

УДК 620.193.55.001.5.

<https://doi.org/10.34185/tpm.6.2018.08>

Карпов В. Ю., Носко О.А.

## ВПЛИВ ВОДНЮ НА ВЛАСТИВОСТІ ПОЛІМОРФНИХ МЕТАЛІВ ПРИ ЇХ ТЕРМОЦИКЛЮВАННІ ПОБЛИЗУ ТЕМПЕРАТУРИ ПОЛІМОРФІЗМУ

Karpov V., Nosko O.

## THE EFFECT OF HYDROGEN ON THE PROPERTIES OF POLYMORPHIC METALS DURING THERMAL CYCLING NEAR THE POLYMORPHISM TEMPERATURE

Відомий вплив водню на багаточислені властивості металів. В цілому це пов'язують з будовою його атома, який складається з протону та електрону. Потрапляючи у метал, він перетворюється на елементарну частку, яка має свої особливі властивості. У роботі розглянуто випадок взаємодії водню з поліморфними металами при їх термоциклюванні навколо температури поліморфізму. Основним металом даного дослідження є залізо. Виявилось, що при термоциклічній обробці в середовищі водню у заліза при охолодженні катастрофічно знижується межа текучості на 3–4 порядки (до певного часу вважалось, що біля одного порядку). За відсутності водню (термоциклювання в інертному середовищі) таких змін не відбувалось.

Виявлено, що при перебудові кристалічної решітки з  $\gamma$ -фази у  $\alpha$ -фазу відбувається зниження розчинності водню і він накопичується на межі перетворення. Залежно від параметрів процесу (швидкість охолодження, тиск насичення, температура перегріву, симетрія відносно точки перетворення і т.ін.) є можливим отримання різноманітних видів мимовільної течії металу.

Окрім заліза досліджені інші поліморфні метали – марганець, кобальт, титан, цирконій. Ефект деформації спостерігався тільки для марганцю. Кобальт, через інший механізм поліморфного перетворення не може деформуватися. Гідридутворюючі метали за звичайних умов циклювання інтенсивно розтріскуються (утворення гідридів), їх незначна деформація можлива за умови дуже низького тиску водню. Причиною формування таких властивостей є утворення особливої зони на границі двох фаз – це H-шар. Концентрація водню у H-шарі може досягати десятків атомних відсотків. Це підтверджують багато чисельні експерименти від фіксування нової фази (N-мартенситу) до зміни фізико-механічних властивостей заліза. В процесі деформування протони активно взаємодіють з дефектами решітки, що формує утворення пор всередині металу.

Ці дослідження удостоєні диплому на відкриття під №313 авторів В.Ю. Карпова та В.І. Шаповалова.

The effect of hydrogen on the numerous properties of metals is known. In general, it is associated with the structure of its atom, which consists of a proton and an electron. Getting into the metal, it turns into an elementary particle, which has its own special properties. The paper considers the case of the interaction of hydrogen with polymorphic metals during their thermal cycling around the temperature of polymorphism.

The main metal of this study is iron. It was revealed that during thermocyclic treatment in a hydrogen medium in iron during cooling, the yield strength decreases catastrophically by 3–4 orders of magnitude (up to a certain time, it was considered one order). In the absence of hydrogen (thermal cycling in an inert atmosphere), such changes did not occur.

It was determined that when the crystal lattice restructuring from the  $\gamma$  phase to the  $\alpha$  phase, the solubility of hydrogen decreases and it accumulates at the transformation boundary. Depending on the process parameters (cooling rate, saturation pressure, overheating temperature, symmetry relatively to the transformation point, etc.), various types of involuntary metal flow can be obtained.

Besides the iron, other polymorphic metals - manganese, cobalt, titanium, zirconium - have been investigated. The deformation effect was observed only for manganese. Cobalt, due to another mechanism of polymorphic transformation, can not be deformed. Hydride-forming metals under normal conditions of cycling are severely cracked (the formation of hydrides), their small deformation is possible under very low hydrogen pressure.

The reason for the formation of such properties is the creation of a special zone on the boundary of two phases – the H-layer. The concentration of hydrogen in the H-layer can reach tens of atomic percentages. This is confirmed by numerous experiments on fixing a new phase (N-martensite) and change the physical and mechanical properties of iron. In the deformation process, protons actively interact with defects in the lattice, which causes the pores formation inside the metal. These studies were awarded a diploma for the opening No. 313 authors V.Yu. Karpov and V.I. Shapovalov.

### ВСТУП

Інтерес матеріалознавців до проблеми взаємодії водню з металами у зв'язку з його більш широким використанням у промисловості, ще більш зріс за останні десятиліття. Це викликано тим, що зміст водню навіть у дуже малих кількостях, викликає помітну зміну фізико-хімічних і механічних властивостей багатьох металів і сплавів. Так, пластичність металів при фазових або структурних перетвореннях, основні фізико-хімічні властивості металів при термоциклічній обробці (ТЦО) в атмосфері

водню вивчені вкрай недостатньо. Особливий інтерес викликає поведінка й зміна властивостей багатьох металів і сплавів при їхній експлуатації в умовах циклічно мінливої температури протягом тривалого часу в атмосфері різних газових середовищ і в тому числі водню. Особливо цікаво це при вивченні властивостей поліморфних металів і сплавів при їх термоциклюванні поблизу критичних крапок - температур поліморфізму. При перебудові кристалічних ґрат металу можливо їх взаємодія з воднем, що приведе до зміни властивостей і самої

Карпов Володимир Юрійович – д.т.н., проф., НМетАУ  
Носко Ольга Анатоліївна – к.т.н., доц., НМетАУ

Karpov Vladimir Yuryevich – Prof. NMetAU  
Nosko Olga - CTS, assistant professor NMetAU

структури металу. Саме ці зміни і їх спрямованість викликають особливий інтерес у матеріалознавців при їх дослідженнях.

