

ДЫШЛЮК МАРИЯ АЛЕКСАНДРОВНА

**ЗАКОНОМЕРНОСТИ КАЛОРИМЕТРИЧЕСКИХ ЭФФЕКТОВ В ТВЕРДЫХ
РАСТВОРАХ ВНЕДРЕНИЯ МЕТАЛЛ-ВОДОРОД, ЖЕЛЕЗО-УГЛЕРОД И
ЖЕЛЕЗО-АЗОТ**

Специальность: 05.16.09 – Материаловедение (в металлургии)

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Пермь 2021

Работа выполнена в Федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования «Пермский национальный исследовательский политехнический университет».

Научный руководитель: **Спивак Лев Волькович**
доктор физико-математических наук, профессор

**Официальные
оппоненты:** **Скулкина Надежда Александровна**, доктор физико-математических наук, профессор, Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина», департамент фундаментальной и прикладной физики института естественных наук и математики, старший научный сотрудник

Чегуров Михаил Константинович, кандидат технических наук, доцент, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Нижегородский государственный технический университет им. Р.Е. Алексеева», образовательно-научный институт физико-химических технологий и материаловедения, кафедра «Материаловедение, технологии материалов и термическая обработка металлов», доцент

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Удмуртский федеральный исследовательский центр Уральского отделения Российской академии наук», г. Ижевск

Защита состоится «21» сентября 2021 года в 14.00 на заседании диссертационного совета Пермского национального исследовательского политехнического университета Д ПНИПУ.05.06 по адресу 614990, г. Пермь, Комсомольский проспект, 29, ауд.423б.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Пермский национальный исследовательский политехнический университет» (сайт <http://pstu.ru>)

Автореферат разослан «30» июля 2021г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
Д ПНИПУ.05.06,

Кандидат технических наук, доцент

Кульметьева В. Б.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы.

Метод дифференциальной сканирующей калориметрии высокого разрешения (DSC) наиболее успешно применяемый в последнее время метод изучения превращений в металлах и сплавах. Достоинствами данного метода являются: широкий температурный интервал исследований (от -90°C до $+1600^{\circ}\text{C}$); возможность оценивать энтальпию и энтропию фазового перехода, соотносить такие переходы с фазовыми превращениями I или II рода; отсутствие жестких требований к геометрии образцов; возможность регистрации изменения веса образца при нагреве метастабильных сплавов, в том числе и сплавов системы металл-водород. Такими возможностями не обладает ни один другой метод исследования. При его применении с достаточно высокой точностью фиксируются экзо- и эндотермические эффекты как в твердом состоянии, так и при плавлении или кристаллизации различных сплавов. Метод DSC дает нам представление о процессах, происходящих во всем объеме исследуемого материала. И поэтому он лишен известных неопределенностей и субъективизма при выборе микроучастков материала для структурных исследований и анализа полученной при микроскопических исследованиях информации.

Проведенные исследования основаны на использовании метода DSC для изучения структурно-фазовых превращений в тех научных направлениях, где данная методика применялась эпизодически или вообще до настоящего времени не использовалась.

В частности, в области альтернативной энергетики в той ее материаловедческой части, которая связана с изучением взаимодействия водорода с кристаллическими и аморфными материалами. Это изучение способов нетрадиционного формирования структур в содержащих водород материалах. Как известно, введение водорода в сплавы изменяет их свойства, а материалы с водородом могут служить как, катализаторами различных процессов (например, гидрид титана), так и аккумуляторами водорода (сплавы V группы с водородом).

Особый промышленный интерес представляет область знаний о калориметрических эффектах, протекающих в низкоуглеродистых сталях, предназначенных для цементации и азотирования. Калориметрия таких сталей после цементации и азотирования ранее никогда не проводилась.

Степень разработанности темы представляемой работы. Анализ недавних результатов DSC исследований зарубежных и российских ученых, посвященных изучению структурно-фазовых превращений в ряде материалов (в которых классические методы исследования невозможно применить) показал ограниченность полученных данных.

В частности, сплавы системы $\text{TiNiCu} - \text{TiNiCuHf}$ (Кареев С.И., Глезер А.М., Шеляков А.В., Пушин А. В., Скрыбина Н. Е., Schlossmacher P., Rösner H.) относятся к функциональным материалам с эффектом памяти формы, в основе которых лежит мартенситное превращение. Исследования данных сплавов с введенным в них водородом, проведенные методами DSC, малочисленны, поэтому совершенно необходимыми являются исследования, направленные на выявления особенностей или закономерностей термоупругих мартенситных превращений данных сплавов после насыщения их водородом. Одним из результатов проведенного в этом направлении исследования явилось понимание ограниченности наших сведений о калориметрических эффектах при декомпозиции гидридных соединений металлов.

Закономерности взаимодействия двухфазных систем гидрид–матрица мало исследованы (Stepura E., Rosenband V., Metijasevic-Lux B., Lindler D. L., Бережко П.Г.,

Андреевский Р.А., Алефельд Г.), что значительно повышает научную потребность в анализе их устойчивости, в таких особенно морфологически неоднородных структурах, какими являются аморфные сплавы с водородом.

При этом выяснилась еще одна мало изученная область знания: калориметрические эффекты при образовании и распаде пересыщенных твердых растворов металл - водород. Для исследования в этом направлении были использованы модельные сплавы систем металлов V группы-водород (Schober Т., Андреевский Р.А., Петрунин В.Ф., Соменков В.А.), представляющие собой твердые растворы внедрения и претерпевающие процессы распада в широком интервале температур и концентраций. Их уникальность связана, в частности, с аномально высокой диффузионной подвижностью атомов водорода.

Как оказалось, практически отсутствует, и информация о калориметрических эффектах в углеродистых и легированных сталях в межкритическом интервале температур (Биронт В.С., Земцова Н.Д., Еремина М.А., Вдовин К.Н.). Показалось рациональным использовать, полученную в предыдущих главах, информацию о фазовых превращениях и вызываемых ими калориметрических эффектах в системах металл-водород для расширения представлений о процессах образования и распада аустенита в сталях. В частности, это касается сталей, предназначенных для цементации или азотирования, поскольку в поверхностных слоях возникают пересыщенные твердые растворы, претерпевающие распад с выделением новых фаз. Это близко к фазовым превращениям в системах металл-водород.

