

ской обработки, так как без этого невозможны разработка и реализация интенсивных энерго- и ресурсосберегающих технологий.

Список литературы

1. Садовский В.Д. Структурная наследственность в стали. — М.: Металлургия, 1973. — 208 с.
2. Физические основы электротермического упрочнения стали / В.Н.Гриднев, Ю.Я.Мошков, С.Г.Ошкадеров и др. — Киев: Наукова думка, 1973. — 335 с.
3. Дьяченко С.С. Образование аустенита в железоуглеродистых сплавах. — М.: Металлургия, 1982. — 128 с.
4. Кидин И.Н. Физические основы электротермической обработки металлов и сплавов. — М.: Металлургия, 1969. — 367 с.
5. Егоров Н.Т. Влияние теплой деформации на структуру и свойства термообработанного толстолистового проката массового назначения. — В кн.: Прогрессивные технологии и системы машиностроения: Международный сб. научных трудов. — Донецк: ДонГТУ, 2000. — Вып. 11. — С. 233–236.
6. Брук Б.И., Куснищина З.И. О закономерности перераспределения углерода в процессе аустенитного превращения // Физика металлов и металловедение, 1968. — Т. 25. — Вып. 6. — С. 1073–1082.

© Егоров Н.Т., 2001

ГОЛЬЦОВ В.А., ЖИРОВ Г.И. (ДОНГТУ)

ОБ ОСОБОЙ ДИФфуЗИОННО-КООПЕРАТИВНОЙ ПРИРОДЕ ГИДРИДНЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ

В работе проведен сравнительный анализ мартенситных и гидридных превращений и дано экспериментальное подтверждение возможности термо-баро-упруго-диффузионного равновесия при гидридных превращениях.

Фазовые превращения являются одним из важнейших предметов изучения для физического материаловедения, и лежат в основе большинства современных методов обработки металлических материалов.

В классическом металловедении [1, 2] все известные превращения делятся на диффузионные (превращения по первой ступени), бездиффузионные (мартенситные) и промежуточные (бейнитные). В последние годы в связи с зарождением и развитием водородной обработки материалов [3] стали интенсивно изучаться гидридные превращения, как новый класс фазовых превращений в твердом теле. Эти превращения реализуются в системах металл-водород и имеют диффузионно-кооперативную природу [4].

Задача настоящей работы состоит в том, чтобы, во-первых, продолжить сравнительное изучение [4, 5] мартенситных и гидридных превращений, и показать их принципиальные классификационные различия. И, во-вторых, описать и обсудить полученную новую экспериментальную информацию, подтверждающую особую специфику систем Me-H и особую диффузионно-кооперативную природу гидридных превращений.

Итак, проведем сначала сравнительный анализ мартенситных и гидридных превращений с точки зрения их главных классификационных признаков.

Мартенситные превращения имеют место в сталях и сплавах, которые являются закрытыми термодинамическими системами в том смысле, что при закалке они не обмениваются веществом с внешней средой.

Гидридные превращения имеют место в сплавах металл (материал)-водород, которые легко могут быть реализованы и как закрытые системы, и как открытые, обменивающиеся с внешней средой веществом (водородом).

Существенный прогресс в понимании и описании мартенситных превращений был достигнут после того, как Г.В.Курдюмов [6] сформулировал положение о том, что

мартенситные превращения в сталях и сплавах можно рассматривать как фазовые превращения в однокомпонентной системе, а исходную фазу и мартенситную — как кристаллические модификации твердого раствора. Это важнейшее положение Г.В.Курдюмова основано на том, что при скоростях охлаждения, используемых обычно при закалке сталей и сплавов [1, 2], диффузия всех атомов компонентов сталей (включая углерод) оказывается полностью подавленной. В результате оказалось возможным провести первое термодинамическое рассмотрение мартенситных превращения, и используя сложившиеся уже тогда «представления о кристаллизации жидкостей однокомпонентных систем [6]», сделать далее ряд фундаментальных заключений о природе мартенситных превращений.

Уникальная специфика систем металл (материал) — водород состоит в том, что диффузионная подвижность внедренных атомов водорода в 10^{20} – 10^{30} раз больше диффузионной подвижности других атомов компонентов сплава. Элементарный расчет показывает [7], что любыми, сколь угодно большими скоростями охлаждения, достижимыми в современном материаловедении ($\geq 500000 \text{ K}\cdot\text{c}^{-1}$) невозможно подавить существенное диффузионное перераспределение атомов водорода в подсистеме внедрений.