#### ВВЕДЕНИЕ

Интерес материаловедов к проблеме взаимодействия водорода с металлами в связи с его более широким использованием в промышленности, еще более возрос за последние десятилетия. Это вызвано тем, что содержание водорода даже в очень малых количествах, вызывает заметное изменение физико-химических и механических свойств металлов и сплавов. Так, пластичность металлов при фазовых или структурных превращениях, основные физико-химические свойства металлов при термоциклической обработке (ТЦО) в атмосфере водорода изучены крайне недостаточно. Особый интерес вызывает поведение и изменение свойств многих металлов и сплавов при их эксплуатации в условиях циклически изменяющейся температуры в течение длительного времени в атмосфере различных газовых сред и в том числе водорода. Особенно интересно это при изучении свойств полиморфных металлов и сплавов при их термоциклировании вблизи критических точек – температур полиморфизма. При перестройке кристаллической решетки металла возможно ее взаимодействие с водородом, что приведет к изменению свойств и структуры металла. Именно эти изменения и их направленность вызывают особый интерес у материаловедов в их исследованиях.

#### ДОСЛІДЖЕННЯ ВПЛИВУ ТЕРМОЦИКЛІВ НА ВЛАСТИВОСТІ ЗАЛІЗА ТА ЙОГО СПЛАВІВ.

Останнім часом дослідники різних країн вважають, що вивчення системи метал-водень може дати нові відомості про електронну будову металів. Якщо атом водню, розчинений у металі, втрачає свого електрона, то він перетворюється в елементарну частку (протон), яка взаємодіє із кристалічними ґратами і їх дефектами. Із цього погляду великий інтерес представляє явище динамічної над пластичністю, яке спостерігається для цілого ряду металів [1-4]. Припускають, що воно викликає не ослаблення міжатомних зв'язків у момент перебудови одного виду ґрати в іншій при поліморфному перетворенні. Це явище виявлене давно, однак механізм його не з'ясований, викликаючи суперечки серед учених і зараз.

Так у роботах Чизуіка й Келмана [5] описаний ефект подовження уранових стрижнів, які після 3000 термоциклів (320-820 К) збільшували свою довжину майже в шість разів. При термоциклюванні урану спостерігається зміна його мікроструктури - вихідні зерна дробляться на ряд більш дрібних. Поступово вихідний грубозернистий метал перетворюється в дрібнозернистий. Слід розрізняти формозміну металів, викликану динамічної над пластичністю при фазовому перетворенні, і формозміна металів за рахунок анізотропії коефіцієнта термічного розширення, градієнтів температур. Відмітною рисою такої формозміни є сильна залеж-

ність деформації від вихідної структури й текстури, форми зразка, швидкостей нагрівання й охолодження.

Однак сучасній промисловості доводиться застосовувати традиційні конструкційні матеріали на базі заліза, як найбільше поширені й доступні. Тому дослідників цікавлять метали з динамічною над пластичністю при високотемпературному термоциклюванні поблизу температури поліморфного перетворення.

Зниження опору пластичної деформації під час поліморфного перетворення - ефект динамічної над пластичності на залізі вперше спостерігали: Розенхейм (1920р.), Поляні (1922р.), Совер (1924р.).

Пізніше Янг і Ратенау [6, 7] вивчали деформацію заліза (Fe +0,008% Ni) і його сплавів з вуглецем при термоциклюванні під розтягувальним навантаженням 0,98 МПа у вакуумі. Термоцикли були симетричні, тривалість одного циклу - одна година. Експерименти показали, що при переході з  $\gamma$ - фази в  $\alpha$ - фазу подовження зразка більше, ніж стиск при переході з  $\alpha$  - в  $\gamma$  - фазу. Подовження зразка лінійно залежало як від числа термоциклів, так і від величини прикладеного зовнішнього навантаження. На підставі своїх даних Янг і Ратенау показали, що ефект над пластичності при фазовому переході залежить від міцності фаз, що брали участь у фазовому переході, і від відмінності їх питомих обсягів. Вони зробили висновок, що ефект над пластичності викликається внутрішніми напруженнями, що виникають внаслідок різниці питомих обсягів вихідної і фази що утворюється.

Гринвуд і Джонсон [8] спостерігали прямолінійну залежність величини деформації від зовнішнього навантаження при термоциклюванні урану, цирконію, кобальту, титану, заліза і його сплавів з вуглецем. Інтервал циклювання в їхніх дослідженнях становив  $\pm 50$  К навколо крапки поліморфізму металу. Лінійна залежність деформації зберігалася при невеликих навантаженнях (звичайно менш 1 МПа) і порушувалася при більш високих - різко зростала.

Клиnard і Шерби [9], вивчаючи формозміну при термоциклюванні заліза і його сплавів, диференціювали розмірні зміни - викликані трансформаційною деформацією, нормальною повзучістю й відмінністю питомих обсягів фериту й аустеніту. Вони дійшли висновку, що трансформаційна деформація при нагріванні значно більше, чим при охолодженні. На їхню думку, більш висока швидкість деформації в циклі нагрівання пов'язана з тим, що в першому випадку деформується менш міцна  $\alpha$ - фаза, розділена  $\gamma$ -фазою, а в- другому - більш міцна  $\gamma$ -фаза. Деформація на стадії нагрівання по їхніх даних становила 2,87% , а на стадії охолодження тільки 0,35%

Петче й Штанглер [10,11] досліджували в широкому діапазоні вплив тривалості термоциклу, інтервалу температур термоциклювання й швидкості зміни температури зразка. Ними показано, що в ін-

тервалі температур (порядку 200 К), коли поліморфне перетворення проходить у залізі повністю, деформація пропорційна числу циклів, трансформційна пластичність не залежить від швидкостей нагрівання, охолодження та тривалості циклу. Аналогічні висновки були отримані для залізобуглецевих сплавів. По їхніх даних максимальну деформацію має чисте залізо. Зі збільшенням концентрації вуглецю зростає вплив евтектоїдного перетворення й знижується ефект від поліморфного. Загалом, це вказує на помітний зв'язок діаграми стану з необоротною формозміною залізобуглецевим сплавів при термоциклюванні.

Цікаві дані наводить С. Ф. Ковтун [12]. При термоциклюванні у вакуумі ( $10^{-3}$  -  $10^{-5}$  КПа) зразка з армо-заліза (0,04% С; 0,45% Мп; 0,2% Si; 0,026  $N_2$ ) в інтервалі температур 573-1273 К його довжина за 50 циклів при швидкості нагрівання 0,5 К/с і охолодженні 0,1 К/с скорочувалася на 2%, а при швидкості нагрівання 0,034 К/с і охолодженні 1,34 К/с - подовжувався на 3%. У випадку швидкостей нагрівання й охолодження 1 К/с і 1,25 К/с відповідно ефекту зміни довжини зразка не спостерігалось. Їм був відзначений вплив вуглецю на ефект формозміни. На жаль автор не дає пояснення спостережуваному ефекту.

