

добиться устойчивого процесса прокатки без осевого разрушения любой стали или сплава.

Список литературы

1. **Садко, В.И.** Поперечно-клиноватая прокатка: руководство по практическому применению / В. И. Садко. – Минск: ИВЦ Минфина, 2007. – 176 с.
2. **Клушин, В.А.** Совершенствование поперечно-клиноватой прокатки / В.А. Клушин, Е.М. Макушок, В.Я. Щукин. – Минск: Наука и техника, 1980. – 89 с.
3. **Honeycombe, R. W. K.** / The plastic deformation of metals / Москва, 1972.
4. **Трощенко, В.Т.** Деформирование и разрушение металлов при многоцикловом нагружении / В. Т. Трощенко. – Киев: Наук. думка, 1981. – 344 с.
5. **Гуляев, А.П.** Металловедение / А.П. Гуляев. – М.: Металлургия, 1986. – 544 с.

УДК 669-174

М.В. ГОЛЬЦОВА, канд. техн. наук,
Г.И. ЖИРОВ, канд. физ.-мат. наук (БНТУ)

О ВОЗМОЖНОСТИ СНИЖЕНИЯ ТЕМПЕРАТУРЫ РЕКРИСТАЛЛИЗАЦИИ МЕТАЛЛА ПРИ ОТЖИГЕ В ВОДОРОДЕ

Авторы различных работ, например, [1], высказывали мнение о том, что введение водорода в металл может вызывать ускорение самодиффузии атомов металла. Для сплавов системы Pd–H (классической модельной системы, исторически используемой для изучения основных закономерностей взаимодействия водорода с металлами [2]) наличие такого явления означало бы снижение температуры начала рекристаллизации нагартованного палладия при его отжиге в водороде. Такой результат представляет интерес, поскольку примеси в металле повышают температуру рекристаллизации. В связи с вы-

шесказанным, были осуществлены систематические эксперименты по исследованию процесса рекристаллизации и возврата механических свойств наклепанного палладия, насыщенного водородом до состава β -гидрида.

Для достижения поставленной цели исследовали высокочистый палладий (99,98 %) в виде проволоки диаметром 0,5 мм в состоянии поставки. Проволока была изготовлена по стандартной технологии: после промежуточного отжига на последнем этапе волочения палладий был подвергнут деформации 95 %. Из проволоки нарезали опытные образцы длиной 165 мм для водородной обработки и механических испытаний, и образцы-свидетели длиной 40 мм.

В качестве оборудования использовали водородно-вакуумную установку ВВУ-3, специально разработанную для такого типа экспериментов. ВВУ-3 позволяет осуществлять обработку в вакууме (~ 1 Па) и в водороде (≤ 4 МПа) при температурах от комнатной до 1100 °С, и одновременно измерять удельное электросопротивление образца свидетеля для контроля наводораживания образцов.

Схема установки ВВУ-3 представлена на рисунке 1. Установка состоит из трубчатой рабочей камеры из нержавеющей стали Х18Н10Т, которая герметично закрывается фланцевым соединением. Внутри камеры установлен держатель образцов. В центральной части держателя крепится образец-свидетель. В непосредственной близости к нему находится рабочий конец хромель-алюмелевой термопары. К фланцу рабочей камеры приварена трубка, через которую проведены изолированные между собой провода термопары, а также проводники, подводящие ток к образцу-свидетелю и снимающие падение напряжения на нем. Рабочая камера помещается в трубчатую электрическую печь мощностью 1000 Вт, температура в которой контролируется регулятором температуры ВРТ-2 и тиристорным усилителем УТ-2-13. Выводы термопары подключены к милливольтметру и к входу регулятора температуры. Управляющий выход регулятора температуры подключен к входу тиристорного усилителя, на выходы которого подается напряжение питания для нагревателя трубчатой печи.