Отсюда следует [7] важнейшая классификационная физическая особенность гидридных превращений, — ни при каких обстоятельствах они не могут быть реализованы подобно фазовым превращениям в однокомпонентной системе. В случае сплавов чистого металла с водородом — это всегда двухкомпонентная система. В случае сплавов многокомпонентного материала с водородом — они могут рассматриваться, как двухкомпонентные системы, если охлаждаются со скоростями, достаточными для подавления диффузии всех других атомов (кроме водорода), или изучаются при низких температурах, когда диффузия всех атомов, кроме водорода, полностью заморожена.

Согласно Г.В.Курдюмову [6], «мартенситное превращение состоит в закономерной перестройке решетки, при которой атомы не обмениваются местами, а лишь смещаются друг относительно друга на расстояния, не превышающие расстояния между атомами». Механизм мартенситных превращений есть бездиффузионный, сдвиговый, кооперативный механизм. Его главная особенность состоит в том, что в результате превращения каждый атом металла испытывает лишь малые пространственные смещения (меньше параметра решетки), и оказывается окруженным в новой фазе теми же самыми атомами-соседями, что в исходной материнской фазе. Такой механизм, не требующий диффузии, реализуется при зарождении и росте отдельных мартенситных выделений (в виде реек и т.д.) с очень большими скоростями, близкими к скорости звука в твердом теле.

Механизм гидридных превращений [4] является диффузионно-кооперативным. Он реализуется двумя взаимообусловленными, взаимосвязанными субмеханизмами, имеющими место в двух различных атомных подсистемах: в водородной подсистеме внедрений и в кристаллической матрице (металлическая подсистема). Итак, водород — первопричина существования гидридных превращений, доставляется к зародышам новой фазы только путем диффузии на микро-, мезо-, и макрорасстояния. Это — диффузионная компонента гидридного превращения, которая является столь важной, определяющей, ведущей, что в течение длительного времени (70-е годы) гидридные превращения вообще рассматривались как превращения водорода в подсистеме внедрений [8–10]. Кооперативная компонента гидридных превращений состоит в следующем. Диффузия атомов в металлах при низких температурах полностью подавлена, поэтому перестройка кристаллической матрицы при гидридных превращениях может осуществляться бездиффузионным, сдвиговым, кооперативным, мартенситоподобным механизмом. Последнее столь очевидно, что исторически многие авторы [11, 13] считали гидридные превращения неким простым аналогом мартенситных превращений.

Важно еще раз подчеркнуть, что по современным представлениям [3, 4] диффузионная и кооперативная компоненты механизма гидридного превращения, имея место

в различных атомных подсистемах, оказываются, тем не менее, полностью, нерасторжимо связанными, взаимообусловленными, что и определяет многие проявления гидридных превращений. Например, хотя перестройка матрицы металла при гидридном превращении осуществляется мартенситоподобным механизмом, но скорость роста гидридных выделений оказывается намного порядков меньше скорости роста мартенситных выделений в сталях. Это связано с тем, что рост гидридных выделений контролируется диффузионной доставкой водорода. Поэтому, зародившиеся гидриды растут не со скоростями близкими к скорости звука, а со скоростями от долей миллиметра до миллиметров в секунду.

Курдюмов Г.В. [6] в полной мере осознал, что при мартенситных превращениях «большую роль должна играть упругая энергия». Действительно, этот фактор отсутствовал в основополагающей теории того времени — в теории кристаллизации жидкости однокомпонентных систем, т.к. эти превращения имеют место в неупругой среде. Этот фактор не учитывался и при рассмотрении фазовых переходов аустенита по 1-ой ступени (аустенит \rightarrow α -фаза+карбид) вследствие диффузионного механизма этих превращений.

По Курдюмову Г.В. [6] «закономерный рост новой решетки, при котором атомы, бывшие соседями в исходной решетке, остаются соседями и на границе растущего кристалла (а затем и в новой решетке) должен вызвать значительные упругие деформации в обеих решетках». Итак, при мартенситных превращениях упругие напряжения возникают вследствие следующих факторов: наличие упругой среды, бездиффузионного механизма превращения и разницы удельных объемов превращающихся фаз. Г.В.Курдюмов ввел упругую энергию в уравнение общего изменения термодинамического потенциала, вызываемого растущим кристаллом мартенсита. Он впервые высказал предположение о возможности существования «упругих кристаллов мартенсита», сформулировал положение о возможности термоупругого равновесия фаз и дал этому (вместе с его учениками) экспериментальное подтверждение [14].