Подібні дослідження проводилися Б.Г. Лазоревим [13]. За допомогою дилатометру у вакуумі ( $10^{-4}$ - $10^{-5}$  КПа) вивчалася пластична деформація заліза при фазовому  $\alpha$ - $\gamma$  перетворенні в інтервалі температур 1073-1273 К. Зразки довжиною 50 -100 мм і діаметром 4-6 мм нагрівалися індукційним способом. При зміні швидкості нагрівання (до 8,5 К/с) та швидкостях охолодження менш 0,83 К/с ефект пластичної деформації не спостерігався. Подовження зразка росло лінійно зі збільшенням числа циклів при швидкості охолодження 4,17 К/с за 10 циклів становило близько 0,5%. Якщо зразок не підвішувався, а ставився на кварцеву підставку, то його розміри зменшувалися в тому ж темпі, що й росли при підвішуванні. Ефект деформації заліза повністю зникав у тонких трубчастих зразках діаметром 4 мм і товщиною стінки 0,3 мм.

Цікаві результати отримані Я. Е. Гегузінім [14], які досліджували повзучість чистого заліза при  $\alpha$  -  $\gamma$  перетворенні в процесі термоциклювання в інтервалі температур 1133-1233 К в атмосфері очищеного проточного водню. Автори виявили асиметрію повзучості при  $\alpha$  -  $\gamma$  перетворенні. Так, при  $\alpha$  -  $\gamma$  переході повзучість відсутня, а при зворотному  $\gamma$  -  $\alpha$  явно виражена. Причому при термоциклюванні поза температурою поліморфного перетворення з такими ж навантаженнями повзучість була відсутня й  $\alpha$  і в  $\gamma$  - фазах. Деформація повзучості за цикл росла зі збільшенням прикладеного навантаження, помітно зменшувалась зі зниженням швидкості циклювання. Причину деформації вони пояснювали утвором прошарків нової фази між зернами зникаючої, уздовж яких і здійснювалася дифузійна повзучість. Отримані в цій роботі результати й висновки авторів протилежні даним Клінарда й Шербі [9],

але підтверджують дослідження Янга й Ратенау [7]. Можливий вплив водню на процес пластичної деформації авторами [8 -14] не досліджувався й не оцінювався.

Аналізуючи результати раніше проведених численних досліджень залишається незрозумілим дійсна картина одночасного впливу термоциклів і водню на поведінку чистого заліза і його сплавів, а також інших металів при поліморфному перетворенні.

#### МЕТА І ЗАВДАННЯ ДОСЛІДЖЕННЯ.

Метою роботи було дослідження фізико-механічних властивостей металів при високих температурах і тисках водню поблизу температур поліморфного перетворення як у статичному, так і в динамічному режимі; розробка механізмів і основ теорії взаємодії водню з металами при фазових перетвореннях.

Для досягнення поставленої мети в роботі було необхідно розв'язати наступне завдання: вивчити закономірності та механізм формування фізико-механічних властивостей металів під час поліморфного перетворення.

#### МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ ВПЛИВУ ТЕРМОЦИКЛІЧНОЇ ОБРОБКИ У ВОДНІ НА ВЛАСТИВОСТІ ЗАЛІЗА.

У якості основного досліджуваного матеріалу було обране залізо різного ступеня чистоти й способів одержання. У більшості досліджень використовувалося карбонільне залізо зі змістом домішок менш 0,03%.

Прутки діаметром 10, 5, 2 мм для виготовлення зразків одержували послідовно куванням і волочінням із проміжним відпалом металу в інертному середовищі (аргон). Зразки діаметром 10 мм використовувалися для досліджень електрофізичних властивостей заліза, простого термічного аналізу, об'ємної деформації й інших експериментів. Прутки діаметром 5 мм використовувалися для виготовлення зразків при дослідженні процесів деформації під дією зовнішнього навантаження, теплових полів, спільного впливу цих факторів. Зразки діаметром 2 мм застосовувалися для визначення границі текучості заліза в умовах термоциклювання в атмосфері водню.

Дослідження формозміни для марганцю проводилися на литих зразках із промислового металу. Отримані зразки були досить тендітними через високий вміст домішок.

Зразки титану й кобальту виготовлялися з металу високої чистоти (99,99%).

Для досліджень виявленого ефекту використовувалися установки різних конструкцій, але основним їхнім елементом був автоклав високого тиску.

Для досліджень були застосовані методи, якими користувалися попередні дослідники з розширенням діапазонів параметрів.

#### ВЗАЄМОДІЯ ВОДНЮ З ТВЕРДИМ ЗАЛІЗОМ ПРИ ЗМІНІ ТЕМПЕРАТУРИ ПОБЛИЗУ ТЕМПЕРАТУРИ ПОЛІМОРФІЗМУ.

Перші досліди впливу водню на властивості заліза проводили при тиску водню 0,1 МПа при інтервалі зміни температури 1120 – 1220 К. Вони показали що у результаті термоциклічної обробки (ТЦО) циліндричних литих зразків заліза діаметром і довжиною 10 мм спостерігалася їхня надзвичайна деформація: вони "текли" подібно рідині й змінювали свою форму в напрямку градієнта температури в печі (рис. 1). Відзначено, що виявлене явище спостерігалось тільки при ТЦО навколо температури, що включає проходження поліморфного  $\alpha$  -  $\gamma$  перетворення [15-17]. При ТЦО вище або нижче цієї температури ефект не спостерігався. Дослідження ефекту мимовільної деформації при інших параметрах ТЦО (тиск водню, швидкість нагрівання й охолодження, зсув інтервалу ТЦО щодо температури поліморфізму) показали незмінність його прояву з різним ступенем інтенсивності.

