

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

К ВОПРОСУ О ТЕРМО-БАРО-УПРУГО-ДИФФУЗИОННОМ РАВНОВЕСИИ ПРЕВРАЩАЮЩИХСЯ ФАЗ В ПРОЦЕССЕ ОБРАТНОГО ГИДРИДНОГО ПРЕВРАЩЕНИЯ

Системы металл–водород уникальны в широком диапазоне теоретических и практических задач физического и технического материаловедения, теории и технологии термической и пластической обработки, физической химии, физики металлов и физики твердого тела в целом. Водород практически всегда находится в металлических материалах, играя двойственную, как положительную [1], так и отрицательную роль. Например, в процессах сварки растворенный в жидком металле водород может вызывать при кристаллизации холодные трещины [2], но отжиг в водороде сварных швов сплавов ВТ20 и ВТ6Л [3] с последующим вакуумным отжигом позволяет получить качественные сварные швы и выровнять свойства материала шва и основного металла. Поэтому изучение общих закономерностей взаимодействия водорода с металлами не только не теряет своей актуальности, но и приносит плоды в виде разработки новейших технологий.

Спецификой гидридных превращений, вызываемых водородом в ряде металлов, является их диффузионно-кооперативная природа. Это означает, что подвод водорода к (от-) растущему (-го) зародышу осуществляется с помощью диффузии, а перестройка металлической матрицы во время превращения происходит мартенситоподобным, кооперативным путем. Это определяет многие специфические черты гидридных превращений, в том числе – возможность достижения равновесия превращающихся фаз, вплоть до полной остановки фазового превращения. Впервые явление термо-баро-упруго-диффузионного (ТБУД-) равновесия в системах Ме-Н было предсказано в работе [4], затем оно было экспериментально подтверждено при исследовании прямых гидридных превращений в системе Pd-Н в работе [5]. Целью настоящей работы было подтвердить методиками *in situ* с видеозаписью существование явления ТБУД-равновесия в системе Pd-Н при обратных гидридных превращениях.

В работе использовали проволоочные образцы из чистого палладия (99,98 %) диаметром 0,5 мм, длиной 23 мм ($\pm 0,3$ мм). Содержание примесей в используемом металле было (% вес.): Pt – 0,009; Rh – 0,002; Fe – 0,009; Si – 0,001. Обратное гидридное фазовое превращение изучали на образцах, на которых был предварительно подготовлен металлографический шлиф.

Образец в состоянии поставки изгибали в виде буквы «П», подвергали отжигу при 1000 °С в вакууме 10 Па в течение 1 ч и охлаждали с печью до комнатной температуры. Затем на верхней части образцов готовили металлографические шлифы по специально разработанной методике, сводящей к минимуму наклеп в приповерхностных слоях образца. Для этого П-образный образец зажимали в мини-струбцине двумя пластиковыми пластинами (толщина пластины 5 мм, ширина 9 мм, длина 13 мм). В пластинах были сделаны пазы для того, чтобы при сжатии пластин нагрузка на образец была минимальной и равномерно распределенной. Затем верхнюю часть поверхности образца шлифовали на фотобумаге с использованием мелкодисперсной алмазной пасты. В процессе шлифования верхняя часть образца стачивалась на глубину 0,1–0,2 мм, и в среднем площадь шлифа составляла 0,45–2,6 мм². Окончательное полирование осуществляли на влажной бархатной трикотажной ткани. После полировки шлиф очищали медицинским спиртом, извлекали из струбцины и монтировали в рабочую камеру установки ВВУ-2, позволяющей на одном и том же образце одновременно использовать две методики изучения гидридных фазовых превращений: методику измерения удельного электросопротивления для мониторинга превращения в объеме и количественной оценки процента новой фазы, и методику оптической микроскопии *in situ* для изучения развития гидридных превращений в приповерхностных слоях образца.

Для осуществления обратного гидридного превращения вначале шлифы насыщали водородом «в обход» купола двухфазного состояния в условиях (100 °С, $P_{H_2} = 2,3$ МПа) так, чтобы не произошло распада твердого раствора водорода в палладии (подробнее об этом способе насыщения палладия водородом см. в работе [6]). После получения ненаклепанного β -гидрида палладия при $P_{H_2} = 2,3$ МПа образцы охлаждали до заданной температуры 100 °С. Далее давле-

ние водорода медленно, со скоростью 0,1 МПа/мин, снижали до конечного давления 0,1 МПа. После выдержки в условиях ($100\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P_{\text{H}_2} = 0,1\text{ МПа}$) и стабилизации удельного электросопротивления, давление водорода снижали непрерывной откачкой вакуума, иницируя и наблюдая в оптический микроскоп развитие обратного гидридного $\beta \rightarrow \alpha$ превращения в приповерхностных слоях образца. Фиксацию развития превращения в объеме осуществляли, регистрируя изменение падения напряжения на образце, в приповерхностных слоях образца – с помощью видеокамеры Samsung, подсоединенной к длиннофокусному микроскопу.

