

Таким образом, диффузионное рассасывание концентрационных неоднородностей водорода в металлах и формоизменение палладиевой пластины при ее одностороннем насыщении в пределах области α -твердых растворов водорода в металлах достаточно хорошо описываются водородоупругой моделью.

Обобщая вышеизложенное, можно сделать вывод, что в задачах, где основной интерес представляют диффузионные эффекты, пренебрежение членом механической связанности в уравнении диффузии приводит к существенному расхождению данных расчета и экспериментальных результатов. Явление водородоупругости в целом как общее металлофизическое явление должно описываться системой связанных дифференциальных уравнений.

Список литературы

1. Goltsov V.A., Glukhova Zh.L. and Redko, A.L. Hydrogen elasticity effect and its importance in diffusion of concentration inhomogeneities in metals // Int J Hydrogen Energy, 1997. — Vol. 22. — P. 179–183.
2. Гольцов В.А., Глухова Ж.Л., Редько А.Л. Явление водородоупругости и его роль в диффузионном рассасывании концентрационных неоднородностей // ФММ, 1996. — Т. 82. — Вып.2. — С. 49–55.
3. Коваленко А.Д. Введение в термоупругость. — К.: Наукова думка, 1965. — 203 с.
4. Ефремов В.С. Феноменологический анализ диффузии в металлических сплавах // ФММ, 1976. — Т. 42. — № 2. — С. 231–239.
5. Kandasamy K. Influences of self-induced stress on permeation flux and space-time variation of concentration during diffusion of hydrogen in a palladium alloy // Int. J. Hydrogen Energy, 1995. — Vol. 20. — № 6. — P. 455–463.
6. Nakamura K. On the hardening and topology changes in palladium resulting from hydrogen absorption-desorption cycling carried out above 588K. Journal of the Less-Common Metals, 1982. — Vol. 84. — P. 179–185.
7. Lewis F.A., Kandasamy K. and Baranowski B. The “Uphill” diffusion of hydrogen: strain-gradient-induced effects in palladium alloy membranes // Int. J. Hydrogen Energy, 1988. — Vol. 13. — № 17. — P. 439–442.
8. Гольцов В.А., Глухова Ж.Л. Водородоупругое формоизменение палладиевой пластины. Теоретическое описание // ФММ, 2001. — Т. 91. — № 3. — С. 21–25.
9. Гольцов В.А., Глухова Ж.Л. Упругое изменение формы палладиевой пластины под действием водорода. 1. Результаты эксперимента // ФММ, 2000. — Т. 20. — Вып. 4. — С. 68–73.

© Глухова Ж.Л., 2002

ГОЛЬЦОВА М.В. (ДонНТУ)

ВІДЕОЗАПИС ЗВОРОТНИХ ГІДРИДНИХ ПЕРЕТВОРЕНЬ В СИСТЕМІ Pd-H

З використанням воднево-вакуумної установки ВВУ-2 записано відеофільми, що демонструють розвиток зворотних гідридних перетворень у термодинамічно відкритій системі паладій — водень. Проаналізовано особливості морфології продуктів гідридного перетворення та кінетика зросту нової α -фази.

Розкриття основних закономірностей гідридних перетворень — це важлива задача фізики твердого тіла, фізики металів та матеріалознавства, тому що фазові перетворення є основою багатьох методів обробки матеріалів. В 70-х роках зародилася і стала розвиватися принципово нова обробка, а саме воднева обробка матеріалів (ВОМ) [1–4].