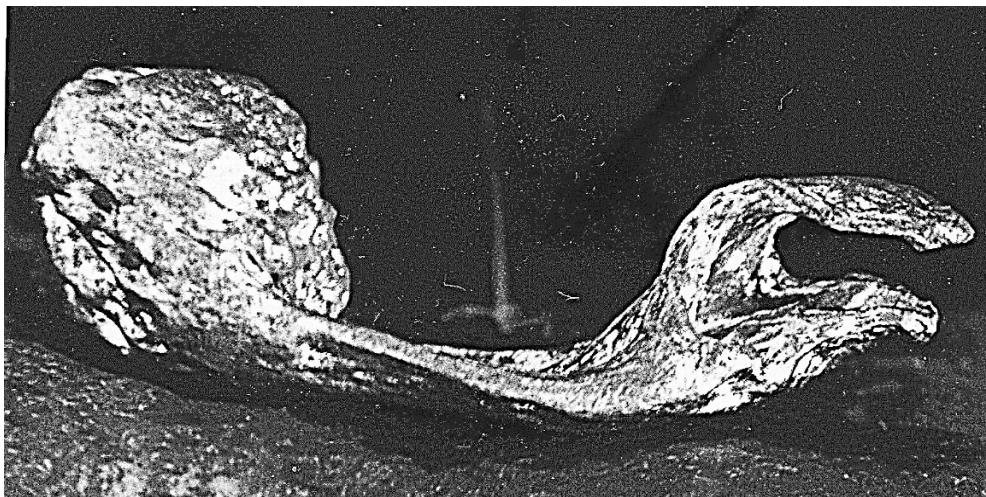


Рисунок 1. Вид деформованого зразка чистого заліза вихідним діаметром 10 мм

Установлено, що атмосфера водню впливає на процес деформації заліза при  $\alpha$  -  $\gamma$  перетворенні. Був виявлений зв'язок між тиском водню й деформацією зразка залежно від кількості термоциклів. Так, при малих тисках водню (менш 0,02 МПа) процес мимовільної деформації зразків відбувається, але для його візуального прояву потрібні тисячі термоциклів.

Раніше було виявлено, що при прояві динамічної надпластичності заліза в момент поліморфного перетворення границя текучості от знижувалася до рівня порядку 0,1 МПа [1-4]. Проведені експерименти показали, що при поліморфному перетворенні в залізі в присутності водню, починаючи з тиску 0,02 МПа, відбувається різке зниження границі текучості от заліза до рівня 0,0001 МПа (рис. 2 а). Відомо, що в  $\gamma$ -фазі заліза розчиняється водню в 1,4 рази більше, чим в  $\alpha$ -фазі. Якщо в металі, що містить розчинений водень, відбувається по-

На підставі цього був зроблений однозначний висновок про те, що для спостереження ефекту формозміни необхідна ТЦО навколо крапки  $\alpha$  -  $\gamma$  поліморфізму заліза в присутні водню.

У результаті серії експериментів по термоциклюванню було встановлено, що основними факторами, що впливають на процес мимовільної деформації заліза, є:

- інтервал циклювання у водні при тисках не нижче 0,001 МПа, що включає температуру поліморфного  $\alpha$  -  $\gamma$  перетворення заліза (1183 К);
- швидкість охолодження зразка в інтервалі температур 0,5-5 К/с;
- ширина діапазону термоциклювання зразків у межах  $\pm 25 \div \pm 100$  К від крапки поліморфізму.

Першочерговим завданням дослідження було з'ясування ролі водню в процесі деформації зразків із заліза при  $\alpha$  -  $\gamma$  перетворенні. Для цього провели експерименти при тисках водню в установці в інтервалі 0,005  $\div$  100 МПа.

ліморфне перетворення, що приводить до утворення фази розчинюючої меншу кількість водню, то залишається надлишковий водень, який концентрується поблизу міжфазної границі (рис. 2 б). У міру руху міжфазної границі кількість водню на ній збільшується. Водень не встигає піти із зони поліморфного перетворення металу навіть при великій швидкості його дифузії при високих температурах. Тому на міжфазній границі  $\alpha$  -  $\gamma$  перетворення в зразку створюється зона з дуже високою концентрацією водню, яка була названа Н-шаром. По розрахунках товщина Н-шару й концентрація водню в ньому залежить від швидкості руху фронту  $\alpha$  -  $\gamma$  перетворення й може досягати товщини 0,1-0,001 мм і відповідно концентрації водню до десятків атомних відсотків (рис. 2 в). Очевидно із цим і зв'язаний ефект мимовільної деформації заліза й марганцю в присутності водню.

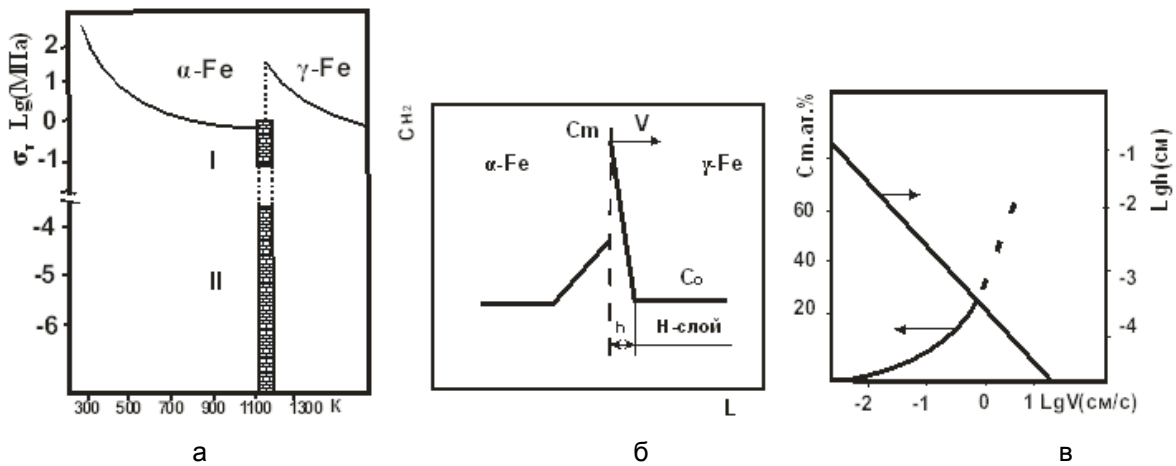


Рисунок 2. а - вплив температури на границю текучості чистого заліза; I - ділянка динамічної надпластичності й II - ділянка зниження границі текучості заліза під дією розчиненого водню; б - концепція утворення Н-шару в залізі при ТЦО у водні; в - залежність концентрації водню ( $C_H$ ) і товщини Н-шару ( $h$ ) від швидкості руху Н- шару ( $V$ )

При дослідженнях було відзначено, що вид деформації зразків заліза помітно змінювався залежно від параметрів термоциклювання у водні. Зі збільшенням швидкості охолодження зразків і тиску водню в газовій фазі їх деформація поступово переходила з інтегральної (рис. 3а) у локальну деформацію: зі зразків росли голки, переважно монокристалічної будови (рис. 3 б, в).