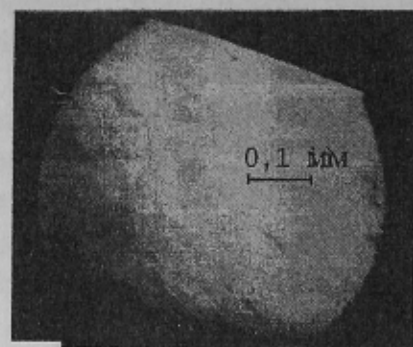
При гидридных превращениях упругие напряжения играют еще большую роль, чем при мартенситных превращениях. Это связано со следующими обстоятельствами. Конечно, все факторы, указанные Г.В. Курдюмовым, работают также и в кооперативной компоненте механизма гидридных превращений. Однако, дополнительно, имеют место водородные концентрационные напряжения, вызываемые любыми перераспределениями водорода в подсистеме внедрений, любыми градиентами его концентрации, которые совершенно необходимы для развития гидридных превращений. Не останавливаясь на этом вопросе подробнее, отметим только, что водородоупругость является первоосновой многих специфических особенностей систем металл-водород [15,16], присущих только этим металлическим системам.

Анализ, выполненный в [4] показал, что для систем металл — водород положение Г.В.Курдюмова о возможности термоупругого равновесия фаз при мартенситных превращениях является недостаточным для гидридных превращений. Соответственно было сформулировано [4] более широкое положение о возможности термо-бароупруго-диффузионного (ТБУД) равновесия фаз, работающего при гидридных превращениях в термодинамически открытых системах металл-водород. В закрытых системах металл — водород это положение сводится к термо-упруго-диффузионному равновесию.

В работе [16], в которой представлены результаты исследования прямых гидридных $\alpha \rightarrow \beta$ превращений в системе палладий-водород при относительно низких температурах (100°C), описано экспериментально наблюдавшееся существенное торможение роста массивного гидридного выделения, что трактовалось как приближение к ТБУД-равновесию растущего гидрида и α -матрицы палладия. Далее было зафиксировано [16] быстрый выброс массивным гидридом игольчатого гидрида, что снимало наблюдавшееся торможение. Эти факты были истолкованы [16] как первые эксперимен-

тальные доказательства возможности ТБУД-равновесия, введенного ранее в науку [4] как научное положение, вытекающее из сравнительного анализа гидридных и мартенситных превращений.

Итак, ТБУД-равновесие превращающихся фаз является совершенно специфическим проявлением диффузионно-кооперативного механизма гидридных превращений и заслуживает специального систематического изучения. Опишем далее новое экспериментальное подтверждение ТБУД-равновесия при гидридном превращении в термодинамически открытой системе палладий-водород.



а



б

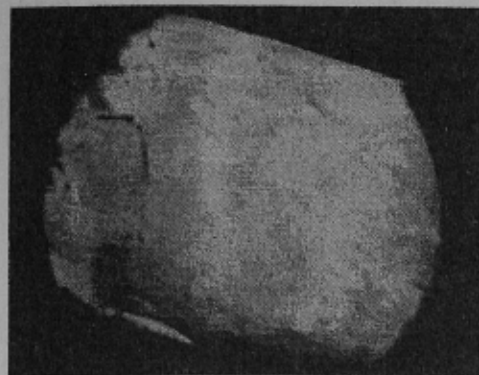


в

Рис. 1. Достижение термо-баро-упруго-диффузионного равновесия в результате роста массивного β -гидрита в матрице палладия при изотермическом гидридном превращении ($T=268^\circ\text{C}$, $P_{\text{H}_2}=1,6$ МПа): а — исходная α -фаза; б — массивный β -гидрит (показан стрелкой), растущий в α -матрице; в — β -гидрит прекратил рост в результате достижения ТБУД-равновесия с α -фазой

