

ВЛИЯНИЕ ВОДОРОДОФАЗОВОГО НАКЛЕПА НА ИЗМЕНЕНИЕ ЗЕРЕННОЙ И ТОНКОЙ СТРУКТУРЫ ПАЛЛАДИЯ

Г.И. Жиров, М.В. Гольцова

Донецкий национальный технический университет

В роботі обговорюється зміни зеренної та тонкої структури індуковани гідридним фазовим наклепом у результаті $\beta \rightarrow \alpha$ гідридних перетворень. Показано, що у результаті водневої обробки мікроструктура не змінюється, а тонка структура сильно змінюється.

Явление фазового наклепа аустенита, обуславливающее его сильное упрочнение, хорошо изучено и доказано [1], что фазовый наклеп не приводит к изменению размера аустенитного зерна, но сильно изменяет его тонкую структуру. Водородофазовый наклеп также обуславливает сильное упрочнение гидридообразующий материалов [2]. Изменение субструктуры водородофазонаклепанного палладия было изучено в работе [3], и было показано, что тонкая структура палладия, действительно, сильно меняется в результате водородофазового наклепа (ВФН). К настоящему времени остается неизвестным влияние ВФН на размеры зерен и на тонкую структуру палладия, подвергнутого только одному полному обратному $\beta \rightarrow \alpha$ гидридному фазовому превращению, инициированному в исходно ненаклепанном β -гидриде. Исследование этого вопроса и явилось целью настоящей работы.

В работе использовали образцы из чистого палладия (99,98%) в виде проволоки диаметром 0,5 мм, длиной 23 мм. Образцы предварительно отжигали в вакууме при температуре 1000°C в течение 1 часа для получения крупного зерна. Далее на образцах готовили продольные металлографические шлифы и травлением с механической полировкой выявляли микроструктуру металла, которую фотографировали (пример микроструктуры отожженного металла показан на рис. 1а).

Далее эти микрошлифы монтировали в рабочую камеру водородо-вакуумной установки ВВУ-2. Установка позволяет испытывать образцы в атмосфере водорода при давлениях до 2,5 МПа и в вакууме, а также при температурах от комнатной до 600°C. Итак, микрошлифы нагревали в вакууме до 350°C. Затем в камеру напускали водород со скоростью 0,1-0,2 МПа/мин, до давления 2,3 МПа. Насыщение образца водородом отслеживали по изменению удельного электросопротивле-

ния. В условиях (350°C , $P_{\text{H}_2}=2,3$ МПа) образец выдерживали в течение 10 мин для полной стабилизации его удельного электросопротивления, что свидетельствует о завершении процесса поглощения водорода палладием. После выдержки образец охлаждали, средняя скорость охлаждения составила $2^{\circ}\text{C}/\text{мин}$. После охлаждения до температуры эксперимента, выбранной из интервала ($100\text{-}292^{\circ}\text{C}$), давление водорода в рабочей камере снижали до значения, критического для данной температуры. В соответствии с диаграммой состояния системы Pd-H, испытываемый образец теперь представлял собой ненаклепанную β -фазу по всему своему объему.

Далее в изотермических условиях проводили непрерывную откачку водорода из рабочей камеры, пока значение удельного электросопротивления не становилось равным таковому для чистого палладия. После завершения дегазации образцы охлаждали, рабочую камеру открывали, образцы извлекали, снова шлифовали, полировали, травили и фотографировали микроструктуру. Таким образом, было изучено изменение микроструктуры образцов после обратного $\beta \rightarrow \alpha$ гидридного превращения при 100 , 170 и 200°C .

Пример микроструктуры палладия после обратного $\beta \rightarrow \alpha$ гидридного превращения при температуре 170°C представлен на рис.1б. Из рис.1 можно сделать заключение, что размер зерна палладия после одного цикла обратного $\beta \rightarrow \alpha$ гидридного превращения остается практически неизменной. Действительно, если средний диаметр зерна до водородной обработки при 100°C составлял $6,2 \times 10^{-5}\text{м}$, то после нее – $4,5 \times 10^{-5}\text{м}$. Для температуры обработки 170°C эти цифры составили $8,9 \times 10^{-5}\text{м}$ (до) и $8,4 \times 10^{-5}\text{м}$ (после); а для 200°C – $1 \times 10^{-4}\text{м}$ и $0,8 \times 10^{-4}\text{м}$, соответственно. Таким образом, из проведенных экспериментов следует однозначный вывод: обратное $\beta \rightarrow \alpha$ гидридное превращение в системе Pd-H не вызывает изменения размера зерна палладия.