Для перевірки виявленого ефекту мимовільної пластичної деформації заліза були досліджені ін-

ші поліморфні метали - марганець, кобальт, титан і цирконій.

При термоциклюванні зразків марганцю навколо температури  $\alpha$ - $\beta$  перетворення (943 – 1093 К) відбувалася їхня помітна деформація. Однак ефект у марганці проявлявся слабкіше, чим у залізі (рис. 4). Термоциклювання марганцю в інертній атмосфері, у вакуумі й при інших інтервалах температур ефекту деформації зразків не дало.

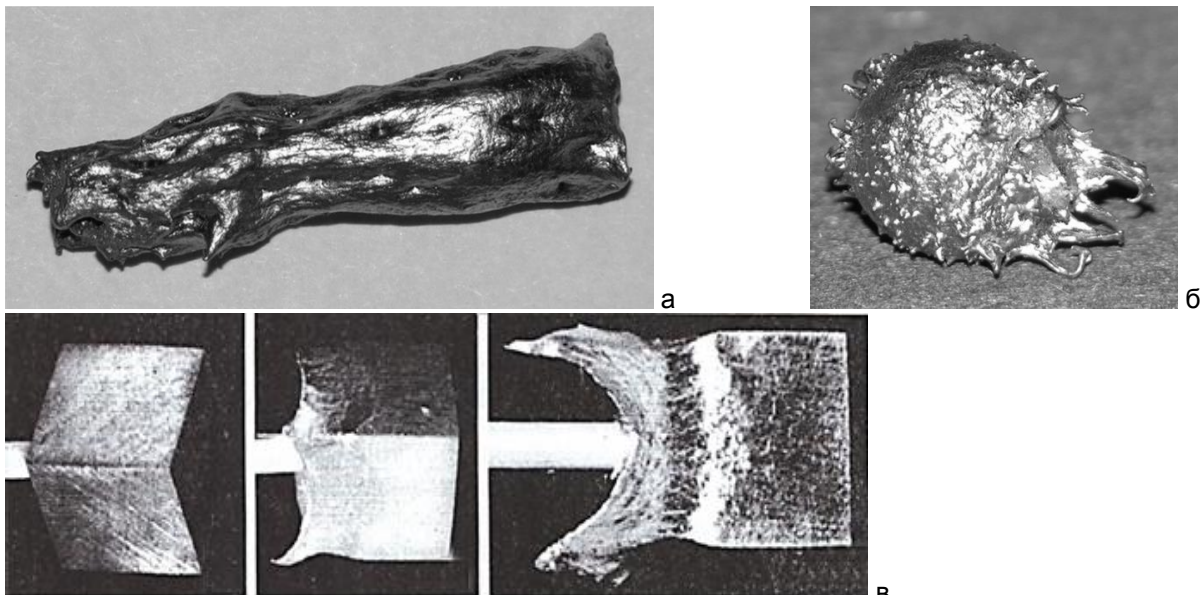


Рисунок 3. Види пластичної деформації куль та кубу із чистого заліза: а - інтегральна деформація, б, в - локальна деформація зразків

Аналогічні експерименти були проведені зі зразками з кобальту із точкою поліморфізму 690 К. Змін розмірів, форми, поверхні зразків при термоциклюванні у водні, інших газах і вакуумі не спостерігалася.

Зразки з гідридоутворюючих металів - титану, цирконію і їх сплавів при ТЦО у водні інтенсивно

розтріскувалися (рис. 5 а) за рахунок утворення гідридів навколо й усередині зерен металів (рис. 5 б). Часткова деформація металів спостерігалася тільки при низьких тисках водню (порядку 0,01 МПа) за рахунок утворення дрібнодисперсних гідридів (рис. 5 в). Деформація зразків у цьому випадку носила вид незначного розпухання.

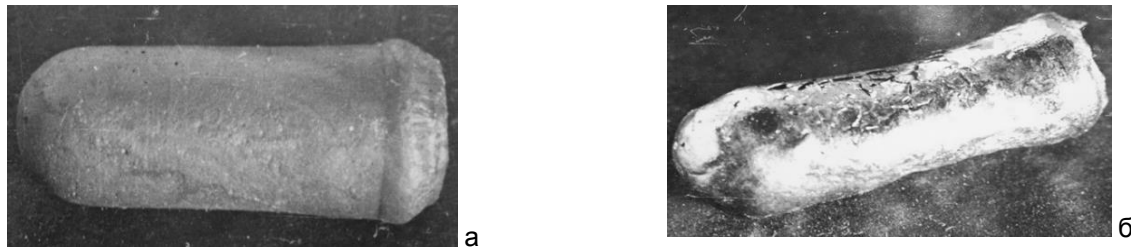


Рисунок 4. а - вихідний і б - деформований зразок марганцю після ТЦО у водні при тиску 1МПа

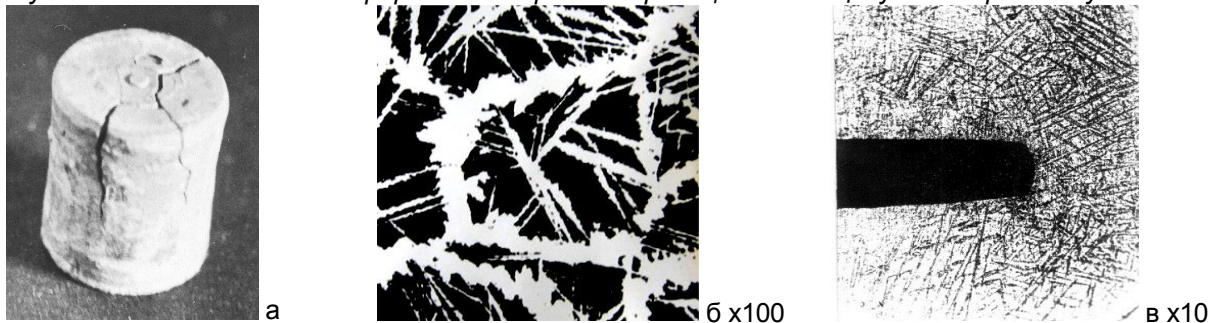


Рисунок 5. а - зразок з титану після ТЦО у водні, б - його мікроструктура після ТЦО при тиску 1 МПа, в - мікроструктура зразка після ТЦО при тиску 0,03 Мпа

Проведені дослідження показали, що між фізико-хімічними властивостями вивчених металів існують відмінності, що визначають можливість їх деформації. Цією принциповою відмінністю між залізом і марганцем з однієї сторони й кобальтом з іншої сторони є різниця в механізмах поліморфного перетворення.