ВОМ заснована на особливих властивостях водню і на дуже важливому факті, що водень ініціює фазові перетворення у металах, металевих та інтерметалічних сплавах та інших матеріалах. ВОМ дозволяє покращувати структуру та властивості будь-яких матеріалів, які володіють поліморфізмом, так і тих, що не володіють їм. Останнє

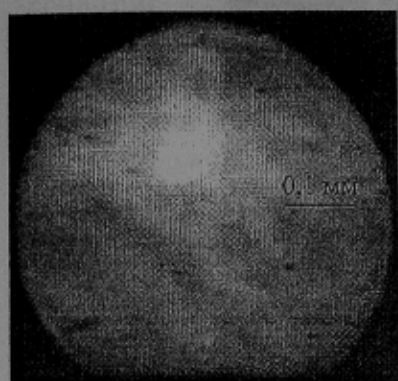
особливо важливе, т.я. матеріалознавство неполіморфних матеріалів є вкрай бідне. Тепер, наприклад, можлива воднева обробка неполіморфних матеріалів (Pd, Nb та ін.) з використанням водневофазового наклепу (ВФН), який заснований на гідридних перетвореннях. Проте маловивченість гідридних перетворень призводить до того, що режими обробки на ВФН підбираються доки емпірично. Крім того, інтерес до гідридних перетворень, їх кінетики та морфології продуктів зростає в усьому світі в зв'язку з широким входженням в життя водневої енергетики, використанням сплавів — накопичувачів водню у водневих акумуляторних батареях та ін.

Термодинамічно відкрита система Pd–H традиційно використовується як класична модельна система для вивчення основних закономірностей гідридних перетворень у матеріалах, що утворюють гідриди. Кінетика та морфологія продуктів прямих $\alpha \rightarrow \beta$ гідридних перетворень в системі Pd–H були вже достатньо докладно досліджені раніше в серії робіт [5–8]. Було показано, що кінетика прямих гідридних перетворень описується С-образними діаграмами, які подібні діаграмам, що описують перетворення в сталях при охолодженні і розпаду β -розчину в сплавах титану. Було також показано, що пряме $\alpha \rightarrow \beta$ гідридне перетворення в системі Pd–H здійснюється за механізмом зародження та зросту зародків. Кінетика зворотніх гідридних $\beta \rightarrow \alpha$ перетворень була у подробицях описана в [9–11]. Було встановлено, що кінетичні діаграми зворотніх гідридних перетворень мають форму, подібну до форми діаграм, що описують перетворення в сталі при нагріванні. Було також зареєстровано [10] немонотонне зменшення швидкості дегазації α -фази зі зниженням температури. Тому було зроблено висновок, що зі зниженням температури зворотного гідридного перетворення в системі Pd–H можлива зміна механізму перетворення.

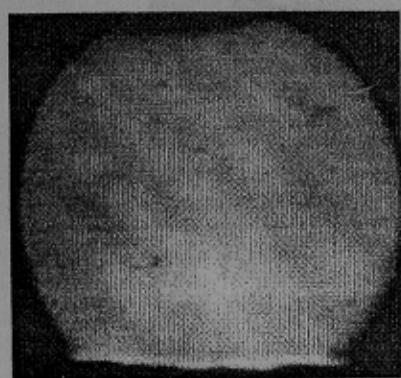
Тому в цій роботі була поставлена ціль дослідити у подробицях морфологічні особливості зворотніх гідридних $\beta \rightarrow \alpha$ перетворень в термодинамічно відкритій системі паладій–водень та кінетику зросту нової фази у приповерхніх шарах паладію в широкому інтервалі температур.

Експерименти проводили на шліфах дроту паладію, що полірувалися заздалегідь. В роботі використовували паладій чистоти 99,98% та спеціально розроблену для цієї серії експериментів воднево-вакуумну установку ВВУ-2. ВВУ-2 дозволяє на одному зразку реалізувати дві методики вивчення: методику інтегрального виміру електроопору для визначення кінетичних характеристик фазового перетворення в об'ємі зразка та методику оптичної відео-мікроскопії *in situ* для вивчення морфології нової фази, що виділяється. Еволюцію α -фази фіксували за допомогою відеокамери *Samsung*, що була прилаштована до довгофокусного металографічного мікроскопу МТ-7 (збільшення мікроскопу 70 раз). Після цього аналізували відеокадри на комп'ютері *Pentium II* в стандартній програмі для відеокарт *Autodesk Animator Studio*.

