\text{ K}}$	$D_{323\text{ K}}$
α -Fe	250	163	158	103	95	146
Fe-Nb-C	126,5	90,19	6480	4080	2,23	3,69
Fe-V-C	233,4	98,53	12320	4222	1,22	3,56
Fe-Ti-C	99,82	81,67	5640	3120	2,67	4,82
Fe-Mo-C	85,85	126,4	9120	4680	1,65	3,21
Fe-Nb	270,3	109,9	14000	4980	1,07	3,02
Fe-V	127,4	73,03	8667	4860	1,74	3,09
Fe-Ti	183,9	97,42	8778	3660	1,71	4,11
Fe-Mo	151,5	99,29	4778	2400	3,15	6,27

Iz rezultatov v tabelah 2 sledi, da imata zlitini Fe-V-C in Fe-Nb najdaljši časovni zaostanek pri temperaturni kombinaciji 298 K in 323 K. To pomeni, da lahko pri teh zlitinah pričakujemo največjo aktivacijsko in vezalno energijo pasti v obliki VC_x -karbidov oz. substitucijsko raztopljenih Nb-atomov. Dodatno je možno skleniti, da karbidi ali substitucijsko raztopljeni atomi prehodnih elementov znatno znižujejo permeabilnost kovine za vodik v vseh sistemih, pri čemer je prevladujoč tovrstni vpliv VC_x in Nb.

2.3 Določanje aktivacijske energije pasti (E_{ap}) in vezalne energije pasti za vodik (E_{vp}) na osnovi elektrokemičnih merjenj permeabilnosti

Difuzija atomov vodika v kovini je v neposredni povezavi z energijskimi pragovi, ki jih morajo ti premagovati, da bi se bodisi vezali na past, ali pobegnili iz njihovega objema. Intersticijsko raztopljeni H-atom pa so lahko v kubični prostorsko centrirani kristalni mreži železa vezani tudi na oktaedralna in tetraedralna mesta, navadno zasedena s kisikom in ogljikom, ali pa se vodik izogne različnim pastem s tuneliranjem (slika 4)^{6,7,8}.

Na difuzijske procese vodika torej ne vplivajo le številne pasti, temveč so določene predpostavke o naravi pasti in nekateri difuzijski izračuni lahko delno popačeni s tuneliranjem. Tetraedralna mesta so bolj stabilna in zasedena z atomi vodika (skoki vodika $\text{T} \rightarrow \text{T}$) pri nižjih temperaturah, oktaedralna pa z vodikom pri višjih temperaturah, kar omogočajo skoki vodika v kombinaciji T-O-T . Skoki med T mesti pa so možni po dveh poteh, tj. T-T in T-O-T . Ne glede na tetraedralna ali oktaedralna mesta pa lahko pri katerih koli pasteh trdimo, da z naraščanjem temperature difuzija vodika raste, ker je



Slika 4: Oktaedralna (O) in tetraedralna mesta (T) v prostorsko centrirani kristalni mreži železa z značilnimi T-T, O-T-O in T-O-T lokacijami, v katere skoči vodik, ter 4-T in 6-T obročema, ki omogočata transport vodika po tunelih

Fig. 4: Octahedral (O) and tetrahedral (T) sites in the b.c.c. lattice, with characteristic T-T, O-T-O and T-O-T jump paths and 4-T and 6-T ring jump paths making possible hydrogen transport by tunneling

dana večja možnost za preskakovanje H-atomov iz kristalne mreže k pastem oz. v obratni smeri.