Для заліза й марганцю поліморфне перетворення протікає нормальним дифузійним шляхом. У кобальту поліморфне перетворення здійснюється по мартенситному механізму (бездифузійним зрушенням). У титані й цирконію відбувається інтенсивне утворення гідридів, що приводить до розтріскування зразків.

Отже, головну роль у виявленому ефекті мимовільної формозміни зразків заліза й марганцю відіграє перерозподіл і дифузія водню на границі двох фаз при поліморфному перетворенні, яке відбувається в даних умовах.

Це дозволяє зробити висновок про те, що виявлений ефект мимовільної деформації металів пов'язаний з утворенням особливої зони (фази) на міжфазній границі металів при поліморфному перетворенні в атмосфері водню при ТЦО.

Таким чином, така аномально висока концентрація водню на границі двох фаз додатково сильно знижує, а можливо частково розриває міжатомні зв'язки в металах. Це приводить до різкого зниження  $\sigma_T$  металів і їх мимовільної деформації при ТЦО у водні поблизу температур поліморфних перетворень.

Для фіксації нової фази (Н-шару) був застосований традиційний у металознавстві спосіб - загартування зразків із проміжного стану в процесі термоциклювання. Дослідження мікрошліфів показала наявність водневистого мартенситу, який раніше одержували тільки шляхом загартування заліза з рідкого стану при високих тисках водню (більш 30 МПа) (рис. 6 а). На поверхні мікрошліфів

площа Н-мартенситу становила 30 - 50%. Вид ділянок водневистого мартенситу відрізнявся друг від друга (рис. 6 б), що говорить про дискретність Н-шару на границі двох фаз і великої швидкості дифузії водню при цих температурах і концентраціях.

Виникнення в залізі Н-шару, пересиченого воднем, підтвердили численні фізико-механічні дослідження такі як: електроопору заліза, дифузійна проникність водню, термо-е.р.с. заліза у момент поліморфного перетворення, зміна довжини зразків при ТЦО, теплового ефекту поліморфного перетворення, зміна мікроструктури зразків, утворення пор у зразках після ТЦО у водні. Також були проведені дослідження впливу водню при ТЦО на вуглецеві й леговані сталі, гідрид утворюючі метали, залізні фольги, порошки заліза різної фракції, які показали суттєвий вплив на їх структуру, властивості та виникнення нових ефектів у цих матеріалах (рис. 7).

#### ВПЛИВ ВОДНЮ НА ПОЛІМОРФНІ МЕТАЛИ ПРИ ЇХ ТЦО ПОБЛИЗУ КРИТИЧНИХ КРАПОК

Проведені нами дослідження однозначно показують, що водень активно впливає на властивості багатьох поліморфних металів. Найбільше яскраво це проявляється для добре вивченого заліза, яке під дією виникаючого на границі фаз поліморфного перетворення, надзвичайно пересиченого воднем Н-шару, який докорінно змінює свої фізико-механічні властивості - відбувається різке зниження границі текучості  $\sigma_T$  заліза до рівня 0,0001 МПа. Концентрація водню в Н-шарі може досягати десятків атомних процентів. Виявлені основні параметри процесу ТЦО, які приводять до прояву цього ефекту: інтервал температур циклювання, тиски водню, швидкості нагріву та охолодження, метали та сплави. Виявлені нові ефекти, які раніше не спостерігалися для монолітних металів, порошків, фольги.

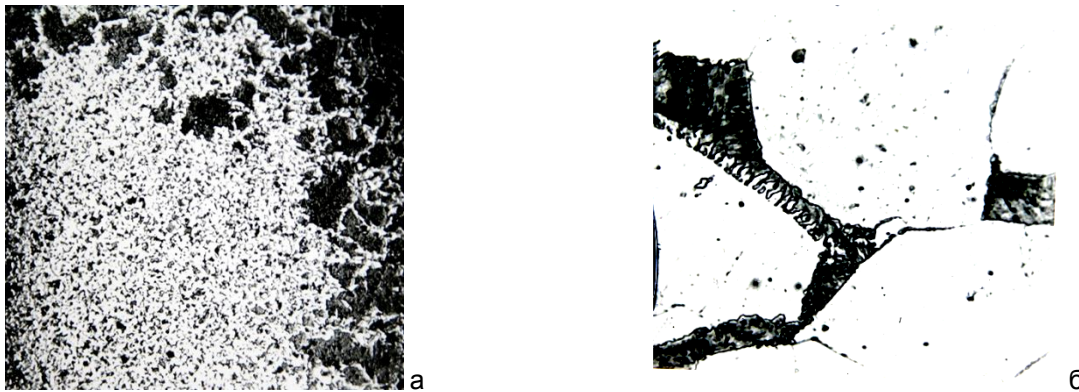


Рисунок 6. Вид зони водневистого мартенситу (а) і окремих його ділянок (б)