Спочатку отримували незміцнений гідрид паладія шляхом насичення зразка воднем в обхід області двохфазного стану на діаграмі фазової рівноваги системи Pd–H. Для цього зразки довжиною 23 мм, діаметром 0,5 мм розміщували в робочій камері ВВУ-2, яку після цього вакуумували. Зразок нагрівали до 350°C (на 58°C вище критичної температури системи Pd–H), після цього напускали водень у камеру зі швидкістю 0,1–0,2 МПа/хв до 2,3 МПа. Після витримки зразка в умовах 2,3 МПа, 350°C, 30 годин, зразок охолоджували до температури експерименту, вибраної з інтервалу (270–100°C). Охолодження проводили зі швидкістю 1–2 К/хв для збереження рівноважних умов, іншими словами, фігуративна крапка зразка при охолодженні рухалася по ізобарі 2,3 МПа. Після охолодження тиск водню в робочій камері ВВУ-2 знижували до критичного значення для даної температури. Потім гідридне перетворення ініціювали в ізотермічних умовах, знижуючи тиск водню в робочій камері ВВУ-2 до 1 Па за 5–7 с для температур 270–210°C і за 1–3 с для температур 200–100°C. Після швидкого скидання



а



б. Шліф з 70° — з дивергентною світловою системою

Рис. 1. Відсутність поверхневого рельєфу перетворення при температурах 230–270°C: *a* — шліф з початку перетворення в об'ємі зразка; *б* — поверхня шліфа після закінчення перетворення

тиску водню сплав PdH_x виявляється дуже перегрітим відносно нової рівноважної температури і в зразку повинно розвиватися гідридне перетворення. Електроопір зразка починає зменшуватися пропорційно кількості фази, що виділяється. Цікаві результати були отримані при температурах експерименту 270–230°C (вони ідентичні одне одному). При цих температурах добре фіксується падіння питомого електроопору, що свідчить про здійснення дегазації і гідридного перетворення в об'ємі зразка. Проте, як свідчить відеозапис, явно видимих при даному збільшенні змін на поверхні шліфа не зафіксовано (рис. 1). Це дивний результат, що повторюється при температурах експерименту 230, 250 та 270°C. Можливою причиною такого ефекту може бути мала різниця питомих об'ємів фаз при означених температурах. Так, у відповідності до діаграми стану системи Pd-H, різниця питомих об'ємів фаз, що перетворюються при $T=170^\circ\text{C}$ складає 7,7%, при $T=270^\circ\text{C}$ — 3,3%, а при 290°C вона складає всього 1,48%. Це призводить до зменшення внутрішніх водневих напруг з підвищенням температури. В температурному інтервалі 100–210°C зворотне гідридне перетворення розвивається за механізмом зародження та зросту зародків.

При 190°C (рис. 2) зародки з'являються на поверхні зразка. Їх форма в основному масивна, але є і подовжені, рейкові виділення α -фази. За 2 с перетворення, за нашим оцінкам, фаза займає понад 50% поверхні шліфа, що досліджується. Смуги ковзання з'являються на поверхні зразка через 57 с після початку перетворення. По закінченню перетворення поверхня шліфа необоротно деформована.