Объекты исследования:

- Быстрозакаленные сплавы системы TiNiCu-TiNiCuHf различного состава были получены методами спинингирования и планарного литья в виде тонких лент толщиной 0,04-0,06 мм. После закалки сплавы находились в рентгено – аморфном состоянии.
- Частицы порошка гидрида титана, полученные методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС).
- Сплавы ниобия и тантала в виде проволоки диаметром 0,5 мм с введенным в них электролитическим способом водородом.
- Цементуемые (12Х2Н4А, 20Х3МВФ) и азотируемые (38Х2МЮА) стали.

Цель работы: исследование особенностей калориметрических эффектов и выделение общих закономерностей их изменения при структурно-фазовых превращениях при нагреве и охлаждении в быстрозакаленных сплавах до и после насыщения водородом, порошке гидрида титана, сплавах металлов V группы с водородом, а также промышленных сталях до и после цементации и азотирования.

Задачи исследования:

1. Провести исследование калориметрических эффектов в содержащих водород аморфных быстрозакаленных сплавах и выделить общие закономерности проявления калориметрических эффектов для сплавов различного химического состава. Определить влияние водорода на мартенситное превращение и формирование ультрамелкодисперсной (наноразмерной) структуры.

2. Выделить схожие закономерности разложения гидридной фазы в быстрозакаленных сплавах с декомпозицией гидрида титана.

3. Исследовать калориметрические эффекты в сплавах металлов V группы (Nb, Ta)-водород, а также выделить общие характеристики протекания фазовых превращений при высоких температурах с гидридными фазами, образующимися в аморфных сплавах, и с процессом разложения гидрида титана.

4. Провести исследование калориметрических эффектов при нагреве и охлаждении в промышленных сталях, а также цементованных и азотированных слоях. Сравнить закономерности калориметрических эффектов с процессами, протекающими в содержащих водород материалах при нагреве и охлаждении.

5. По результатам исследований рекомендовать корректировку технологического процесса химико-термической обработки сталей.

Научная новизна работы:

1. Доказано образование гидридных фаз при введении водорода в аморфные сплавы, установлены температурные интервалы и тепловые эффекты при их диссоциации в двухкомпонентной матрице. Экспериментально показано формирование наноразмерной структуры при кристаллизации аморфных сплавов с водородом.

2. Определены и локализованы тепловые эффекты в некоторых металлогидридах и предложены механизмы их декомпозиции в среде низкого парциального давления водорода.

3. Локализованы области регистрации тепловых эффектов при выделении гидридной фазы из твердого раствора и при обратном процессе ее растворения в сплавах металлов V группы (Nb, Ta) с водородом. В данных сплавах обнаружены ранее неизвестные высокотемпературные калориметрические эффекты, обусловленные эвакуацией водорода из образца.

4. Осуществлено прецизионное определение калориметрических эффектов и критических точек при нагреве и охлаждении доэвтектидных низкоуглеродистых легированных сталей 12Х2Н4, 20Х3МВФА и 38Х2МЮА.

5. Впервые исследованы калориметрические эффекты в цементованном слое сталей 12Х2Н4, 20Х3МВФА и азотированном слое стали 38Х2МЮА.

Теоретическая и практическая значимость диссертационной работы:

1. Расширены представления о влиянии водорода на особенности фазовых трансформаций в аморфных и кристаллических многокомпонентных сплавах.

2. Экспериментально показано влияние водорода на формирование ультрамелкодисперсной (наноразмерной) структуры при кристаллизации аморфных сплавов, а также варьирование температуры мартенситного превращения в некотором температурном интервале.

3. Предложена новая последовательность этапов термической декомпозиции дигидридных соединений в среде с низкого парциального давления водорода.

4. Обнаружены высокотемпературные эффекты в сплавах V группы – Н, обусловленные выходом водорода из материала.

5. Зафиксированы особенности калориметрических эффектов, проявляющиеся только в легированных низкоуглеродистых конструкционных сталях. Внесены рекомендации в технологическое производство с учетом взаимодействия углерода при цементации и азота при азотировании в сталях.

Материалы и разработки диссертационной работы внедрены в учебный процесс на кафедре «Нанотехнологии и наносистемной техники» ПГНИУ при проведении занятий по спецпрактикуму «Термоактивационные параметры фазовых превращений в твердых телах».

Положения, выносимые на защиту:

1. Закономерности влияния водорода на калориметрические эффекты в аморфных и кристаллизацию металлических сплавов, а также получаемую структуру при кристаллизации.

2. Закономерности термической диссоциации дигидридов металлов при нагреве в различных средах.

3. Закономерности калориметрических эффектов при разложении пересыщенных твердых растворов металл-водород и растворении гидридных фаз при нагреве двухфазных композиций металл-водород. Природа высокотемпературных эндотермических эффектов в сплавах металлов V группы с водородом.

4. Особенности процессов аустенизации и распад аустенита в межкритическом интервале температур в сталях.

5. Специфика влияния углерода и азота на фазовые превращения в Fe-C сплавах, используемых для цементации и азотирования.

Достоверность экспериментальных результатов исследования подтверждается их многократной воспроизводимостью. Представленные в работе результаты были получены на современных исследовательских приборах и обработаны с применением современных технических программ обработки данных.

Личный вклад автора заключается в формулировке цели и задач, непосредственном проведении экспериментов и исследований, обработке и трактовке полученных результатов исследований, а также сравнительном анализе закономерностей калориметрических эффектов в исследуемых материалах, интерпретации ключевых положений и выводов, а также подготовке к публикации научных статей по полученным результатам исследований.