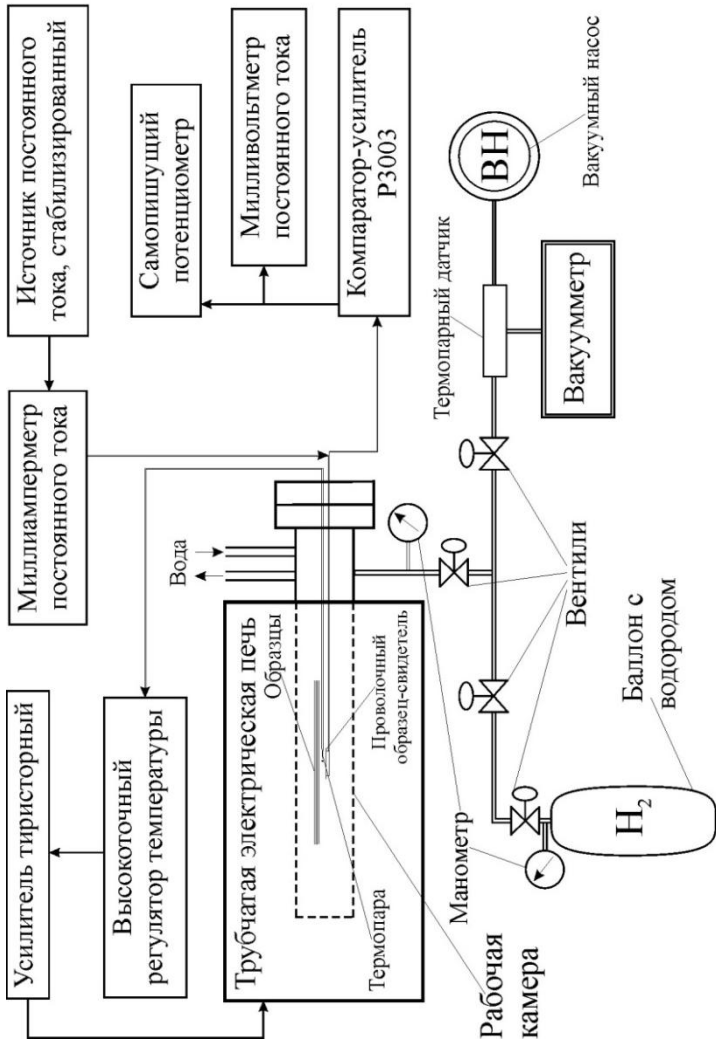


Рисунок 1 – структурная схема водородно-вакуумной установки ВВУ-3

Вакуумная часть установки снабжена вакуумным пластинчатороторным насосом НВМ 1-2. Вакуум в рабочей камере отслеживается ионизационно-термопарным вакуумметром ВИТ-2П. Стабилизированное питание установки обеспечивается источником постоянного тока ИПС-3-1 с подключенным к нему генератором высокостабильного постоянного тока. Для улучшения выходного сигнала компаратора Р3003 был разработан выносной предварительный усилитель постоянного тока с высоким коэффициентом усиления и низким коэффициентом шума [3].

Установка ВВУ-3 имеет следующие характеристики:

- остаточное давление газов в рабочей камере – $\sim 10\text{--}100$ Па;
- давление водорода в рабочей камере – до 4 МПа;
- температура образца – от комнатной до 1100 °С;
- точность поддержания температуры – ± 2 °С;
- ошибка измерения тока, I – $\pm 0,5$ %;
- ошибка измерения падения напряжения на образце, U – $\pm 0,5$ %;
- ошибка измерения давления – $\pm 0,5$ %.

Механические испытания образцов после их водородной обработки в ВВУ-3 проводили при комнатной температуре на разрывной машине модели РМУ-0,05-1 в соответствии с требованиями ГОСТ 7855–68 для проволочных образцов. Длина рабочей части образцов составляла 100 мм, что соответствует ГОСТ 10446–80. Перед проведением механических испытаний, на рабочую часть образцов наносили метки с шагом 5 мм. Растяжение образцов проводили при постоянной скорости перемещения подвижного зажима разрывной машины (10 мм/мин) при пределе шкалы нагрузки, равной 100 Н. Запись диаграммы «нагрузка–деформация» в процессе испытания проводили в десятикратно увеличенном масштабе.

Каждое представленное в работе значение механических свойств является средним значением не менее 3-х испытаний (3-х образцов). По результатам испытаний, используя стандартные методики, определяли механические характеристики палладия и гидрида палладия: предел прочности σ_b , Н/мм²; условный предел текучести $\sigma_{0,2}$, Н/мм²;

относительное удлинение δ , %. Приборная относительная ошибка измерения механических свойств составляла 1–2 %.

Перед проведением экспериментов измерили механические свойства нагартованного палладия в состоянии поставки; они составляли $\sigma_b = 302 \text{ Н/мм}^2$, $\sigma_{0,2} = 236 \text{ Н/мм}^2$, $\delta = 1 \%$.

Затем первую партию образцов отжигали в вакууме, вторую – в среде водорода.