2.3.1 Določanje aktivacijske energije pasti

To je energija, ki je potrebna za pobeg vodika iz pasti, ali enostavno za skok H-atomov iz mesta ujetja v urejeno kristalno mrežo. Ker so skoki vodika iz kristalne mreže k pastem in obratno povezani z difuzijskimi procesi, ti pa so temperaturno odvisni, lahko po Arrheniusu zapišemo:

$$D_A = D_0 \exp\left(-\frac{E_{\text{ap}}}{RT}\right) \quad (5)$$

Pri tem so:

D_A difuzijska konstanta preiskovanih binarnih in ternarnih zlitin (cm^2s^{-1})

E_{ap} aktivacijska energija pasti (kJ/mol)

R plinska konstanta 8,317 J/mol, stopinjo

T absolutna temperatura 273 K

Če logaritmiramo levo in desno stran enačbe, dobimo:

$$\ln D_A = \ln D_0 - \frac{E_{\text{ap}}}{RT} \quad (6)$$

E_{ap} se izračuna iz nagiba premice, ki pomeni odvisnost $\ln D_A$ od $1/T$

$$\frac{E_{\text{ap}}}{R} = \text{tg } \alpha, \text{ tg } \alpha = \frac{\Delta \ln D_A}{\Delta 1/T}, E_{\text{ap}} = R \cdot \text{tg } \alpha \quad (7)$$

Aktivacijske energije umetno izdelanih pasti (karbidi v ternarnih sistemih Fe-Me-C in substitucijsko raztopljenih atomov prehodnih elementov v sistemih Fe-Me), ki so bile izračunane iz difuzijskih konstant, so prikazane v tabeli 3.

2.3.2 Določanje vezalne energije med pastmi in vodikom ter števila pasti

Če upoštevamo Arrheniusovo zakonitost tudi pri izračunavanju E_{vp} , potem je ta energija odnos med $\ln t_p$ in $1/T$, pri čemer pa t_p (parameter ujetja v pasti) lahko določimo za vse preiskovane zlitine iz naslednje enačbe:

$$t_p = \left(\frac{D_L}{D_A} \right) - 1 \quad (8)$$

D_L difuzijska konst. za čisto železo (α -Fe) oz. kristalne mreže Fe.

E_{vp} se izračuna s t.i. metodo najmanjših kvadratov in tg α , ki je:

$$\text{tg } \alpha = \frac{\Delta \ln t_p}{\Delta 1/T}, E_{vp} = R \cdot \text{tg } \alpha \quad (9)$$

Gostoto pasti (N_x) v preiskovanih zlitinah je možno izračunati iz enačbe, v kateri je poznana E_{vp} zlitin, in z upoštevanjem, da je za kubično prostorsko centrirano mrežo železa število normalnih mest, ki so lahko zasedena z vodikom $N_L = 2,6 \times 10^{23} \text{ cm}^{-3}$:

$$D_L = D_A \left[1 + N_x / N_L \exp\left(-\frac{E_{vp}}{RT}\right) \right] \quad (10)$$

Rezultati za E_{vp} in N_x so prikazani v tabeli 3.

Tabela 3: Rezultati za E_{ap} , E_{vp} in N_x preiskovanih binarnih in ternarnih zlitin

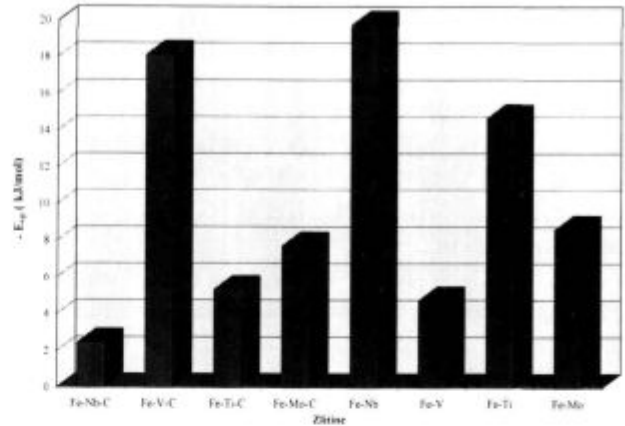
Table 3: Results for E_{ap} , E_{vp} and N_x of the investigated binary and ternary alloys