Апробация результатов работы: «I Международная научно-практическая конференция «Молодые ученые Прикамья – 2011». г. Пермь, 2011г.; «IX Всероссийская школа-конференция молодых ученых «КоМУ – 2011». г. Ижевск, 2011г., XX Петербургские чтения по проблемам прочности» г. Санкт-Петербург, 2012г. «Международная научно-практическая конференция «Инновационные технологии в машиностроении». г. Пермь, 2012г., VIII международная конференция памяти академика Г.В. Курдюмова «Первая всероссийская молодежная школа «Структура и свойства перспективных материалов», Черноголовка, 2014г., «Инновационные технологии в материаловедении и машиностроении» 4-ая научно-практическая конференция с международным участием, посвященная 70-летию кафедры «Металловедение, технология термической и лазерной обработки металлов», Пермь, 2019г., «XXV Уральская школа металловедов термистов», г. Екатеринбург, 3-7 февраля 2020.

Публикации. По результатам проведенных диссертационных исследований опубликованы 23 печатные работы, в том числе 7 научных статей в рецензируемых журналах, рекомендованных ВАК РФ и 1 статья в издании, индексируемом в Scopus, 9 тезисов докладов на международных и российских конференциях.

Диссертационная работа состоит из введения, шести глав, общих выводов по работе, библиографического списка, изложена на 154 страницах, в том числе 109 рисунков, 2 таблицы, 2 приложения. Библиографический список содержит 138 источников.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении представлено обоснование актуальности данных исследований, степень ее разработанности. Сформулированы цели и задачи исследований. Показаны научная новизна, практическая значимость работы и положения выносимые на защиту.

В первой главе диссертации проанализированы литературные данные об относительно малочисленных исследованиях, проводимых методом дифференциальной

сканирующей калориметрии, аморфных быстрозакаленных сплавов. В особенности, отсутствие исследований с введенным в них водородом.

Несмотря на то, что изучение термической декомпозиции гидрида титана началось более полувека тому назад, единых представлений по закономерностям его разложения до сих пор не достигнуто.

Калориметрические исследования взаимодействия водорода и металлов V группы ограничены низкотемпературными исследованиями, а высокотемпературная область оказалась абсолютно неисследованной.

Литературные данные по исследованию калориметрических эффектов в сталях носят нерегулярный, эпизодический характер. Исследования калориметрических эффектов цементованного и азотированного слоев ранее вообще не проводились.

По результатам анализа литературного обзора сформулированы цель и задачи исследования.

Во второй главе диссертации даны характеристики материалов и методов исследований. Основные методы исследований включали: высокоразрешающую дифференциальную сканирующую калориметрию (ДСК), рентгеноструктурный анализ, исследования на атомно-силовом микроскопе, электронную микроскопию.

В качестве исследуемых материалов в третьей главе были наводороженные быстрозакаленные сплавы, полученные методами спиннингования и планарного литья со скоростью охлаждения 10^6 К/с: $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{25}\text{Cu}_{25}$, $\text{Ti}_{40,2}\text{Ni}_{24,8}\text{Cu}_{25}\text{Hf}_{10}$, $\text{Ti}_{40,7}\text{Ni}_{41,8}\text{Hf}_{9,5}\text{Cu}_{8,0}$. Сплавы с данным химическим составом были выбраны за эффект памяти формы в кристаллическом состоянии. Сплавы получены в виде тонких лент толщиной 0,04-0,06 мм в рентгено-аморфном состоянии.

Образцы гидрида титана, исследуемые в четвертой главе, были получены методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) в виде порошка.

Объектом исследования в пятой главе были выбраны сплавы металлов V группы в виде проволоки: ниобий марки Нб1 (99,95 % Nb по ГОСТ 16099-80) и тантала марки ТВЧ (99,98% Ta по ТУ 95-353-75) диаметром 0,5 мм с введенным в них электролитическим методом водородом.

В качестве исследуемых материалов в шестой главе были использованы нелегированные стали 10, 20 и 40 по ГОСТ 1050-2013, цементуемые стали 12Х2Н4А и 20Х3МВФ, азотируемая сталь 38Х2МЮА по ГОСТ 4543-2016.

Для исследования влияния введенного в сплав углерода после цементации на фазовые превращения, были изготовлены цилиндрические образцы из стали 12Х2Н4А, 20Х3МВФ, прошедшие вакуумную цементацию по утвержденному режиму предприятия для обеспечения глубины слоя 0,9-1,2 мм. Затем поверхностный слой на глубину 0,05 мм был снят механически в виде стружки, которая и была объектом исследования.

Для исследования влияния введенного в сталь азота после проведенного азотирования на фазовые превращения, были изготовлены цилиндрические образцы из стали 38Х2МЮА, прошедшие газовое азотирование по утвержденному режиму предприятия, обеспечивающему глубину слоя азотирования 0,55-0,65 мм. Далее с поверхности на глубину 0,03 мм была снята стружка, которая и была объектом исследования в данной работе.

Метод ДСК осуществлен на приборе STA "Jupiter" 449 фирмы Netzsch на кафедре нанотехнологии и наносистемной техники ФГАОУ ВО «ПГНИУ». Нагрев и охлаждение исследуемых образцов осуществлялись при скоростях 5, 10, 20 и 40 °С/мин, преимущественно в атмосфере аргона (чистотой 99,999%). Газ подавался со

скоростью 25-30 мл/мин. В автореферате представлены DSC-кривые только со скоростью нагрева/охлаждения $10^0\text{C}/\text{мин}$. Вес исследуемого образца в тигле составлял 180-210 мг. Для статистических данных были проведены калориметрические исследования не менее пяти образцов каждого объекта исследования. Образцы были отобраны из одной партии, образца или плавки.

Обработка экспериментальных данных, полученных по ДСК (DSC), а также определение температур критических точек сталей, были реализованы с использованием ПО "Proteus Analyses" и пакета обработки данных "Fityk". С целью избежать возможных артефактов экспериментальные кривые ДСК анализа аппроксимировались полиномом 6-8 степени.