При температурі експерименту 170°C (результати на рисунках не показані) масивні зародки з'являлися

на поверхні шліфа відразу після ініціації перетворення (відсутність інкубаційного періоду як на поверхні, так і в об'ємі зразка, останнє зареєстровано щодо зміни питомого електроопору). Приблизно 20 зародків з'являються на поверхні шліфа водночас та водночас ростуть. Спочатку їх форма масивна та вони ростуть незалежно одне від одного, але після 6–7 с від початку перетворення вони зливаються в подовжені рейкові виділення і після 8 с вся поверхня шліфа зайнята фазою, що виділилася. При $T=150^\circ\text{C}$ (рис. 3) і нижче (на рисунках не показано) зародки масивні, майже рівноосні. При 150°C зареєстрований інкубаційний період на поверхні 8 с, а в об'ємі зразка — 30 с. Зародки з'являються послідовно. По закінченню перетворення, поверхня шліфа необоротно та сильно деформована (рис. 3, г), що свідчить про розвиток ВФН в процесі зворотного $\beta \rightarrow \alpha$ перетворення.

Зі зміною температури експерименту від 190 до 100°C швидкість перетворення в приповерхневих шарах зразка гальмується від 7,5 с (при 190°C) до 30 хв (при 100°C, показано на рис. 4.). При цьому на рис. 4 добре видно, що на визначених етапах перетворення ріст α -фази гальмується при її зіткненні з границею зерна, у якому вона росте (див. рис.4.а) і це гальмування досягає декількох десятків секунд. Потім проростання фази здійснюється шляхом викиду голкоподібного відростка, що перетинає границю

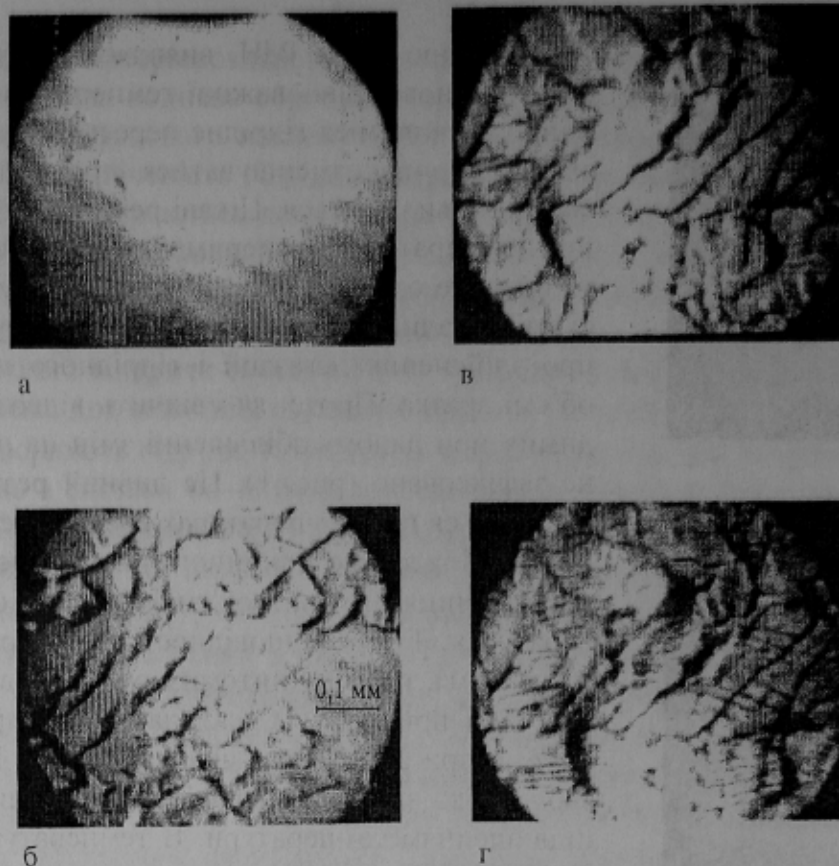


Рис. 2. Розвиток перетворення при 190°C: *a* — початкова поверхня шліфа; *б* — 2 с з початку перетворення; *в* — 3 с з початку перетворення; *г* — 57 с, фінальні стадії перетворення, смуги ковзання