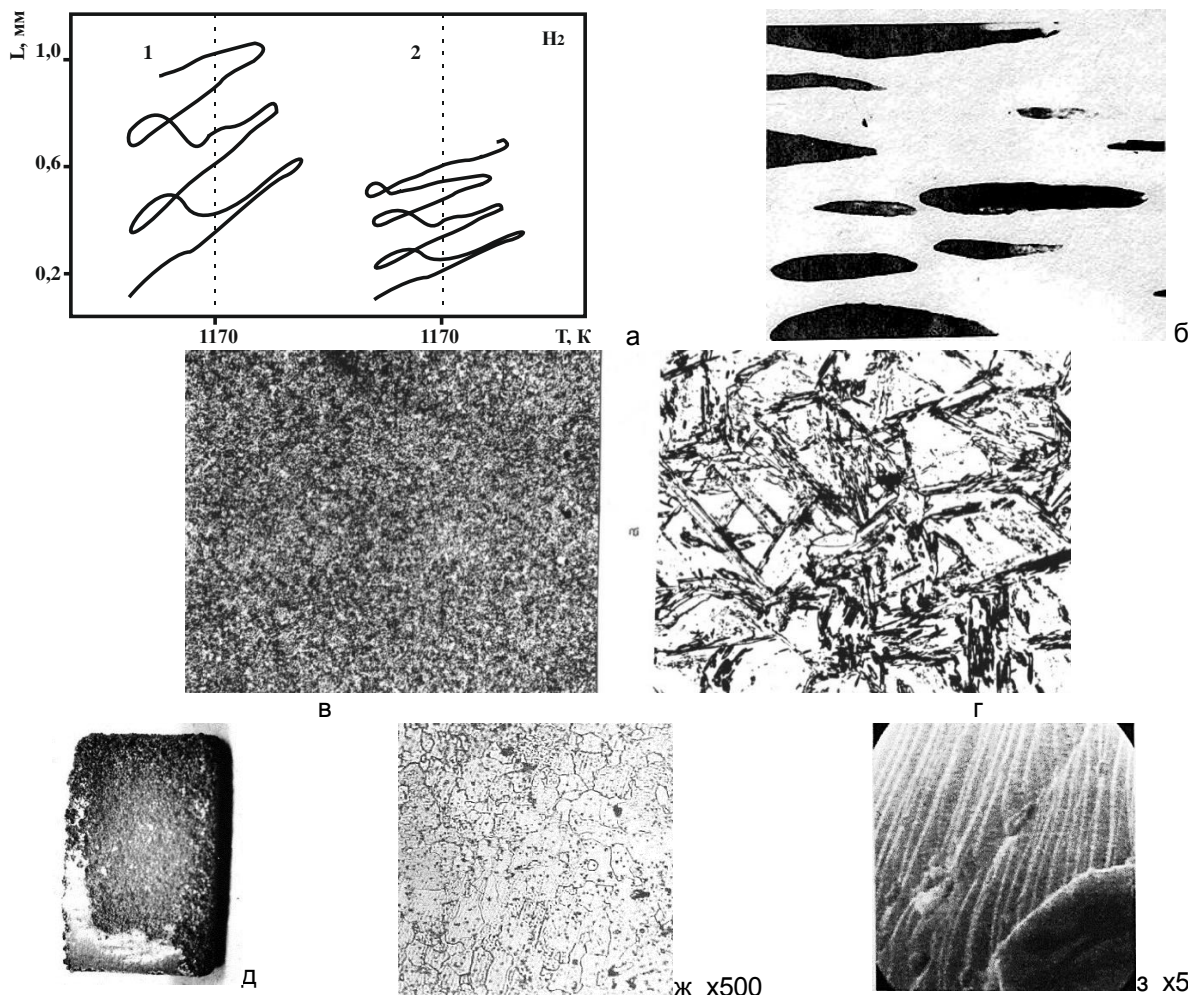


Рисунок 7. а – зміна довжини чистого заліза під час ТЦО у водні при різних параметрах, б – виникнення пор у зразках заліза, в, г – вихідна структура сталі 40X13, та її структура після 100 циклів у водні при тиску 0,1 МПа; д – виникнення монолітної зони у насипному зразку порошку, ж – вихідна структура фользи заліза; з - виникнення еквідистантних смуг у фользі заліза після ТЦО у водні

**ВИСНОВКИ**

1. На підставі експериментальних даних вивчене явище й розроблений механізм газоевтектоїдного перетворення в системі метал-водень і дифузійного перерозподілу водню на границі двох фаз при поліморфному перетворенні. Теоретично розраховані й обґрунтовані основні параметри Н-ша-

ру (швидкість руху, товщина, можливі концентрації водню).

2. Установлене, що Н-шар приводить до різкої зміни фізико-механічних властивостей поліморфних металів (зниження  $\sigma_T$  на 3-4 порядку за рахунок зменшення міжатомних зв'язків метал-метал) у момент поліморфного перетворення, що викликає їхню мимовільну деформацію. Залізо, марганець

не змінюють своїх фізико-механічних властивостей після ТЦО в середовищі водню, а гідридоутворюючі метали (Ti, Zr) підвищують свою крихкість за рахунок утворення гідридів у їх структурі.

3. Термоциклічна обробка металів у водні помітно укрупнює їхнє зерно й робить структуру подібною до литої з більшим розкидом розмірів зерен. Цей процес відбувається за рахунок взаємодії H-шару з дефектами структури металу (вакансії, дислокації). Очищення структури ускладнює зародження нової  $\alpha$ - фази. Рух H-шарів у металах приводить до утворення усередині них мікро- і макропор за рахунок переносу дефектів структури в усередину зразків.

4. Встановлено, що H- шар активно транспортує водень углиб металу, що приводить до підвищення тиску в мікро- і макродефектах зразка, що може привести до утворення флокенів у сталях і сплавах при їх промисловому виробництві.

5. Вперше виявлено, що термоциклювання фольги заліза в атмосфері водню викликає появу хвилястого рельєфу й виді еквідистантних смуг, що є наслідком руху в обсязі металу водненасичених зон (H-шарів). Необхідною умовою появи на поверхні фольги еквідистантних смуг є наявність градієнта температур, спрямованого уздовж поверхні зразка.