Насыщение сплавов водородом проводили с помощью термостатируемой электролитической ячейки, в которой катод – насыщаемый водородом образец, а анод – платиновая проволока. Образец находился в растворе электролита из 1N раствора H_2SO_4 и 100 мг/л As_2O_3 (активатор наводороживания). Плотность катодного тока i_c для аморфных сплавов составляла $50\div 150\text{ A}/\text{м}^2$, для проволоочных образцов Nb и Ta $i_c=250\div 500\text{ A}/\text{м}^2$. Время (t) наводороживания аморфных сплавов варьировалось от 5 до 40 мин, сплавов Nb и Ta от 90 до 240 мин. Перед насыщением водородом поверхность проволоочных образцов Nb и Ta подвергали травлению в плавиковой кислоте в течение 5 мин.

Идентификация фаз сплава в аморфном и кристаллическом состоянии, а также до и после насыщения водородом была проведена на рентгеновском дифрактометре XRD-6000 Shimadzu в медном излучении с графитовым монохроматором.

Сканирование поверхности сплава $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{25}\text{Cu}_{25}$ в исходном состоянии и после расстеклования, а также непосредственно после наводороживания проведено с помощью сканирующего зондового микроскопа Ntegra Prima, методом контактной топографии. Скорость движения кантиливера изменялась в зависимости от рельефа поверхности. Исследование поверхности ленты было проведено на гладкой стороне (противоположной контактной).

Электронные фотографии получены на сканирующем электронном микроскопе Tescan MIRA3 с катодом Шоттки при ускоряющем напряжении 20 кВ.

Химический состав сталей определяли с помощью оптического эмиссионного анализатора PMI Master UVR Pro.

В третьей главе диссертации рассматриваются быстрозакаленные аморфные сплавы на основе TiNiCu-TiNiCuHf , в частности изменение фазовых превращений и закономерностей расстеклования до и после введения в сплавы водорода.

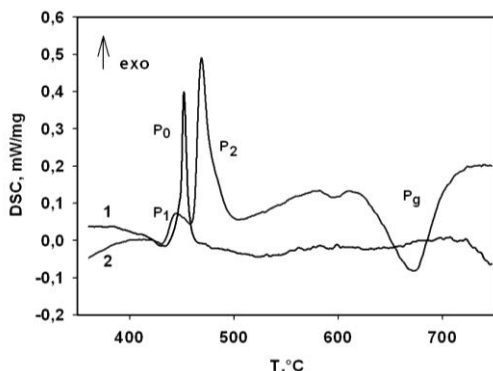


Рисунок 1 – DSC-сигналы при нагреве сплава $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{25}\text{Cu}_{25}$ до (1) и после (2) насыщения водородом.

В исходном состоянии (до насыщения водородом) регистрируется один экзотермический пик (рисунок 1, кривая 1), который свидетельствует об одной стадии расстеклования. При введении в сплав данного состава водорода, во-первых, процесс кристаллизации характеризуется появлением двух пиков на DSC (рисунок 1, кривая 2). Во-вторых, при дальнейшем нагреве на более высокие температуры, наблюдается большой эндотермический эффект (P_g), а в районе температур его наблюдения фиксируется потеря массы образца (рисунок 2, кривая TG). Выделяемая при кристаллизации наводороженного сплава энергия составляет 31 Дж/г, что в два раза

больше, чем энергия расстеклования сплава без водорода - 16,5 Дж/г.

Снижение массы образца при эндотермическом процессе (рисунок 2) можно связать с эвакуацией водорода из навески, которая обусловлена, по всей видимости, разложением гидридных и гидридоподобных фаз, образовавшихся при насыщении сплава водородом.

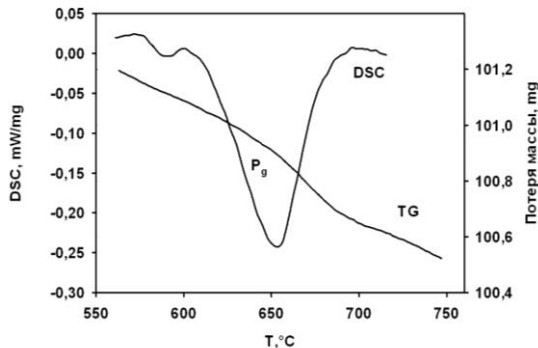


Рисунок 2 - DSC-сигнал и TG-сигнал изменение массы при нагреве сплава $Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$ с водородом. P_g - эндопик.

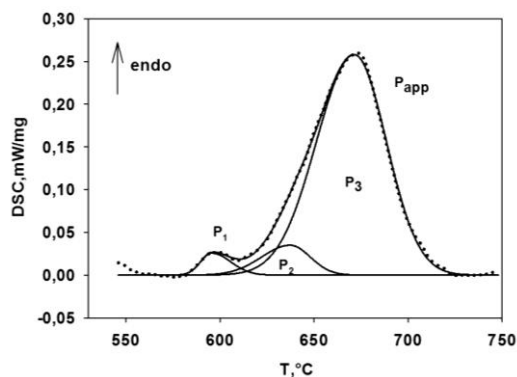


Рисунок 3 - Результат аппроксимации (P_{app}) эндопика тремя подпиками P_1 , P_2 , P_3 сплава $Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$ с водородом. Экспериментальные данные представлены точками.

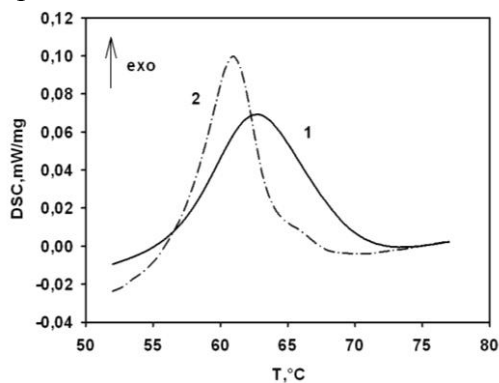


Рисунок 4 - DSC-сигналы охлаждения кристаллического сплава $Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$: сплошная-без водорода, штриховая-с водородом

Методом рентгеноструктурного анализа образцов подтверждено образование гидридных фаз, которые имеют различную температуру разложения. Сложная структура эндотермического пика (рисунок 3) указывает, что декомпозиция гидридоподобных фаз трехступенчатая: пики P_1 , P_2 , P_3 расположены последовательно, что говорит о декомпозиции различных гидридных фаз с разными температурами разложения.