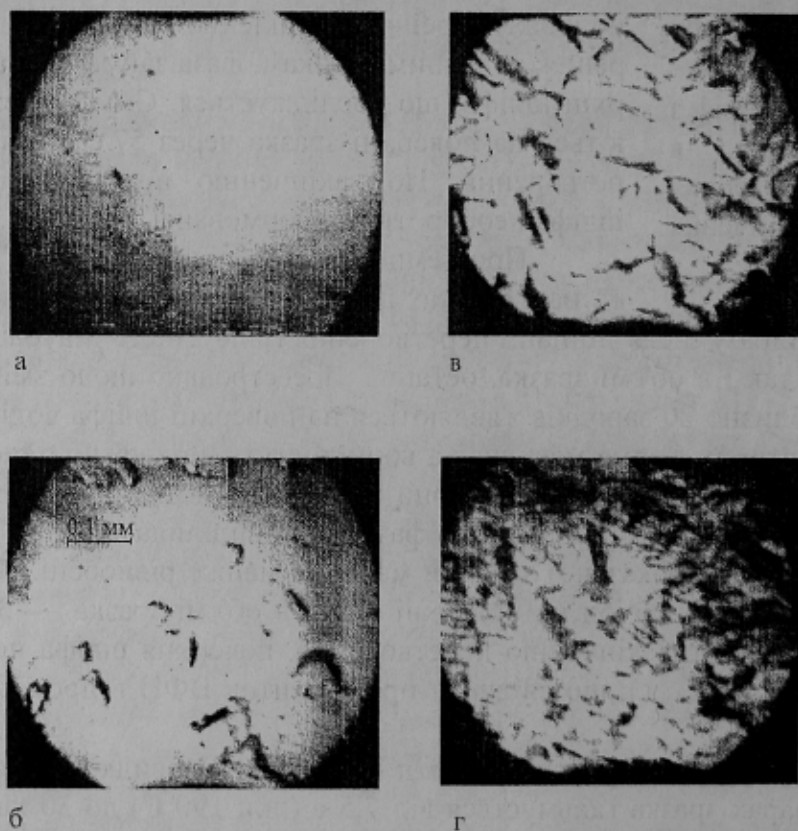


Рис. 3. Розвиток перетворення при 150°C: *a* — початковий шліф; *б* — 2 с з початку перетворення; *в* — 5 с з початку перетворення, появлення перших смуг ковзання; *г* — фінальні стадії перетворення, 2 хвилини 18 с

зерна (рис. 4,б, показано стрілкою). Цікаво, що цей відросток не тільки цілком перетинає друге зерно (рис.4,в), але проникає у третє (рис.4,г), при цьому напрямок його росту змінюється в кожному зерні, мабуть, внаслідок зміни кристалографічного орієнтування цього зерна. У процесі росту голкоподібного відростка материнська частина α -фази поступово укрупнюється (рис.4, в-д), і далі перетворення в приповерхніх шарах завершується, що призводить до закономірної деформації поверхні шліфа (рис.4, е-з).