Результаты экспериментов при $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ обобщены на рисунках 1 и 2.

Как видно из рисунка 1, водород активно дегазировался из образца, и примерно за 175 мин падение напряжения на образце достигло величины, характерной для чистого палладия (то есть образец дегазировался полностью).

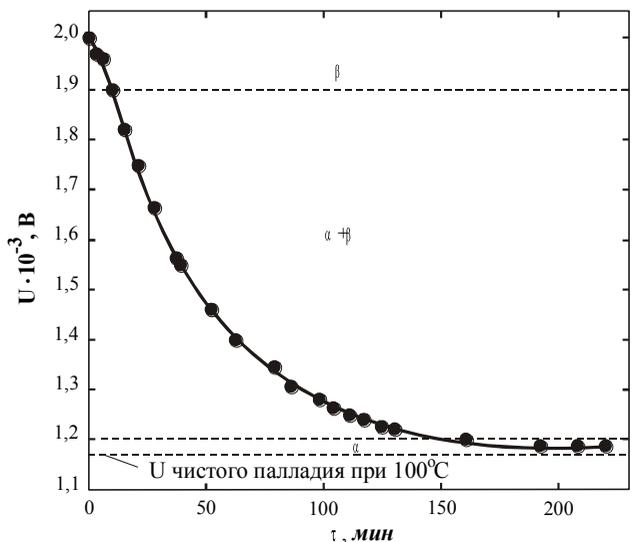
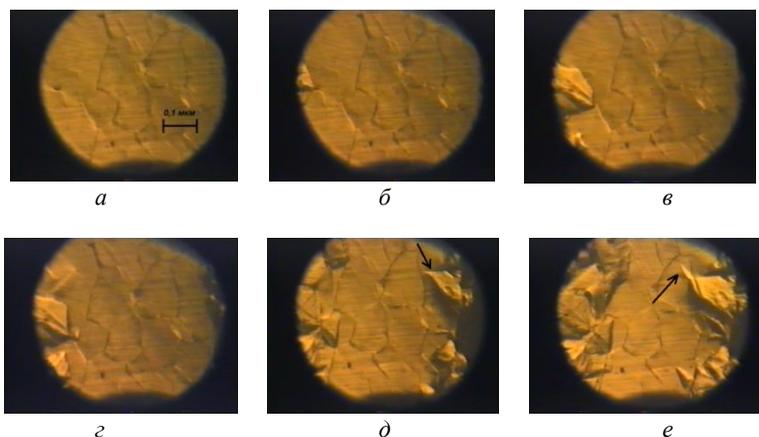


Рисунок 1 – Падение напряжения U на испытываемом образце с предварительно подготовленным металлографическим шлифом при $100\text{ }^{\circ}\text{C}$



a – исходный шлиф; *б* – 1 мин от начала превращения; *в* – 2 мин 50 с;
г – 3 мин 20 с; *д* – 9 мин; *е* – 13 мин 30 с

Рисунок 2 – Развитие обратного гидридного превращения при 100 °С

Некоторые видеокадры записи обратного гидридного превращения в приповерхностных слоях представлены на рисунке 2. Вначале появляется одно растущее выделение α -фазы, которое растет, заполняя все зерно (рисунок 2, *б*, *в*). Заполнив зерно, это выделение остается без изменений в его границах в течение последующих 30 с (на рисунках не показано), и лишь затем продолжает свой рост (рисунок 2, *г*). Одновременно начинается рост других массивных выделений α -фазы. Одно из них (рисунок 2, *д*, показано стрелкой) достигнув границ зерна, стабилизируется в своем росте и остается неизменным по форме и размерам в течение последующих 2 мин. И лишь затем это массивное выделение «выбрасывает» игловидный отросток, который начинает активно расти (показан стрелкой на рисунке 2, *е*). За последующие 3 мин он пересекает все зерно, и, меняя направление роста, продолжает свой рост в следующем зерне. В целом, превращение в приповерхностных слоях завершается за 28 мин (см. рисунок 3), оставляя необратимо деформированный поверхностный рельеф.



Рисунок 3 – Необратимо деформированный поверхностный рельеф

Таким образом, наблюдающееся ярко выраженное «торможение» роста новой фазы может трактоваться, как локальное ТБУД-равновесие, осложненное границей зерна, как структурным барьером. В рамках этого структурного механизма рост гидридной фазы далее продолжаться не может, хотя химическая составляющая термодинамической силы продолжает действовать. Как установлено в данной работе экспериментально, в некоторых случаях такое локальное ТБУД-равновесие может нарушаться путем выброса крупным заторможенным α -выделением дочернего иглообразного α -выделения, которое быстро прорастает в новое зерно, растет в нем и даже может перейти в следующее соседнее зерно. В последующем иглообразное α -выделение утолщается и коалесцирует с материнским выделением. Такая смена структурного механизма, по-видимому, является достаточно общим явлением при развитии гидридных фазовых превращений при низких температурах, когда при росте зародившейся фазы накапливаются большие локальные водородные напряжения.