Сплавы данной системы нашли свое применение в приборостроении, благодаря присущему им в кристаллическом состоянии эффекту памяти формы в основе которого лежит мартенситное превращение. На DSC-кривой охлаждения был зафиксирован экзотермический эффект, обусловленный таким мартенситным превращением (рисунок 4, кривая 1). При введении в сплав водорода и последующем нагреве выше температур расстеклования до 520 °C, но ниже эндотермического пика, при охлаждении в рассматриваемом диапазоне температур не обнаружено калориметрических эффектов, связанных с мартенситным превращением. Это явление мы связываем с возникновением ультрамелкодисперсной структуры при кристаллизации содержащих водород аморфных сплавов. Известно, что если размер кристаллитов меньше критического размера зародыша мартенситного кристалла, то мартенситное превращение подавляется или переносится в область более низких температур.

При нагреве такого сплава до температур, много выше эндотермического пика (до 750 °C) и последующим охлаждении мартенситное превращение вновь регистрируется (рисунок 4, кривая 2), но температуры его наблюдения смещаются в область более низких температур. Таким образом, без изменения базового состава сплава появилась возможность изменить температуру мартенситного превращения и расширить область применения аморфных

быстрозакаленных сплавов типа $Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$.

Впервые методом атомно-силовой микроскопии изучено состояние поверхности аморфных сплавов до и после насыщения водородом. На поверхности рентгеноаморфной ленты были зафиксированы в малом количестве образования (высотой 10-20 нм), ориентированные по нормали к поверхности ленты. Мы предполагаем, что такие образования являются «замороженными» центрами кристаллизации (рисунок 5).

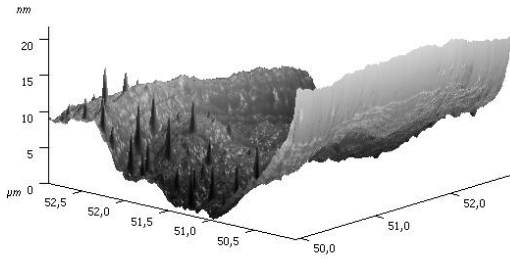


Рисунок 5 - Поверхность сплава $Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$ в рентгеноаморфном состоянии до насыщения водородом с «центрами кристаллизации».

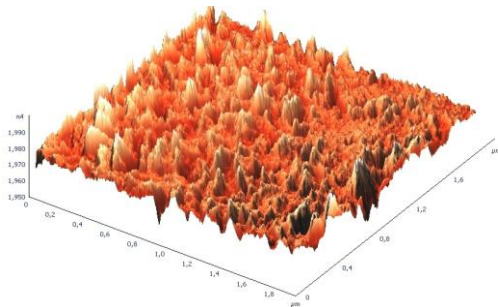


Рисунок 6 - Поверхность сплава $Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$ после насыщения водородом.

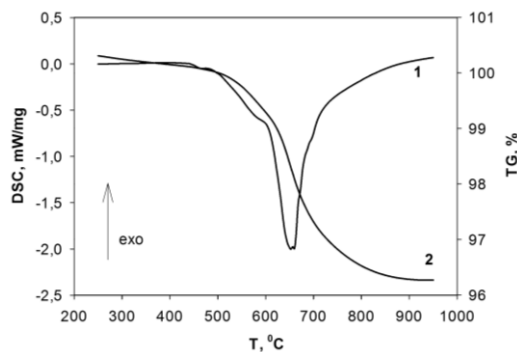


Рисунок 7-DSC-сигнал (1) TG-сигнал (2) при нагреве гидрида титана.

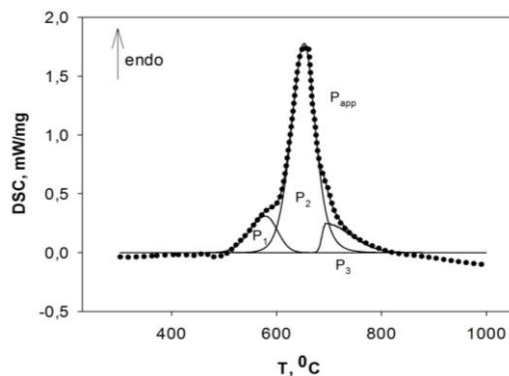


Рисунок 8 - Результат аппроксимации (P_{app}) эндопика тремя подпиками P_1 , P_2 , P_3 при декомпозиции гидрида титана: Экспериментальные данные представлены точками.

Введение в сплав водорода приводит к уменьшению на один – два порядка размеров «замороженных» центров кристаллизации (высотой до 2 нм) и росту числа таких образований (рисунок 6). Эти данные косвенно подтверждают предположение о том, что введение в аморфный сплав водорода приводит к получению ультрамелкодисперсной, наноразмерной структуры таких сплавов после кристаллизации.

Четвертая глава диссертации посвящена исследованиям фазовых превращений, протекающих при нагреве порошка гидрида титана (рисунок 7). Данные исследования были проведены для определения природы высокотемпературного эндотермического пика, зафиксированного в наводороженных быстрозакаленных сплавах. При нагреве гидрида титана наблюдается эндотермический эффект (рисунок 7, кривая 1), обусловленный его деструкцией. В этом же температурном интервале регистрируется потеря массы навески, связанная с эвакуацией водорода из материала (рисунок 7, кривая 2). Структура эндотермического пика указывает, что диссоциация гидрида титана происходит в три сменяющих друг друга этапа, расположенных в близких температурных интервалах (рисунок 8).

Более ранние исследования считали, что лимитирующим фактором кинетики трехступенчатого разложения гидрида титана является диффузия водорода к поверхности гидридных гранул и его дальнейший выход.