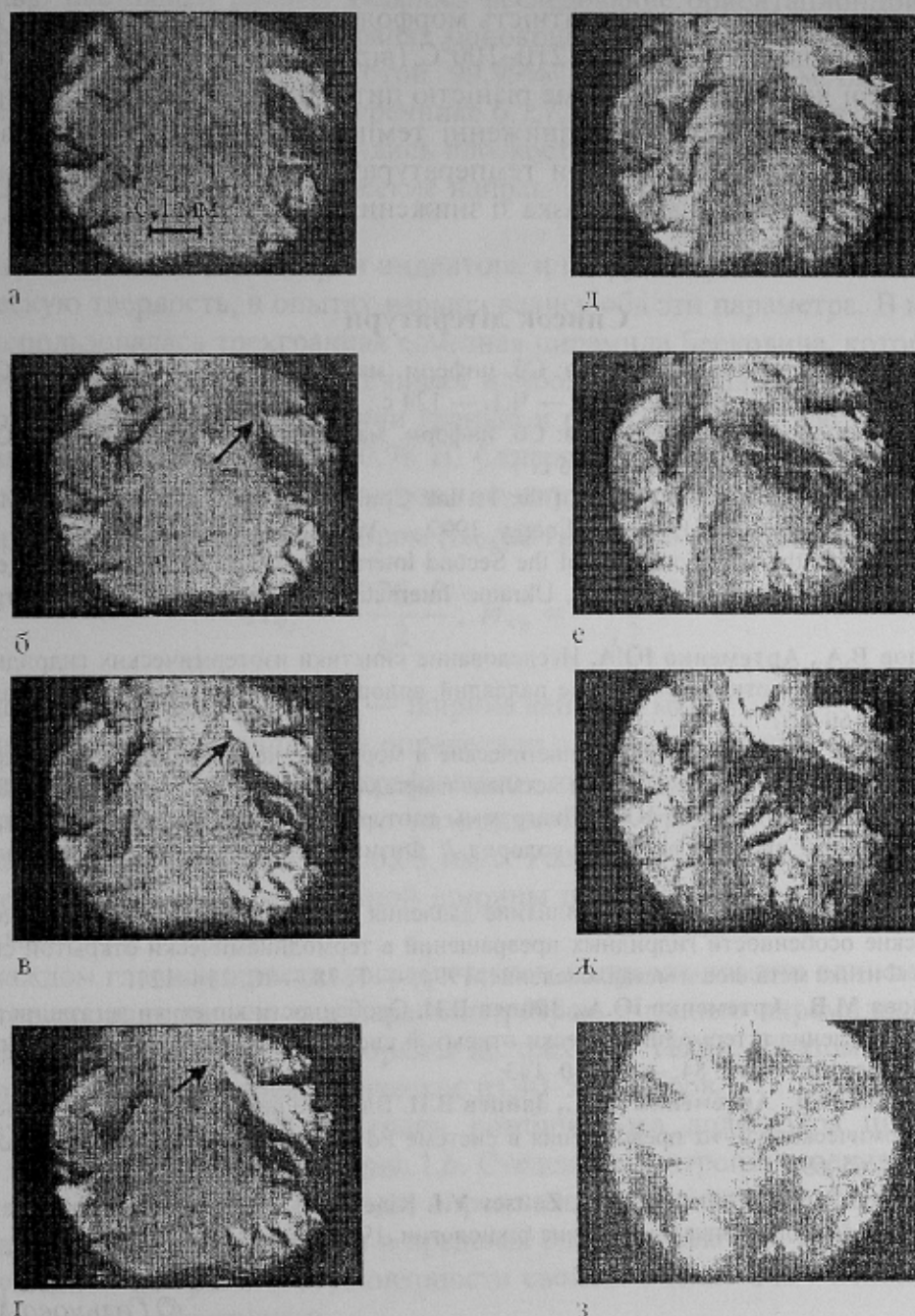


Рис.4. Розвиток перетворення при 100°C : *a* — 10 хв 01 с від початку перетворення; *б* — 10 хв 56 с, викід голкоподібного відростка; *в* — 13 хв 44 с, рост відростка у зерні; *г* — 14 хв 06 с, голкоподібний відросток перетинає у третє зерно; *д* — 15 хв 50 с, *е* — 19 хв 21 с, *ж* — 24 хв 39 с; *з* — 59 хв 0 с, фінальні стадії перетворення

Проведені по закінченню перетворень в об'ємі зразків рентгено-структурні дослідження показали, що тонка структура зразків в різній мірі змінюється в усьому інтервалі експериментальних температур ($270-100^{\circ}\text{C}$).

Таким чином, в процесі дослідження особливостей гідридного перетворення за методикою оптичної відео-мікроскопії *in situ* в температурному інтервалі 270–100°C було дійсно встановлено, що при температурах вище 210°C $\beta \rightarrow \alpha$ гідридне перетворення в сплаві PdH_x розвивається без появи поверхневого рельєфу на поверхні шліфа, а у температурному інтервалі 210–100°C на поверхні шліфа добре розпізнається поява поверхневого рельєфу в результаті зародження та зросту зародків.