Общие сведения об использовавшейся водородо-вакуумной установке (ВВУ-2) и методике эксперимента, в которой гидридные превращения изучаются *in situ* с видеозаписью их развития описаны в работах [18, 19]. В описываемом случае проволоочный образец палладия, на котором в продольном направлении был изготовлен металлографический шлиф ($2,8 \times 0,45$ мм), который помещался в ВВУ-2 в условиях, близких к равновесным, насыщался водородом и был приведен в переохлажденное состояние (268°C , $P_{\text{H}_2}=1,6$ МПа), т.е. ниже критической точки на бинадали $T_{\text{кр}}=277^\circ\text{C}$, $P_{\text{H}_{2\text{кр}}}=1,6$ МПа. Затем при сохранении постоянного давления водорода 1,6 МПа сплав PdH_x охлаждали со скоростью $1-2^\circ\text{C}/\text{мин}$. После выдержки в течение примерно одной минуты при 268°C ($P_{\text{H}_2}=1,6$ МПа) началось в изотермических и изобарических условиях развитие гидридного превращения, которое формирует на поверхности образца соответствующий рельеф, изменение которого во времени фиксировалось видеозаписью. Анализ видеозаписи показал, что в процессе развития гидридного превращения имели место сначала торможение роста, а затем полная остановка роста одного из гидридных выделений. Видеофрагменты этого экспериментального наблюдения приведены на рис. 1, а-в. Рис. 1, а демонстрирует полированную поверхность сплава PdH_x , находящуюся в области α -фазы до начала превращения. Видно, что при очень медленном насыщении палладия водородом по принятой методике [16, 17] не имела место никакая-либо деформация или искажение поверхности. Это означает, что водородофазовый наклеп второго рода не развивался и полученный сплав палладия с водородом остался хорошо отожженным и равновесным. После начала превращения (рис. 1, б) одно из массивных выделений, зародившееся вне поля видимости видеокамеры при своем росте «зашло» в поле видимости. Граница этого выделения на рис. 1, б показана стрелкой. Выделение продолжало расти, а его граница соответственно смещаться. Скорость его роста постепенно замедлялась и, наконец, рост гидридного выделения полностью прекратился, а движение его границы остановилось (рис. 1, в) в результате достижения термо-баро-упруго-диффузионного равновесия между массивным гидридным β -выделением и α -матрицей сплава.

Важно подчеркнуть, что сплав находился при температуре ниже критической в изотермических и



а



б



в

Рис. 2. Срыв термо-баро-упруго-диффузионного равновесия α - β -фаз ($T=268^\circ\text{C}$, $P_{\text{H}_2}=1,6$ Мпа) посредством выброса игольчатого β -выделения

изобарических условиях, однако соответствующая составляющая термодинамической силы $\alpha \rightarrow \beta$ превращения продолжала действовать. Однако, как мы видим, локально превращение сначала затормаживалось, а затем рост гидридного выделения полностью прекратился, и наступило ТБУД-равновесие α - и β -фаз. Это ТБУД-равновесие может быть нарушено либо изменением внешних параметров (например, путем снижения температуры или путем повышения давления водорода, которые в наших условиях постоянны), либо путем внутренних изменений в системе. Состояние ТБУД-равновесия длилось в данных экспериментальных условиях в течение, примерно, 5 с, и затем было нарушено путем «выброса» массивным гидридом малого игольчатого выделения (рис. 2, а), которое затем стало быстро расти (рис. 2, б). При этом, остановившаяся граница массивного выделения не изменяла своего положения (рис. 2, б). В дальнейшем игольчатое выделение росло (рис. 2, в) утолщалось, перестраивалось, становясь, в конце концов, как бы частью массивного материнского выделения. Таким образом, можно констатировать, что возможность полного ТБУД-равновесия (а не только сильного ТБУД-торможения) является теперь экспериментально доказанным фактом. Необходимо подчеркнуть, что в отличие от термоупругого равновесия превращающихся фаз при мартенситном превращении [2, 14] ТБУД-равновесие при гидридных превращениях является по своей сути более сложным явлением. Действительно, термо-баро-упруго-диффузионное равновесие фаз достигается и поддерживается взаимообусловленными, но принципиально различными механизмами, реализующимися в двух различных атомных подсистемах сплавов металл — водород. Условно можно выделить упругую, «статическую» кооперативную компоненту равновесия между металлическими матрицами сосуществующих фаз и диффузионную, динамическую компоненту, равновесия между водородными

подсистемами тех же самых фаз. При этом необходимо еще раз подчеркнуть важность взаимообусловленности и взаимосвязанности диффузионной и кооперативной компонент механизма гидридных превращений, а также ТБУД-торможения и ТБУД-равновесия.

Таким образом, выполненный сравнительный анализ и приведенные экспериментальные данные дают основание утверждать, что гидридные превращения по своей природе не сводимы к мартенситным превращениям и составляют особый класс диффузионно-кооперативных фазовых превращений в конденсированном веществе. При развитии этих превращений имеет место термо-баро-упруго-диффузионное торможение их развития, а в определенных условиях имеет место термо-баро-упруго-диффузионное равновесие превращающихся фаз.