Проведенные нами DSC исследования порошка гидрида титана позволили считать, что при трехступенчатой декомпозиции происходит дискретный переход от одной модификации гидрида титана - с высоким содержанием водорода, к другой модификации - с низким содержанием водорода. До тех пор, пока существует дальний или ближний порядок в расположении атомов водорода (реализуется связь атом металла-водород)

возможность заметной диффузионной активности атомов водорода ограничена. Скорость и температура разрушения таких связей и определяет кинетику термической деструкции гидрида титана в среде аргона. В результате исследований была предложена последовательность стадий разложения гидрида титана: $TiH_2 \rightarrow \alpha + TiH_x$ (β -фаза) $\rightarrow \alpha + \alpha' \rightarrow \alpha = \alpha Ti + \uparrow H$, где $1 < x < 2,0$.

На деструкцию гидрида титана влияют множество факторов, такие как: среда нагрева, в которой происходит разложение гидрида, дисперсность гранул порошка гидрида титана и многое др. Но общий характер разложения чистого гидрида титана сохраняется.

Сравнивая эндотермический пик разложения гидрида титана с эндотермическим пиком, зафиксированном при нагреве быстрозакаленных сплавов с введенным в них водородом, можно выделить некоторые общие закономерности: многостадийность процесса декомпозиции и эвакуацию водорода приблизительно в одном и том же температурном интервале. Однако, есть свои особенности, а именно - в аморфных сплавах разложение происходило в аморфной матрице, а разложение чистого гидрида титана - в среде аргона.

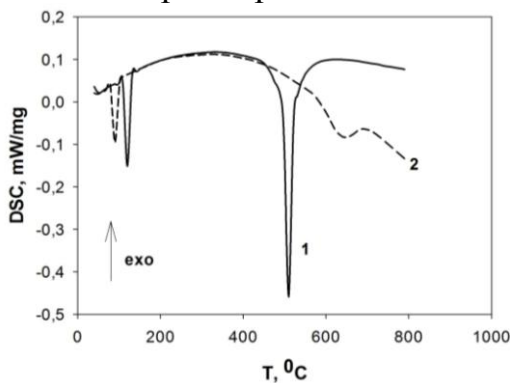


Рисунок 9 - DSC-сигналы при нагреве сплавов Nb-H: сплошная – 22 ат.% Н, штриховая – 11 ат.% Н.

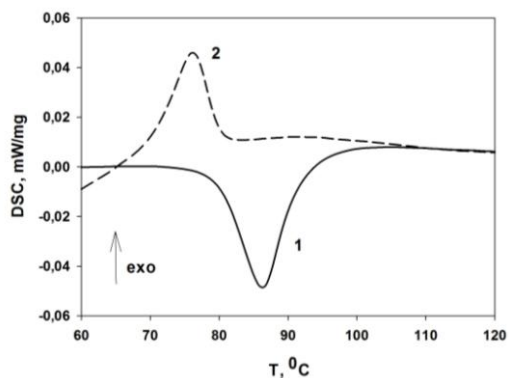


Рисунок 10 - DSC-сигналы нагрева (сплошная) и охлаждения (штриховая) сплава Nb-H (11 ат.% Н).

(поглощения) тепловой энергии. Эти процессы в районе температур 30 – 200°C носят черты фазовых переходов (ФП) I рода (максимум второй производной совпадает с минимум DSC сигнала). Появление пика на DSC-кривой не следует из ДС, поскольку количество гидридной фазы, которая растворяется/выделяется из твердого раствора, согласно правилу отрезков, незначительно.

По-видимому, низкотемпературные калориметрические эффекты являются свидетельством образования концентрационных флуктуаций несколько ниже (при

В пятой главе диссертации исследованы сплавы V группы (Nb, Ta) с водородом. В содержащих водород аморфных сплавах после их кристаллизации сосуществуют в кристаллической матрице гидридные образования и твердый раствор внедрения. Нагрев такой композиции выше температуры кристаллизации на определенном этапе завершается распадом гидридной фазы и выходом водорода из сплава. Особенности происходящих при этом фазовых трансформаций оказались малоизученными. Изучение этих явлений было продолжено в сплавах металл V группы (Nb, Ta) - водород.

При нагреве (рисунок 9) сплавов металлов V группы с водородом можно выделить на DSC кривых две области: низкотемпературную (рисунок 10) вблизи температур линии ограниченной растворимости при температурах до 200 °C и высокотемпературную в интервале температур 400 – 700°C, что значительно превышает температуры протекания фазовых превращений на ДС Nb-H (рисунок 11).

При переходе линии ограниченной растворимости при нагреве (охлаждении) (рисунок 10) наблюдается скачок выделения

нагреве) или выше (при охлаждении) линии ограниченной растворимости гидридной фазы в твердом растворе водорода в этих металлах. Следовательно, сразу после перехода линии ограниченной растворимости при охлаждении происходит спонтанное образование большого числа новых кристаллов. Следствием развития этого процесса

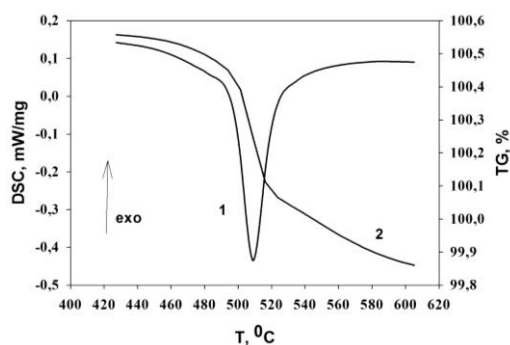


Рисунок 11 - DSC-сигнал (1) и TG-сигнал (2) при нагреве сплава Nb-H (22 ат.% H).

является появления экзотермического эффекта на кривой охлаждения. Дальнейший рост возникших гидридных образований не приводит к заметным калориметрическим эффектам.