Також зареєстровано різноманітність морфологічних типів продуктів гідридного перетворення в інтервалі температур 210–100°C (від пластинчасто-рейкової форми, до масивної, близької до рівноосної). Саме різністю питомих об'ємів фаз та водневими напруженнями, що збільшуються при зниженні температури, пояснюються відсутність поверхневого рельєфу перетворення при температурах вище 230°C і гальмування перетворення в приповерхневих шарах зразка зі зниженням температури від 190°C до 100°C у сотні разів.

Список літератури

1. Водородная обработка материалов: Сб. информ. матер. Первой межд. конф. «ВОМ-95», Донецк, 20–22 сентября 1995 г. — Донецк, 1995. — Ч.1. — 124 с.; Ч.2. — 83 с.
2. Водородная обработка материалов: Сб. информ. матер. Второй межд. конф. «ВОМ-98», Донецк, 2–4 июня 1998 г. — Донецк, 1998. — 235 с.
3. *Proceedings of the selected papers of the 1st Int. Conf. on Hydrogen Treatment of Materials, Donetsk, 1995 // International Journal of Hydrogen Energy, 1997. — Vol. 22. — No 2/3.*
4. *Proceedings of the selected papers of the Second International Conference on Hydrogen Treatment of Materials, HTM-98. 2-4 June 1998, Donetsk, Ukraine//International Journal of Hydrogen Energy, 1999. — Vol. 24. — No.9.*
5. Гольцов В.А., Артеменко Ю.А. Исследование кинетики изотермических гидридных превращений в термодинамически открытой системе палладий-водород // Физика металлов и металловедение, 1991. — № 10. — С. 160–167.
6. Гольцов В.А., Артеменко Ю.А. Кинетические и морфологические особенности гидридных превращений в системе палладий-водород // Физика металлов и металловедение, 1991. — № 2. — С. 181–188.
7. Гольцов В.А., Артеменко Ю.А. Диаграммы изотермических гидридных превращений в термодинамически открытой системе палладий-водород // Физика металлов и металловедение, 1993. — Т. 76. — С. 110–113.
8. Гольцов В.А., Артеменко Ю.А. Влияние давления газообразного водорода на морфологические и кинетические особенности гидридных превращений в термодинамически открытой системе палладий-водород // Физика металлов и металловедение, 1994. — Т. 78. — С. 114–121.
9. Гольцова М.В., Артеменко Ю.А., Зайцев В.И. Особенности кинетики дегазации и гидридного бета-альфа превращения в термодинамически открытой системе палладий-водород // Физика металлов и металловедение, 1997. — Т. 84. — С. 140–143.
10. Гольцова М.В., Артеменко Ю.А., Зайцев В.И. Влияние перегрева выше критической точки на развитие изотермического $\beta \rightarrow \alpha$ превращения в системе Pd-H // Физика металлов и металловедение, 1999. — Т. 87. — С. 65–69.
11. Artemenko Yu.A., Goltsova M.V., Zaitsev V.I. Kinetics of the reverse $\beta \rightarrow \alpha$ hydride transformation in Pd-H system // Металлофизика и новейшие технологии, 1999. — Т. 21. — С. 36–39.

© Гольцова М.В., 2002

ДОРОХОВ В.В., КИСЕЛЕВА И.В., РЫЖИКОВ А.А., МАРЧУК С.И. (ДонНТУ)

АНИЗОТРОПИЯ МИКРОТВЕРДОСТИ МОНОКРИСТАЛЛОВ МЕДИ

Представлены результаты экспериментальных исследований анизотропии склерометрической микротвердости на гранях (011) и (111) монокристаллов меди при разных условиях нагружения.