Список литературы

1. Физическое металловедение. Под редакцией Р. Кана. — М.: Мир, 1968. — Вып.2. — 409 с.
2. Новиков И.И. Теория термической обработки металлов. — М.: Металлургия, 1986. — 479 с.
3. Goltsov V.A. Hydrogen treatment (processing) of materials: current status and prospects // Journal of Alloys and Compounds 293–295, 1999. — 844–857.
4. Гольцов В.А. О природе диффузионно-кооперативных (гидридных) превращений // Изв. ВУЗов. Цветная Металлургия, 1987. — № 1. — С. 88–96.
5. Goltsov V.A., Zhiron G.I. Comparison analysis of martensite and hydride transformations // Advance Materials and Processes. «Fundamental Problems of Developing Advanced Materials and Processes of the 21-st Century». July 27–August 1999, Baikalsk, Russia; Program & Abstracts. — Томск, Russia, 1999. — 72 p.
6. Курдюмов Г.В. Бездиффузионные (мартенситные) превращения в сплавах // Журнал технической физики, 1948. — Т. 8. — Вып.8. — С. 999–1025.
7. Goltsov V.A. The phenomenon of controllable hydrogen phase naklep and prospects for its use on metal science and engineering // Material Science and Engineering 49, 1981. — P. 109.
8. Соменков В.А., Шильштейн С.Ш. Фазовые превращения водорода в металлах (обзор). — М.: ИАЭ им. Курчатова, 1978. — 81 с.
9. Водород в металлах. Под ред. Алефельда Г., Фелькля И. — М.: Мир, 1981.
10. Shober T. Nd-H system: electron-microscopic investigation. 1. Investigation at room temperature // Physica status solidi (a) 29 (1985) 395.
11. Cassidy M.F., Wayman P.M. The crystallography of hydride formation in Zirconium. Pt.I. $\delta \rightarrow \gamma$ transformation // Metallurgical Transactions 11A (1980) 47.
12. Cassidy M.F., Wayman P.M. The crystallography of hydride formation in Zirconium. Pt.II. $\sigma \rightarrow \epsilon$ transformation // Metallurgical Transactions 11A (1980) 57.
13. Ивашина Ю.К., Немченко В.В., Смолин М.Д. О мартенситном характере фазовых превращений в системе Та-Н // Доклады АН СССР, 1980. — № 6. — 85 с.
14. Курдюмов Г.В., Хандрос Л.Г. О «Термоупругом» равновесии при мартенситных превращениях // Доклады АН СССР, 1949. — Т. 66. — № 2. — С. 211–214.
15. Гольцов В.А., Глухова Ж.Л., Редько А.Л. Явление водородоупругости и его роль в диффузионном рассасывании концентрационных неоднородностей водорода в металлах // Физика металлов и металловедение, 1996. — Т. 82. — Вып.2. — С. 49–55.
16. Смирнов Л.И., Гольцов В.А. Динамика систем металл-водород в континуальном приближении и некоторые водородоупругие эффекты // Физика металлов и металловедение, 1997. — Т. 84. — Вып.6. — С. 47–56.
17. Гольцов В.А., Артеменко Ю.А. Кинетические и морфологические особенности гидридных превращений в системе палладий-водород // Физика металлов и металловедение, 1991. — № 2. — С. 180–188.
18. Goltsova M.V., Artemenko Yu.A., Zaitsev V.I. Kinetic of reverse $\beta \rightarrow \alpha$ hydride transformations in thermodynamically open palladium-hydrogen system // Journal of Alloys and Compounds 293–295 (1999) 379.
19. Гольцова М.В., Артеменко Ю.А., Зайцев В.И. Влияние перегрева выше критической точки на развитие изотермического $\beta \rightarrow \alpha$ превращения в системе Pd-Н // Физика металлов и металловедение, 1999. — Т. 87. — С. 65–69.

© Гольцов В.А., Жиров Г.И., 2001

АЛИМОВ В.И. (ДОНГТУ), МАКСАКОВ А.И., ПЕЛЕЦ С.Н., МЕЛЬНИК С.М. (НПО «ДОНИКС»), КРЫМОВ В.Н. (ДОНГТУ)

СТРУКТУРНЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ В НИЗКОУГЛЕРОДИСТОЙ ПРОВОЛОКЕ ПРИ ПЛАЗМЕННОМ ВОЗДЕЙСТВИИ

Установлен комплекс структурных изменений поверхности и приповерхностного слоя проволоки — катанки из низкоуглеродистых сталей, кратковременно подвергнутых воздействию газовой воздушной низкотемпературной плазмы, и соответствующих им изменений свойств.

Низкотемпературная плазма перспективна для обработки проволоки и катанки, так как удовлетворяет целостности технологических систем, характеристиками кото-