Material	Difuzijska konst. ($\times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$)		E_{ap} (kJ/mol)	E_{vp} (kJ/mol)	Gostota pasti N_x ($1/\text{cm}^3$)
	298 K	323 K			
α -Fe	95	146	-	-	-
Fe-Nb-C	2,23	3,69	16,12	-2,42	$4,07 \times 10^{24}$
Fe-V-C	1,22	3,56	29,68	-18,10	$1,34 \times 10^{22}$
Fe-Ti-C	2,67	4,82	18,91	-5,31	$1,05 \times 10^{24}$
Fe-Mo-C	1,65	3,21	21,30	-7,70	$6,58 \times 10^{23}$
Fe-Nb	1,07	3,02	33,21	-19,76	$7,83 \times 10^{21}$
Fe-V	1,74	3,09	18,38	-4,72	$2,07 \times 10^{24}$
Fe-Ti	1,71	4,11	28,07	-14,65	$3,84 \times 10^{22}$
Fe-Mo	3,15	6,27	22,04	-8,60	$2,35 \times 10^{23}$

Na slikah 5 in 6 so po naraščajočih vrednostih grafično prikazani rezultati za obe energiji (E_{vp} in E_{ap}), na sliki 7 pa še število pasti za ternarne in binarne zlitine.

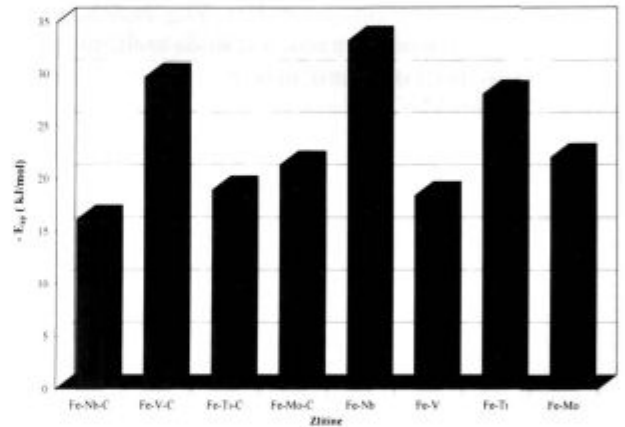
2.3.4 Diskusija rezultatov za vezalno in aktivacijsko energijo

Iz rezultatov v tabeli 4 lahko povzamemo pomembne sklepe, s katerimi je možno začeti izdelavo mikrolegiranih jekel, ki naj bi bila odpornejša proti vodikovi krhkosti. Največji vpliv na proces vodičenja kažejo vanadijevi karbidi (VC_x) v ternarnem sistemu Fe-V-C. Kljub njihovi majhnosti in enakomerni razporeditvi po



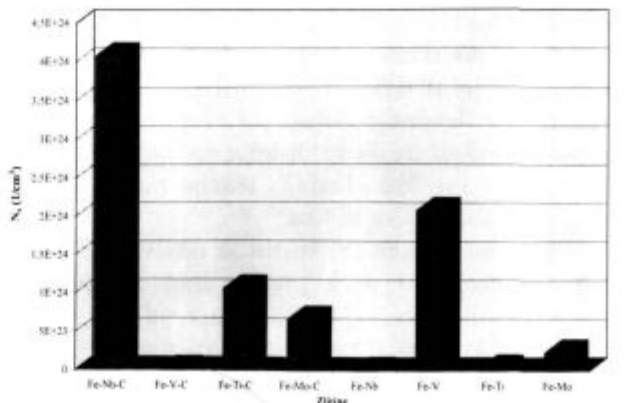
Slika 5: Vrednosti vezalne energije pasti za vodik za zlitine Fe-Me-C in Fe-Me

Fig. 5: Trap binding energies for hydrogen in Fe-Me-C and Fe-Me alloys



Slika 6: Vrednosti aktivacijske energije pasti za zlitine Fe-Me-C in Fe-Me

Fig. 6: Trap activation energies for Fe-Me-C and Fe-Me alloys



Slika 7: Število pasti za vodik v odvisnosti od vrste zlitine

Fig. 7: The number of hydrogen traps in dependence of alloy type

celotni prostornini, je njihova vezalna energija (18,10 kJ/mol) za več razredov višja od preostalih karbidnih konstituentov, med katerimi pa kaže Nb-karbid najmanjšo energijo interakcije med njim in vodikom (2,42 kJ/mol). Zelo ugodno lahko delujejo Ti-karbid ali Mo-karbid, kajti po njihovih nizkih energijah bi jih lahko uvrščali med šibke reverzibilne pasti, ki ne omogočajo močnejše absorpcije oz. kopičenja H-atomov v njihovi neposredni okolici.