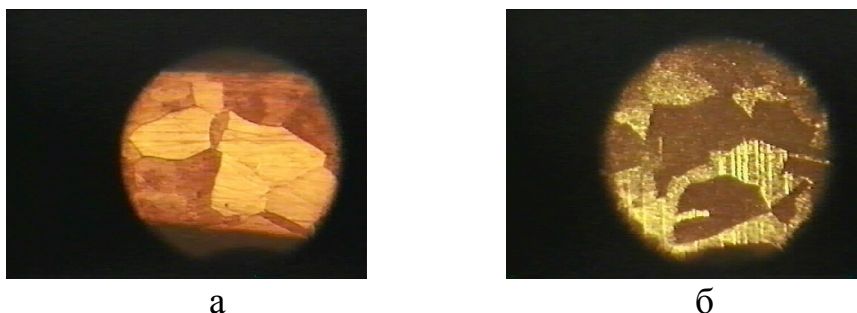


Рис 1. Микроструктура палладия до (а) и после (б) обратного $\beta \rightarrow \alpha$ гидридного превращения при 170°C

Материалами для рентгеноструктурных исследований служили проволочные образцы чистого палладия той же партии, диаметра и чистоты, что и для микроструктурных исследований. Из указанной проволоки, исходя из размеров рабочей камеры (экспериментальной установки ВВУ–2) и разработанной методики исследования гидридных превращений, нарезали образцы длиной 28 мм, которые стачивались на 0,2–0,25 мм так, чтобы каждый образец имел плоский продольный шлиф. Подготовленные таким образом образцы отжигали в вакууме при 750°С в течение 0,5 часа.

Водородную обработку образцов для рентгеноструктурных исследований осуществляли в установке ВВУ–2 по методике, аналогичной методике при исследовании размеров зерен водородофазонаклепанного палладия. По окончании водородной обработки получали образцы чистого палладия, которые претерпели водородофазовый наклеп в результате проведения одного полного обратного гидридного $\beta \rightarrow \alpha$ фазового превращения. После водородной обработки образцы разрезались на мерные отрезки длиной 6 мм, из которых формировалась система образцов с общей плоской поверхностью размерами 6×3,5 мм. Эта система образцов юстировалась в центре кюветы рентгеновского дифрактометра ДРОН-2 с компьютерным сбором и обработкой информации в излучении $\text{CuK}\alpha$. Дифракционные спектры получали в дискретном режиме с интервалом изменения углов $\Delta 2\theta = 0,02^\circ$. Экспозиция в каждой точке менялась от 20 секунд для сильных линий до 60 для слабых. С целью уменьшения влияния возможной текстурированности образцов осуществлялось их вращение в плоскости, параллельной оси вращения гониометра. Размер блоков мозаичности, плотность дислокаций и величина микронапряжений находились из величины физического уширения, определенной методом аппроксимаций.

В качестве эталонов были взяты образцы палладия с крупными блоками и без микроискажений, полученные по методике получения ненаклепанного β -гидрида палладия, описанной выше. Параметры субструктуры палладия в настоящей работе определялись из анализа распределения интенсивностей линий на рентгенограмме, принадлежащих одной отражающей плоскости в разных порядках отражения (111) и (222). Наилучшая аппроксимация, как для исследуемых образцов, так и для эталона достигалась при использовании распределения Лоренца для линий дублета $\text{K}\alpha_1$ и $\text{K}\alpha_2$ излучения меди. Описание экспериментального профиля суперпозицией двух функций со стандартным соотношением интенсивностей и междублетного расстояния для данного угла 2θ существенно увеличивало точность обработки дан-

ных. В случае, когда найденный размер блоков превышал максимальную величину, определяемую по физическому уширению рентгеновских линий (0,3 мкм), его уточняли по эффекту первичной экстинкции. Эталонном идеального мозаичного кристалла в этом случае служил образец палладия, полученный после обратного $\beta \rightarrow \alpha$ гидридного превращения при самой низкой экспериментальной температуре – 170°C (водородофазонаклепанный палладий).

Характерные профили рентгеновских линий (111) и (222) $K\alpha$ дублета от разности удельных объемов превращающихся α - и β -фаз подробно приведены в [5]. Для эталона был виден четко разрешимый дублет, имеющий максимальную интенсивность пиков $K\alpha_1$ и $K\alpha_2$.

Таблица 1

Условия проведения обратных гидридных $\beta \rightarrow \alpha$ фазовых превращений для получения водородофазонаклепанного палладия и результаты рентгеноструктурных исследований

№ п/п	Температура T, °C	Критическое давление водорода, $P_{H_2кр}$, МПа	Состав β -гидрида, $x = H/Pd$	Состав α -Фазы, $x = H/Pd$	$\Delta V/V$, %	Физическое уширение линий, $B \times 10^{-3}$ (рад)	
						(111)	(222)
1	2	3	4	5	6	7	8
1	285	1,80	0,304	0,199	1,78	0,87	1,66
2	280	1,66	0,321	0,184	2,32	1,13	2,44
3	260	1,19	0,369	0,143	3,87	1,59	2,88
4	240	0,83	0,404	0,114	4,99	1,78	4,01
5	220	0,56	0,433	0,092	5,91	2,01	4,36
6	170	0,18	0,494	0,053	7,71	2,13	4,71

Водородофазовый наклеп, в результате проведения одного полного цикла $\beta \rightarrow \alpha$ фазового превращения, вызывает размытие рентгеновских максимумов и их «перекрытие», причем тем более сильное, чем ниже температура $\beta \rightarrow \alpha$ превращения и, соответственно, чем больше разница удельных объемов превращающихся фаз (табл. 1). Результаты обработки экспериментальных результатов приведены в табл. 1 и на рис. 2 и 3.