Как говорилось ранее, существование высокотемпературного эндотермического эффекта в районе температур 400-700°C ранее не предполагалось (рисунок 11, кривая 1). В данном температурном интервале происходит потеря массы образца, обусловленная, по-видимому, эвакуацией водорода из сплава (рисунок 11, кривая 2).

По всей видимости, высокотемпературные эффекты обусловлены переходом частично упорядоченных по водороду структур квазиоднородного твердого раствора в полностью неупорядоченную по водороду, α - фазу, сопровождающееся эвакуацией водорода из образца. Этот процесс облегчается тем, что при нагреве при некоторых температурах спонтанно увеличивается водородопроницаемость окисных пленок, запирающих водород в сплаве после его наводороживания. Сам выход водорода не приводит к заметным калориметрическим эффектам, однако, возможность его диффузии из объема сплава, создает условия для фазовой перестройки. Следствием этих процессов является появление локализованного эндотермического эффекта, которому так же присущи черты фазового перехода I рода. Естественно, чем больше в сплаве водорода, тем при более низкой температуре (больше термодинамический стимул) наблюдается это явление и тем больше регистрируемый при этом эндотермический эффект. Аналогичные эффекты зафиксированы и на сплаве Ta-H. Другими исследователями были зафиксированы аналогичные калориметрические эффекты на сплавах V-H.

Такой эндотермический процесс при нагреве очень похож на эндотермический эффект, зафиксированный при разложении чистой гидридной фазы в гидриде титана, а также при нагреве наводороженных сплавов системы TiNiCu, которые были рассмотрены ранее.

В предыдущих главах были представлены результаты исследования калориметрических эффектов в, содержащих водород, металлах и сплавах, которые представляли собой фазы внедрения или твердые растворы внедрения. Необходимо было выяснить, насколько установленные при этом закономерности, являются общими и для других систем, образующих твердые растворы внедрения и соответствующие фазы. Такими известными системами, которые нашли широкое практическое применение, являются системы Fe-C и Fe-N.

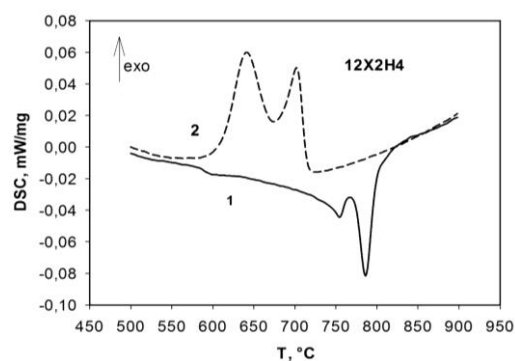


Рисунок 12 - DSC кривые нагрева (2) и охлаждения (1) стали 12X2H4A

В шестой главе диссертации описаны калориметрические эффекты при фазовых превращениях в межкритическом температурном интервале (МКТИ) в цементуемых промышленных

стали 12Х2Н4А и 20Х3МВФ и азотируемой стали 38Х2МЮА.

Определены критические точки фазовых превращений, которые отличались от справочных данных. Благодаря, прецизионному определению критических точек, были скорректированы режимы химико-термической и окончательно термической обработки этих сталей.

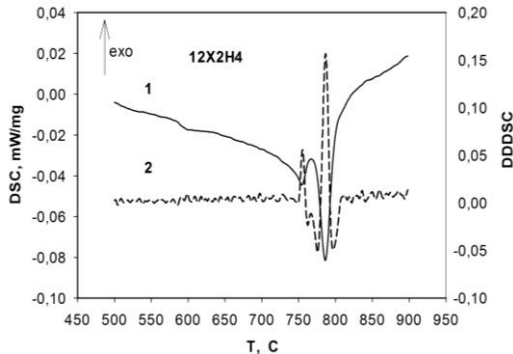


Рисунок 13 - DSC кривая нагрева (1) и вторая производная сигнала DSC (2) стали 12Х2Н4А.

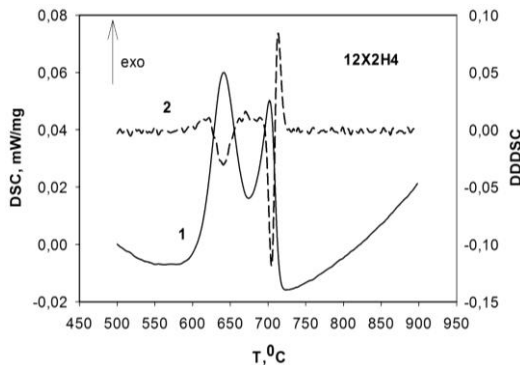


Рисунок 14- DSC кривая охлаждения (1) и вторая производная сигнала DSC (2) стали 12Х2Н4А.

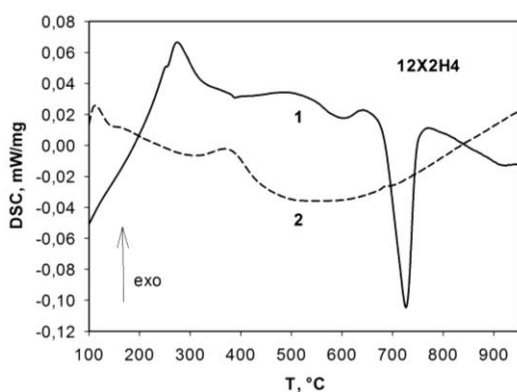


Рисунок 15 - DSC кривая нагрева (1) и охлаждения (2) цементованного слоя стали 12Х2Н4 (точка A_{r3}) отвечает температура 720°C, а его завершению (точка A_{r1}) температура 610°C.

Так как сталь 12Х2Н4 применяется в химико-термической обработке как хорошо цементуемая сталь, рассмотрим закономерности превращений при нагреве и охлаждении в цементованном слое стали 12Х2Н4.