Mikrolegirana jekla z vanadijem so torej mnogo manj odporna za različne mehanizme delovanja vodika, izmerjene E_{VP} in E_{AP} pa dajejo direkten odgovor na številne poškodbe mikrolegiranega konstrukcijskega jekla NIOVAL 47, ki je izločevalno utrjen z V-karbid. Kljub visoki žilavosti tega jekla celo pri nizkih temperaturah so VC_x tako atraktivne pasti, da se v njihovi okolici v prisotnosti vodika porajajo krhke kvazicepilne prelomne površine.

Visoka vrednost energije aktivacije zlitine Fe-V-C dodatno potrjuje, da je potrebno veliko energije, da bi bil omogočen skok H-atomov, ujetih v VC_x pasteh, v osnovno urejeno kristalno mrežo. S stališča različnih vrednosti za E_{AP} , pri istočasno nizkih vrednostih za E_{VP} (Fe-Ti-C in Fe-MoC) in razmišljanju o neki recipročnosti, ni jasne korelacije. Številne raziskave kažejo, da ne obstaja linearnost med obema parametroma, pri čemer bi enostavno sklepali, da z naraščanjem E_{VP} , narašča E_{AP} . Vsekakor pa je v tem kontekstu potrebno upoštevati še energijo sedla (E_s) in razliko med E_s ter E_{AP} , potrebno za difuzijo H-atomov v urejeni kristalni mreži (E_{AD}), in ne nazadnje, površinsko energijo pasti, ki je pomembna za adsorpcijo H-atomov na njihovo površino. Iz rezultatov v **tabeli 4** lahko sklepamo, da so mikrolegirana konstrukcijska jekla, legirana z Nb, najbolj odporna proti vodikovi krhkosti. Toda zaradi padca trdnostnih lastnosti v jeklih, legiranih le z niobijem, je tudi možno dodatno legiranje z molibdenom, saj je v primerjavi z V-karbidom vezalna energija Mo-karbidov znatno nižja.

Naslednji pomemben dosežek tega raziskovalnega dela so presenetljive vrednosti za E_{VP} in E_{AP} v binarnih sistemih Fe-Me. Pričakovali bi nižje vrednosti energij za substitucijsko raztopljene elemente, toda očitno je, da nekateri od preiskovanih prehodnih elementov povzročajo močno lokalno deformacijo kristalne mreže, v tej povezavi pa številne dislokacije s svojim napetostnim poljem. Poznano je, da so dislokacije močne irreverzibilne pasti z E_{VP} 26,6 kJ/mol, v okolici katerih se torej lahko akumulira veliko vodika.

Tok atomov vodika v kovini je odvisen od napetostnih gradientov, ki so v kristalni mreži zaradi napetostnih polj dislokacij⁹. Posledica tega je večja ali manjša deformacija kristalne mreže. V takšnem primeru je koncentracija atomov vodika (C_X) naslednja:

$$C_X = C_0 \exp \frac{\sigma \bar{V}_H}{RT} \quad (11)$$

pri čemer je C_0 koncentracija vodika v kovini brez nape-tosti, σ je hidrostatična napetost in $\bar{V}_H$ parcialni volumen vodika v trdni raztopini.

Če V-karbid kaže največjo energijo interakcije med njimi in H-atomi, je v binarnem sistemu vanadij past, ki veže najmanj vodika (4,72 kJ/mol). Največjo vezalno energijo ima v tem sistemu substitucijsko raztopljen niobij (19,76 kJ/mol), za sproščanje vezanega vodika pa je potrebna zelo velika E_{AP} , ki je 33,21 kJ/mol. Očitno je, da je pri tako veliki gostoti pasti v obliki substitucijsko raztopljenega niobija (gostota pasti je $7,83 \times 10^{21}$) tudi enaka gostota lokalnih deformacij s še številnejšimi dislokacijami. Posledica takšnega stanja je velika vezalna energija zaradi atomov niobija.