Итак, водородофазовый наклеп палладия, достигаемый при водородной обработке, включающий одно полное $\beta \rightarrow \alpha$ гидридное фазовое превращение и полную эвакуацию водорода из палладия, вызывает характерные изменения тонкой структуры палладия: плотность

дислокаций возрастает на ~ 2 порядка, блоки мозаики измельчаются в ~ 5 раз и достигают 0,1 мкм, а микроискажения возрастают на порядок.

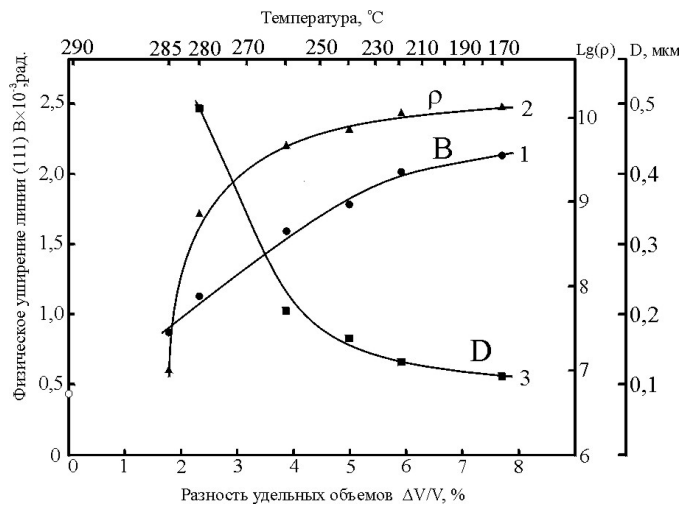


Рис. 2. Зависимость изменения физического уширения (1) линии (111), плотности дислокаций (2), размеров блоков мозаики (3) палладия при водородофазовом наклепе от разности удельных объемов α - и β -фаз и температуры, при обратном $\beta \rightarrow \alpha$ гидридном фазовом превращении

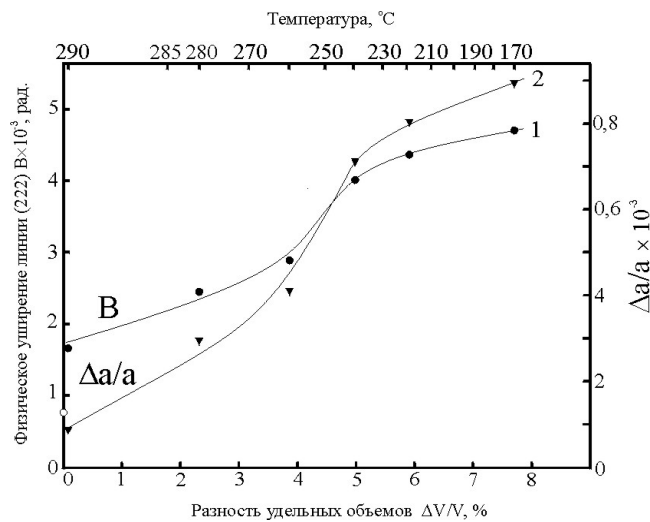


Рис. 3. Зависимость изменения физического уширения (1) линии (222) и величины микроискажений (2) палладия при водородофазовом наклепе от разности удельных объемов α - и β -фаз и температуры, при обратном $\beta \rightarrow \alpha$ гидридном фазовом превращении

Выводы

Таким образом, из проведенных исследований ясно следует, что водородофазовый наклеп, осуществленный в результате одного полного обратного $\beta \rightarrow \alpha$ гидридного фазового превращения, инициированного в исходно ненаклепанном β -гидриде палладия, не изменяет размера зерна палладия, в то же время вызывает сильные изменения тонкой структуры палладия.

Библиографический список

1. Зайцев В.И. Изменение структуры и прочностных свойств при нагреве сплава, деформированного в мартенситном состоянии / В.И. Зайцев, В.Г. Горбач //ФММ, 17, Вып. 5, (1964) – с.714–718.
2. Гольцов В.А. Способ упрочнения гидридообразующих металлов и сплавов. / В.А. Гольцов, Н.И Тимофеев – Авт. Свид. № 510529.–Бюлл. изобр., 1976, №14,–114 с.
3. Гольцов В.А. Изменение субструктуры палладия при водородофазовом наклепе и последующем отжиге / В.А. Гольцов ,
4. Б.А. Лобанов // Докл. АН СССР. – 1985. – Т.283, Вып.3. – С. 598–601.
5. Goltsov V.A. The phenomenon of controllable hydrogen phase naklep and prospects for its use on metal science and engineering // Mater. Sci. Eng. 1981. V. 49, № 2.–P. 109–125.
6. Жиров Г.И. Механические свойства и тонкая структура отожженного и водородофазонаклепанного палладия / Г.И. Жиров, В.А. Гольцов, Г.Е. Шаталова, Д.А. Гляков – 2006. – Т. 101. № 1, – С. 103–112.