#### Бібліографічний опис.

1. Кайбышев О.А. Пластичность и сверхпластичность металлов/ - М.: Металлургия. -1975. - 280с.
2. Шоршоров М.Х., Тихонов А.С., Булат С.И. Сверхпластичность металлических материалов/ -М.: Наука. -1973. -220с.
3. Давиденков Н.И., Лихачев В.А. Необратимое формоизменение металлов при циклическом тепловом воздействии/ М.—Л.: Машгиз. Ленинградское отд-ние. -1962. -223с.
4. Тихонов А.С. Эффект сверхпластичности металлов и сплавов/-М.: Металлургия. -1978. -142с.
5. Чизуик Н., Келман Л. Влияние циклической термообработки на уран// Доклады иностранных ученых на международной конференции по мирному использованию атомной энергии. Металлургия ядерной энергетики и действие облучения на материалы/—М.: Госнаучтехиздат. - 1956. С.612—641.
6. De Jang M., Rathenau G.M. Mechanical properties of iron and some iron alloys while undergoing allotropic transformation. // Acta Met.-1959.-N 7.- P.246-253.
7. De Jang M.f Rathenau G.M. Comment on " Irreversible plastic deformation of pure iron durind phase changes".// Acta Met. -1963.-v.11.-N6.- P.636-637.
8. Greenwood G.W., Iohnson R.N. The deformation of metals inder small stresses durind phase changes // Proc. Roy. Soc. -1965.-v.A233.- N1394.- P-402-422.
9. Clinard F.W., Sherby O.D. Btrength of iron during allotropic transformation.// Acta Met.-1964.-v.12.- №8.-P. 911-919.
10. Petsche S., Stangler F. Umwandl ungsplastizitat (dynamische Superplastizitat ) bei Eisen.// Zeit. Met. -1971. -Bd. 62. -N8. -P.601-605.
11. Petsche S., Stangler F. Umwandl ungspl asti aitat (dunamische Superplastizitat) bei Eisen - Kohlenstoff - Legierungen ( 0,011-1,52 % C )// Zeit. Met.- 1971. -Bd. 62. - N8. -P. 606-609.
12. Ковтун С.Ф. Влияние скорости нагрева и охлаждения на необратимую деформацию железа.// Физика металлов и металловедение.-1959.-т.VIII. -вып.6. -С.939-945.
13. Лазарев Б.Г., Судовцев А.И., Смирнов А.П. О пластической деформации железа при фазовом  $\alpha$ - $\gamma$  переходе // Физика металлов и металловедение. -1959.-т.VII.-вып.I.-С.122-127.
14. Гегузин Я.Е., Кибец В.И., Чеканов М.И. Влияние направления  $\alpha$ - $\gamma$  превращения на ползучесть поликристаллического железа // Физика металлов и металловедение. -1980.-т.49.- вып.5. - С.1088-1092.
15. Шаповалов В.И., Карпов В.Ю. - О природе аномальной спонтанной деформации железа в присутствии водорода / Физика металлов, металловедение. т.55, вып.4. -1983. С.805-811.
16. Финк В.Ю., Карпов В.Ю., Шаповалов В.И. Аномальная спонтанная деформация железа при направленном  $\alpha$  –  $\gamma$  превращении / Изв. АН СССР. Металлы. -1990. №5. С.100-102.
17. Карпов В.Ю., Рысина А.М., Шаповалов В.И., Исследование взаимодействия H-слоев с железной фольгой // ФХММ. -1995. №5. С.1-2.

#### References.

1. Kaybyshev O.A. Plasticity and superplasticity of metals/ M.: Metallurgy. -1975. - 280 p.
2. Shorshorov M.H., Tikhonov A. S., Bulat S.I. Superplasticity of metal materials/ M.: Science. -1973. - 220 p.
3. Davidenkov N.I., Likhachev V. A. Irreversible forming of metals at cyclic thermal influence/ M - L.: Mashgiz. Leningrad otd-ny. -1962. - 223 p.
4. Tikhonov A.C. Effect of superplasticity of metals and alloys/ M.: Metallurgy. -1978. -142 p.



5. Chizwick N., Kelman L. Influence of cyclic heat treatment on uranium /Reports of foreign scientists at the international conference on peaceful use of atomic energy. Metallurgy of nuclear power and action of radiation on materials // — M.: Gosnaughtekhizdat. - 1956. -P. 612 - 641.
6. De Jang M., Rathenau G.M. Mechanical properties of iron and some iron alloys while undergoing allotropic transformation. // Asta Met.-1959.-№ 7.- P.246-253.
7. De Jang M., Rathenau G.M. Comment on "Irreversible plastic deformation of pure iron during phase changes" // Acta Met. -1963.-v.11.-№6.- P.636-637.
8. Greenwood G.W., Johnson R.N. The deformation of metals under small stresses during phase changes // Proc. Roy. Soc. -1965.-v.A233.- №1394.- P.402-422.
9. Clinard F.W., Sherby O.D. Strength of iron during allotropic transformation // Acta Met.-1964.-v.12.- №8.-P.911-919.
10. Petsche S., Stangler F. Umwandlungsplastizität (dynamische Superplastizität) bei Eisen // Zeit. Met. -1971. -Bd. 62. -№8. -P.601-605.
11. Petsche S., Stangler F. Umwandlungsplastizität (dynamische Superplastizität) bei Eisen - Kohlenstoff - Legierungen ( 0,011-1,52 % C ) // Zeit. Met. - 1971. -Bd. 62. - №8. -P.606-609.
12. Kovtun S. F. Influence of speed of heating and cooling on irreversible deformation of iron // Physics of metals and metallurgical science.-1959. - t.VIII. - P. 939-945.
13. Lazarev B.G., Sudovtsev A.I., Smirnov A. Of plastic deformation of iron at phase  $\alpha$ - $\gamma$  transition // Physics of metals and metallurgical science. -1959. - t.VII. – P. 122-127.
14. Geguzin Ya.E., Kibets V.I., Chekanov M.I. Influence of the direction  $\alpha$ - $\gamma$  transformations on creep of polycrystalline iron // Physics of metals and metallurgical science. -1980. - t.49. - P. 1088-1092.
15. Shapovalov V.I., Karpov V.Yu. - About the nature of abnormal spontaneous deformation of iron in the presence of hydrogen / Physics Metals Metallography. t.55. - 1983. -P. 805-811.
16. Fink V.Yu., Karpov V.Yu., Shapovalov V.I. Abnormal spontaneous deformation of iron at directed  $\alpha$  –  $\gamma$  transformation // Izv. Academy of Sciences of the USSR. Metals. -1990. -№ 5. -P. 100-102.
17. Karpov V.Yu., Rysin A.M., Shapovalov V.I. Research of interaction of H-layers with an iron foil // FHMM. -1995. -No.5. -P. 1-2.

*Стаття поступила 7.11.2018*