Отжиг нагартованных образцов и образцов-свидетелей при постоянной откачке вакуума проводили при температурах 150–700 °С, с шагом 50 °С. Нагрев до заданной температуры проводили со скоростью 4–5 °С/мин. По достижении заданной температуры осуществляли стабилизирующую выдержку в течение 5 мин, затем проводили рекристаллизационный отжиг в течение последующих 90 мин. Далее образцы вместе с рабочей камерой охлаждали со скоростью 2 °С/мин (выбор скорости охлаждения обоснован в [4]) до температуры 150 °С. После чего извлекали рабочую камеру из печи и охлаждали ее на воздухе до комнатной температуры. После охлаждения образцы сразу же испытывали на растяжение.

Механические свойства палладия, отожженного в вакууме, представлены в таблице 1 (левая колонка). Хорошо видно, что прочностные и пластические свойства нагартованного палладия не изменяются при отжиге в вакууме вплоть до температуры 250 °С. Малое снижение прочности (~17 %) только отмечается при температуре 275 °С, и пластичность при этом остается практически неизменной (1,77 %). Интенсивный возврат механических свойств имеет место лишь в весьма узком температурном интервале 275–350 °С; σ_b в этом интервале уменьшается на 27 %, $\sigma_{0,2}$ снижается на 80 %, при этом относительное удлинение возрастает в 20 раз. При 400 °С значения σ_b , $\sigma_{0,2}$, и δ достигают 174 Н/мм², 37 Н/мм² и 37 %, соответственно, а возврат механических свойств практически завершается (см. таблицу 1).

Полученные экспериментальные результаты по отжигу нагартованного палладия в вакууме хорошо согласуются с литературными данными [5].

Таблица 1 – Механические свойства палладия после рекристаллизационного отжига

№ строки	Температура отжига, °С	$\sigma_b, \text{Н/мм}^2$		$\sigma_{0,2}, \text{Н/мм}^2$		$\delta, \%$	
		в вакууме	в водороде	в вакууме	в водороде	в вакууме	в водороде
1	150	298	–	228	–	1,50	–
2	200	299	308	226	218	1,33	1,73
3	250	295	240	234	197	1,47	2,37
4	275	244	189	193	69	1,77	31,17
5	300	187	180	64	42	27,60	36,8
6	350	178	173	37	35	35,23	36,0
7	400	174	–	37	–	37,13	–
8	500	179	–	37	–	37,33	–
9	600	166	–	35	–	36,93	–
10	700	166	–	35	–	36,93	–

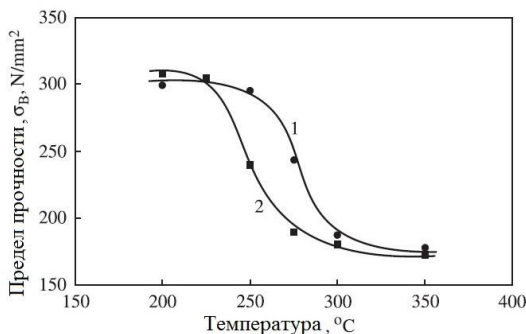
Для осуществления отжига в водороде, после помещения экспериментальных образцов и образцов-свидетелей в рабочую камеру ВВУ-3, ее вакуумировали, и образцы нагартованного палладия вначале нагревали до 130 °С. При этой температуре в рабочую камеру подавали водород со скоростью 0,2 МПа/мин до давления 2,5 МПа. Иными словами, образцы наводороживали таким образом, что они претерпевали прямое гидридное фазовое $\alpha \rightarrow \beta$ превращение. По достижении давления 2,5 МПа делали изотермобарическую выдержку, отслеживая изменение удельного электросопротивления образца-свидетеля. После стабилизации удельного электросопротивления полученный β -гидрид палладия нагревали в водороде со скоростью 4–5 °С/мин до температур рекристаллизационного отжига, и после стабилизирующей выдержки 5 мин отжигали в течение 90 мин. По окончании рекристаллизационного отжига рабочую камеру вакуумировали, охлаждали вместе с печью до 150 °С, извлекали из печи и охлаждали на воздухе до комнатной температуры. Затем образцы извлекали из рабочей камеры и сразу же испытывали на разрывной машине. Результаты этой серии экспериментов представлены в таблице 1 (правая колонка).

Из анализа таблицы 1 следует принципиальный вывод: температура начала рекристаллизации β -гидрида палладия ниже температу-

ры начала рекристаллизации чистого палладия на величину 25–30 °С.