Кроме того, скорость роста крупных, часто бесформенных выделений α -фазы по мере их увеличения обычно постепенно уменьшается, что может также связываться с торможением их роста нарастающими водородными напряжениями. После торможения наступает этап его срыва, и превращение продолжает развиваться до полного его осуществления в приповерхностных слоях. Это хорошо проиллюстрировано на рисунке 4, где представлена динамика развития обратного гидридного превращения при 100 °С.

Таким образом, проведенный анализ показал факт осуществления термо-баро-упруго-диффузионного равновесия при развитии обратных гидридных $\beta \rightarrow \alpha$ превращений в термодинамически открытой системе Pd-H.

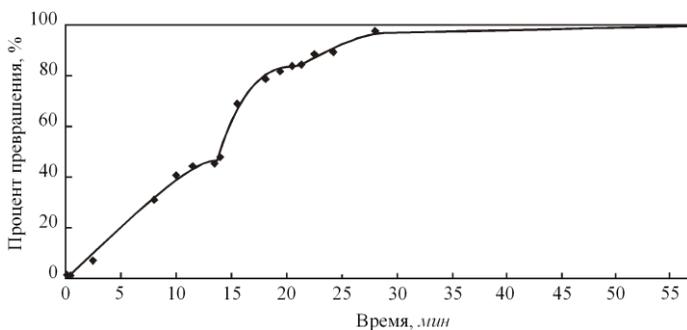


Рисунок 4 – Зависимость прироста α -фазы в приповерхностных слоях β -гидрида палладия от времени при 100 °C

Практическое использование результатов работы лежит в русле интенсивно развивающихся в настоящее время технологий водородной обработки материалов (ВОМ) [1]. ВОМ ставит своей задачей путем водородного воздействия улучшать структуру и свойства материалов, создавать новые функциональные водородосодержащие материалы для катализаторов, диффузионных палладиевых мембран, электродов для металл-водородных аккумуляторов и топливных элементов и других устройств водородной энергетики. Индуцированные водородом фазовые превращения и, в том числе, гидридные фазовые превращения лежат в основе водородной обработки материалов: знание их общих закономерностей имеет такое же важное практическое значение для водородных технологий, как знание закономерностей фазовых превращений в полиморфных металлах для технологий термической обработки сталей и сплавов.

Список литературы

1. Гольцова, М.В. Водородные технологии в литье и металлургии: настоящее и будущее (обзор) / М.В. Гольцова // Литье и металлургия. – 2018,(4). – С. 145–154.
2. Маковская, Я.И. Влияние водорода в процессе сварки и пути решения данной проблемы / Я.И. Маковская, А.П. Штырно // Физика и научно-технический прогресс: материалы науч.-техн. конф. моло-

дых ученых и студентов; 22-23 апреля 2008 г. – Донецк, ДонНТУ. – 2008. – С. 91.

3. Лясоцкая, В.С. Термическая обработка сварных соединений титановых сплавов / В.С. Лясоцкая. – М.: Экомет, 2003. – 352 с. – Гл. 7. Термоводородная обработка сварных соединений титановых сплавов. – С. 322.

4. Гольцов, В.А. Явления, обусловленные водородом и индуцированными им фазовыми превращениями / В.А. Гольцов // Взаимодействие водорода с металлами / Отв. ред. А.П. Захаров. – М.: Наука, 1987. – 295 с. – Гл. 9. – С. 264–292.

5. Жиров, Г.И. Экспериментальное подтверждение явления термо-баро-упруго-диффузионного равновесия превращающихся фаз при гидридных превращениях / Г.И. Жиров, М.В. Гольцова // Физика металлов и металловедение. – 2002. – Т. 94, № 1. – С. 70–74.

6. Модуль упругости и нанотвердость ненаклепанного гидрида палладия / М.В. Гольцова [и др.] // Металлофизика и новейшие технологии, 2015. – Т. 37. – № 8. – С. 1135–1146.

УДК 621.7

В.Г. ДАШКЕВИЧ, канд. техн. наук (БНТУ),
Ю.С. УШЕРЕНКО, канд. техн. наук (ИПК и ПК БНТУ),
М.А. СУДНИКОВ (БНТУ)

ОСОБЕННОСТИ ИЗМЕНЕНИЯ МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ И СТРУКТУРЫ ТЕРМОДИФФУЗИОННЫХ БОРИДНЫХ СЛОЕВ НА СТАЛИ ПРИ ПРЕДВАРИТЕЛЬНОМ МОДИФИЦИРОВАНИИ ПОВЕРХНОСТИ

Введение. В настоящее время накоплен огромный научный и практический опыт по применению термодиффузионного борирования [1, 2]. Одна из главных проблем боридных слоев, сдерживающая их активное применение – повышенная хрупкость. Исследованию хрупкости боридных слоев посвящены многочисленные работы (например, работы М.Г. Круковича [3]). Традиционными путями снижения хрупкости слоя являются: дополнительное легирование слоя, получение однофазных слоев, смягчающая термическая обра-