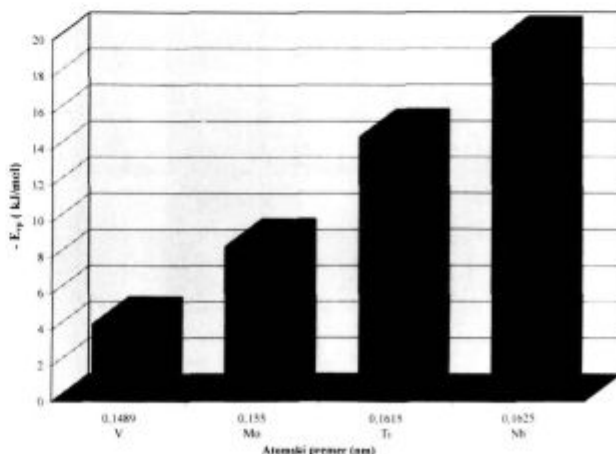
Iz meritev energij lahko sklenemo tudi, da so prebitki v karbide nevezanih substitucijsko raztopljenih prehodnih elementov škodljivi, ker lahko delujejo kot bolj ali manj učinkovite pasti za vodik. Pri izdelavi mikrolegiranih konstrukcijskih jekel je to pomemben podatek.

Iz raziskav je možno izluščiti tudi naslednjo pomembno zakonitost, ki je povezana z lokalnimi napetostnimi polji v okolici substitucijsko raztopljenih legirnih elementov. Z naraščanjem njihovega atomskega premera, bi morala naraščati tudi količina dislokacij zaradi večje deformacije kristalne mreže, kar pomeni, da se z zvečanjem atomskega premera povečuje tudi vezalna energija. Tovrstna zakonitost je prikazana v **tabeli 4** oziroma na **sliki 8**.

Tabela 4: Vežalna energija pasti v odvisnosti od atomskega premera zlitinskih elementov

Table 4: Trap binding energy in dependance of atomic radius

Element	Atomski premer (nm)	Vežalna energija E_{VP} (kJ/mol)
Fe	0,1411	-
V	0,1489	-4,72
Mo	0,1550	-8,60
Ti	0,1615	-14,65
Nb	0,1625	-19,76



Slika 8: Vpliv atomskega premera prehodnih elementov na vrednost E_{VP}

Fig. 8: The influence of atomic radius of transition metals on E_{VP} value

Izračunane gostote pasti (slika 7) niso pravi pokazatelj za povečanje E_{VP} , če narašča njihov delež. Dejstvo je, da je pri manjšem izračunanem deležu pasti v primeru ternarne zlitine Fe-V-C, E_{VP} večja, kot pri npr. Fe-Nb-C zlitini, ki ima precej večjo gostoto, ali podobno v primeru Fe-Nb binarnega sistema. V prvem primeru lahko trdimo, da so VC_X -pasti veliko bolj privlačne za vodik, v drugem pa, da povzroča sicer manjše število substitucijsko raztopljenega niobija z večjim atomskim premerom mnoge dodatne pasti v obliki dislokacij v deformiranih conah, kar v izračunu ni zajeto. Gostota pasti je torej lahko le pokazatelj, na osnovi katerega lahko domnevamo o moči pasti.

3. Sklepi

To raziskovalno delo je povezano z raziskavami vpliva različnih pasti, ki jih tvorijo bodisi substitucijsko raztopljeni prehodni elementi IV. in V. skupine periodnega sistema (Nb, V, Ti in Mo), bodisi njihovi karbidi, ki imajo pomembno vlogo pri učvrščenju matrice (povečanje mehanskih lastnosti) po termomehanski obdelavi. Pasti so neposredno povezane s procesi vodičenja, katerih kinetika je odvisna od vezalne energije pasti in njihove energije aktivacije.