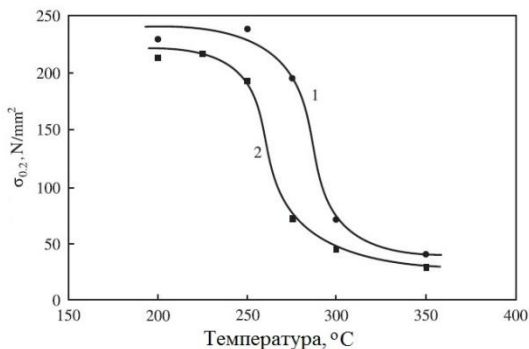
Действительно, в то время как при 250 °С чистый палладий не демонстрирует изменений своих механических свойств при рекристаллизационном отжиге, механические свойства β -гидрида палладия, напротив, снизились и весьма существенно: σ_B на 21 %, $\sigma_{0,2}$ на 4 %, а δ увеличилось с 1 до 5 %.

Температурные зависимости предела прочности, условного предела текучести и относительного удлинения представлены на рисунках 2, 3 [6]. Очевидно, что отжиг при 200 °С ($P_{H_2} = 0,25$ МПа) не вызывает изменения механических свойств, образцы остаются упрочненными и малопластичными. Но отжиг при 250 °С ($P_{H_2} = 0,40$ МПа) уже вызвал некоторое уменьшение прочностных свойств деформированного палладия: σ_B и $\sigma_{0,2}$ уменьшились на 21 %, и на 10 %, соответственно, а δ увеличилось до 2,37 %. Важно, что дальнейшее незначительное увеличение температуры отжига всего на 25 °С ($t = 275$ °С) сопровождается практически полным восстановлением механических свойств (см. таблицу, строку 4, правую колонку). Особенностью отличия отжига в водороде от отжига в вакууме является то, что после отжига в водороде при 275 °С относительное удлинение достигает 31 %, а отжиг в вакууме при той же температуре дает всего лишь $\delta = 1,77$ %.



1 – отжиг в вакууме; 2 – отжиг в водороде

Рисунок 2 – Зависимость предела прочности палладия от температуры рекристаллизационного отжига

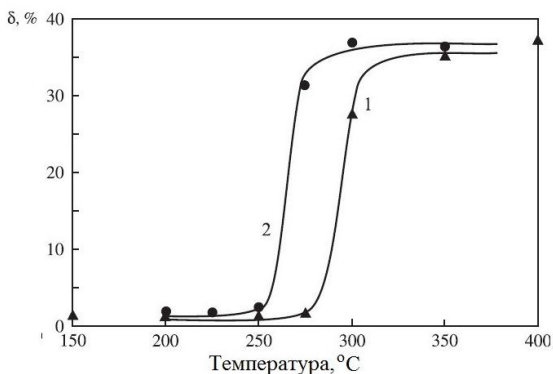


1 – отжиг в вакууме; 2 – отжиг в водороде
 Рисунок 3 – Зависимость условного предела текучести палладия от температуры рекристаллизационного отжига

При 300 °C (см. таблицу 1) продолжается восстановление механических свойств до уровня свойств рекристаллизованного палладия, и при температуре 350 °C практически не наблюдается дополнительных изменений.

Таким образом, экспериментально установлено, что водородное воздействие на деформированный металл стимулирует развитие процессов рекристаллизации, смещая точку начала рекристаллизации в область более низких температур, по сравнению с классической рекристаллизацией при отжиге в вакууме.

Для выявления причины наблюдаемого эффекта учитываем, что примеси внедрения смещают точку начала рекристаллизации в область более высоких температур [7]. При этом, возможно, водород является единственной примесью внедрения, которая способствует рекристаллизации. Для ответа на поставленный вопрос следует вспомнить, что рекристаллизация – это процесс перехода металла из неравновесного состояния с повышенной внутренней энергией в более равновесное. И чем выше степень «отклонения» деформированного металла от равновесного состояния, тем легче и быстрее осуществляется рекристаллизационный процесс. Однако водород, введенный в металл, повышает термодинамическую нестабильность, и именно этот фактор способствует более раннему началу рекристаллизации.



1 – отжиг в вакууме; 2 – отжиг в водороде

Рисунок 4 – Зависимость относительного удлинения палладия от температуры рекристаллизационного отжига

Существует и еще одна причина наблюдаемого явления. Для ее объяснения необходимо упомянуть о том, что водородное воздействие на материалы включает в себя несколько компонент [8]: физическую, химическую, физико-химическую и механическую.

Физическая компонента водородного воздействия проявляется в изменении электронной структуры материала, возможных изменениях фононного спектра кристаллической решетки матрицы, увеличении равновесной концентрации вакансий, а также во взаимодействии водорода с дефектами кристаллической решетки и изменении их подвижности и т.д.

Химическая компонента водородного воздействия обусловлена, прежде всего, тем фактом, что водород – высокоактивный реагент и восстановитель, что позволяет осуществлять не прямое легирование матрицы путем его реакций с оксидами, карбидами, модифицировать поверхностные слои материала, принципиально ускорять все процессы порошковой металлургии и т.д.