Z metodo permeacije, ki omogoča določevanje difuzijske konstante, je bilo ugotovljeno, da imata Fe-V-C in Fe-Nb najdaljši časovni zaostanek pri temperaturni kombinaciji 298 K in 323 K. To pomeni, da lahko pri obeh zlitinah pričakujemo največjo aktivacijsko in vezalno energijo pasti v obliki VC_X -karbidov oz. substitucijsko raztopljenih Nb-atomov. Dodatno je možno skleniti, da karbidi ali substitucijsko raztopljeni atomi prehodnih elementov znatno znižujejo permeabilnost kovine za vodik v vseh sistemih, torej povečujejo topnost vodika v kovini, pri čemer pa je tovrstni vpliv VC_X in Nb dominanten.

Iz difuzijskih konstant izračunane E_{VP} in E_{aP} pasti potrjujejo predpostavko, da obstajajo znatne razlike pri obeh energijah. V ternarnih sistemih Fe-Me-C ima NbC_X -karbid najmanjšo E_{aP} za vodik (-2,42 kJ/mol). To

ne omogoča koncentracije tiste kritične količine H-atomov v njegovi okolici, s katerimi bi po različnih mehanizmih delovanja vodika lahko prišlo do nukleacije mikrorazpok, s koalescenco teh pa do makrorazpok. Mnogi raziskovalci so potrdili, da vodik dejansko povzroča nukleacijo mikropraznin na vmesni površini karbid-matrica. Ta, isti karbid ima tudi najmanjšo E_{aP} (16, 12 kJ/mol), kar pomeni, da se že vezani vodik lahko hitro iztrga iz objema pasti, od koder lahko hitro migrira v urejeno kristalno mrežo in od tod ven iz kovine.

Največjo energijo interakcije med pastjo in vodikom ima VC_X karbid ($E_{VP} = -18,10$ kJ/mol, $E_{aP} = 29,68$ kJ/mol), zato je NIOVAL 47 jeklo, ki je legirano z vanadijem, tudi tako neobstoje v okoljih, kjer je možnost migracije atomskega vodika v kovino.

Če V-karbidi kažejo največjo energijo interakcije med njimi in absorbiranimi H-atommi, je v binarnem sistemu vanadij past z najmanjšo E_{VP} (-4,72 kJ/mol, $E_{aP} = 18,38$ kJ/mol), največjo E_{VP} pa ima presenetljivo Nb (-19,76 kJ/mol, $E_{aP} = 33,21$ kJ/mol).

Zanimiva je ugotovitev, da z naraščanjem atomskega premera, od najmanjšega za vanadij, raste E_{VP} proti elementu z največjim premerom, tj. proti niobiju.

Izdelava jekla, odporne proti vodikovi krhkosti, je torej možna z legiranjem z niobijem pa tudi molibdenom in titanom, prebitki nekaterih prehodnih elementov, ki niso vezani v karbid pa so škodljivi.

4. Literatura

- ¹ L. Vehovar: Korozija kovin in korozijsko preskušanje, Samozaložba, Ljubljana 1991, 107-135
- ² M.A.V. Devanathan, Z. Stachurski: Proceedings of the Royal Soc. Ser. A, 270, 1962, 1340, 90-102
- ³ K. Kiuchi, R.B. McLellan: Perspectives in Hydrogen in Metals, Pergamon Press, 1986, 29-50
- ⁴ H.I. Birnbaum in C.P. Flynn: Phys. Rev. Lett. 37, 1976, 25
- ⁵ A. Seeger: Phys. Lett. A 58A, 1976, 137
- ⁶ J.P. Hirth: Metall. Trans., 11A, June 1980, 865
- ⁷ H.K. Birnbaum: Environment-Sensitive Fracture of Engineering Materials Conference Proceedings, Chicago Oct. 24-26 1977, 330
- ⁸ A. McNabb, P.K. Foster: Trans. Am. Inst. Min. Engrs 227, 1963, 227
- ⁹ L. Vehovar: Korozija kovin in korozijsko preskušanje, Samozaložba, Ljubljana 1991, 28-30