Физико-химическая компонента водородного воздействия состоит в том, что водород приводит к потере термодинамической стабильности и, соответственно, к нарушениям термодинамических условий существования материала и его отдельных фаз. В результате возникает необходимость в гидридных и других, индуцированных водородом, фазовых превращениях. Это явление классифици-

руется как «искусственный», индуцированный водородом полиморфизм. Кроме того, изменяются и термодинамические условия для осуществления природного полиморфизма (Ti, Zr и т.д.): изменяются критические точки, механизм и кинетика фазовых переходов, морфология и химсостав продуктов превращений и т.д.

Механическая компонента водородного воздействия обусловлена тем фактом, что водород, растворенный в материале, вызывает сильное расширение кристаллической решетки. Соответственно, любые неоднородности и перераспределения, любые градиенты концентрации водорода, обусловленные внешними или внутренними факторами, приводят к появлению, перераспределению и релаксации внутренних водородных напряжений.

Несомненно, что в описанных в данной работе экспериментах проявилось действие физической компоненты водородного воздействия: растворенный в металле водород обуславливает увеличение равновесной концентрации вакансий, что и повышает диффузионную подвижность атомов кристаллической матрицы, способствуя их взаимодействию с дислокациями и другими дефектами кристаллической решетки. Это означает, что растворенный водород должен ускорять любые диффузионные процессы в металлах.

Без сомнения, водородному воздействию на металлы присуща двойственность. Широко известно явление водородной дегградации, присущей ряду металлических материалов, и борьбе с этим явлением посвящена широкая область материаловедения. Чуть менее распространена, но интенсивно развивается область материаловедения, получившая название «водородная обработка материалов», в которой совершенствуются способы улучшения структуры и свойств определенных металлических материалов с помощью обратимого воздействия водородом (термо-водородная обработка титановых сплавов, HDDR-процесс, водородная обработка сварных соединений, получение ультрачистого водорода с помощью мембранной технологии и др.) [8–10]. Явление снижения температуры рекристаллизации при отжиге в водороде важно для обеих этих областей, и потому полученные результаты заслуживают внимания, дальнейшего исследования и возможного использования в производственных процессах.

Список литературы

- 1. Похмурський, В.І.** Вплив водню на дифузійні процеси в металах / В.І. Похмурський, В.В. Федоров. – Львів: Видання Фізико-механічного інституту ім. Г.В. Карпенка НАНУ, 1998. – 208 с.
- 2. Вике, Э.** Водород в палладии и сплавах палладия / Э. Вике, Х. Бродовский // В кн.: Водород в металлах; под ред. Г. Алефельда и И. Фелькля. – М.: Мир, 2, 100, (1981).
- 3. Ветчинов, А.В.** Новая экспериментальная водородо-вакуумная установка / А.В. Ветчинов, Д.А. Гляков, М.В. Гольцова // Водородная обработка материалов: Тр. Третьей Междунар. конф. (ВОМ-2001), Донецк-Мариуполь, 14–18 мая 2001 г., – С. 142–143.
- 4. Жиров, Г.И.** Сдвиг зерен в палладии и сплавах PdH_x при водородных ударах / Г.И. Жиров, М.В. Гольцова // Физика металлов и металловедение. –2002.– Т. 94, № 3.– С. 66–71.
- 5. Металловедение** платиновых металлов / Е.М. Савицкий [и др.]. – М.: Металлургия, 1975. – 424 с.
- 6. Goltsov, V.A.** Influence of dissolved hydrogen on recrystallization and recovery of mechanical properties of deformed palladium/ V.A. Goltsov, D.A. Glyakov, G.I. Zhiron // International Journal of Hydrogen Energy 31 (2006). – PP. 211–216.
- 7. Новиков, И.И.** Теория термической обработки металлов / И.И. Новиков. – М.: Металлургия, 1986. – 254 с.
- 8. Progress in Hydrogen Treatment of Materials, Donetsk-Coral Gables:** Kassiopeya Ltd, 2001, 543 p. – P. 161–184.
- 9. Водородная** технология титановых сплавов / А.А. Ильин [и др.] // под общ. ред. чл.-кор. РАН А.А. Ильина. – М.: МИСиС, 2002. – 392 с.
- 10. Гольцова, М.В.** Основы водородной обработки материалов (обзор). / М.В. Гольцова, Г.И. Жиров // В кн.: «Актуальные проблемы прочности: монография». В 2-х т. Т.2. Под ред. В.В. Рубаника. – Витебск: УО «ВГТУ», 2018. – 512 с. – Гл. 16. – С. 329–352.