Отличительной чертой DSC кривых легированной стали 12Х2Н4А является наличие, в отличие от углеродистой стали 10, двух пиков на DSC кривой в МКТИ при нагреве и охлаждении. Вторая производная DSC-сигнала при нагреве (рисунок 13, кривая 2) указывает, что аустенитное превращение происходит в несколько этапов, следующих друг за другом. Совпадение максимумов пиков на второй производной (DDDSC) с пиком DSC-сигнала указывает на фазовое превращение I рода. Как было отмечено другими исследователями, процесс аустенитизации в легированных низкоуглеродистых сталях протекает в несколько стадий. Началу процесса аустенитизации отвечает температура 735°C (точка A_{C1}), завершение (точка A_{C3}) зафиксировано при 820°C.

Структура эндотермического пика при нагреве указывает на двухэтапный процесс перехода в аустенитное состояние: пик вблизи 750°C отвечает за обратное перлитное превращение, а пик вблизи 790°C – за растворение избыточного феррита (рисунок 13).

При охлаждении (рисунок 14), как и при нагреве наблюдается расщепление экзотермического эффекта на два пика. Первый из них около 700°C, по всей видимости, связан с парциальным характером выделения избыточного феррита из аустенита (отсутствует максимум на DDDSC).

Второй пик при 640°C (рисунок 14) связан с образованием феррито-цементитной смеси (перлита) из сохранившегося к этой температуре аустенита. Этой реакции должно отвечать неинвариантное равновесие. С формальной точки зрения, ответственным за второй экзотермический пик следует считать вклад теплового эффекта от фазового перехода I рода. Согласно полученным данным, началу превращения при охлаждении этой

стали (точка A_{r3}) отвечает температура 720°C, а его завершению (точка A_{r1}) температура 610°C.

На рисунке 15 приведены DSC кривые нагрева и охлаждения цементованного слоя стали 12X2H4A. После цементации стали превращаются из доэвтектоидных в заэвтектоидные с той же системой легирования.

При анализе кривой нагрева цементованного слоя и ее второй производной не зафиксировано признаков невариантного равновесия при переходе перлита в аустенит (фазовый переход I рода). Минимум эндотермического пика расположен при $726,5^{\circ}\text{C}$. Отсутствует максимум DDDSC в области температур регистрации эндотермического пика. Поэтому, по формальному признаку нельзя считать, что тепловой эффект этого превращения обусловлен значимым вкладом от фазового превращения I рода. Это превращение начинается при температурах около 679°C , достаточно низких для фазового перехода по диаграмме состояния (ДС) для заэвтектоидных сталей. За точку A_{c3} следует принять температуру 907°C .

При охлаждении цементованного слоя на кривой охлаждения зафиксировано подавление перлитного превращения. Первой производной DSC сигнала зафиксирован лишь отголосок перлитного превращения при температуре 685°C , не имеющий общих черт с ФП I рода.

При температурах $457^{\circ}\text{C} - 314^{\circ}\text{C}$ зафиксировано, как предполагается, мартенситное (бейнитное) превращение, что коррелирует со справочными данными для этой стали ($M_n=438^{\circ}\text{C}$).

Таким образом, цементация приводит к значительным изменениям в калориметрических эффектах при нагреве и охлаждении стали 12X2H4A. Наблюдаемые эффекты не коррелирует с поведением углеродистой стали с таким же содержанием углерода.

На стали 20X3МВФ до и после цементации обнаружены аналогичные эффекты.

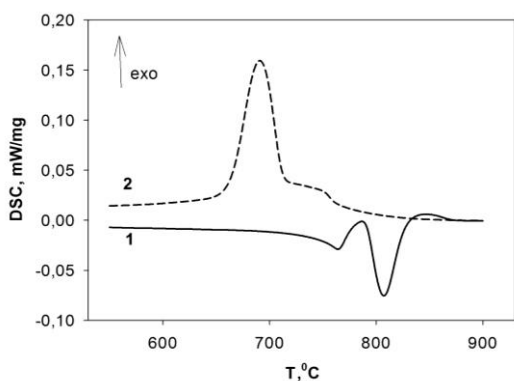


Рисунок 16 - DSC кривые нагрева (1) и охлаждения (2) стали 38X2МЮА.

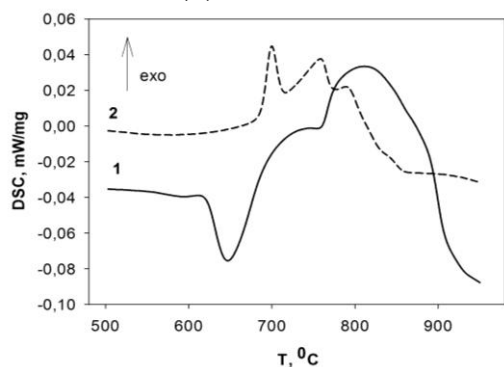


Рисунок 17 - DSC кривая нагрева (1) и охлаждения (2) азотированного слоя стали 38X2МЮА.

На рисунке 16 представлена зависимость DSC-сигнала от температуры при нагреве и охлаждении стали 38X2МЮА.

Как и на других легированных сталях, на кривых DSC можно выделить два участка: высокотемпературный, низкотемпературный. Первый из них должен отвечать процессу перехода перлита в аустенит. Второй, по всей видимости, обусловлен растворением избыточного феррита. Так как, в стали 38X2МЮА меньше избыточного феррита, чем в стали 12X2H4A и 20X3МВФ, соответственно площадь второго пика меньше. На нелегированной стали 40 зафиксирован только один пик при нагреве и охлаждении.

Сталь 38X2МЮА применяется в промышленности как азотируемая. Поэтому необходимо рассмотреть калориметрические эффекты в азотированном слое стали 38X2МЮА. На рисунке 17 приведены DSC кривые нагрева и охлаждения азотированного слоя стали 38X2МЮА.

Началу процесса аустенитизации предшествует появление на DSC зависимости некоторой эндотермической особенности, которая, как мы полагаем, связана с протеканием эвтектоидной

реакции в системе Fe-N, а именно $\gamma + \gamma' \rightarrow \epsilon$, температура которой составляет 650⁰С. При дальнейшем нагреве во всем исследованном температурном интервале, отсутствуют на DSC кривой особенности, которые можно отнести к превращению браунита в аустенит.

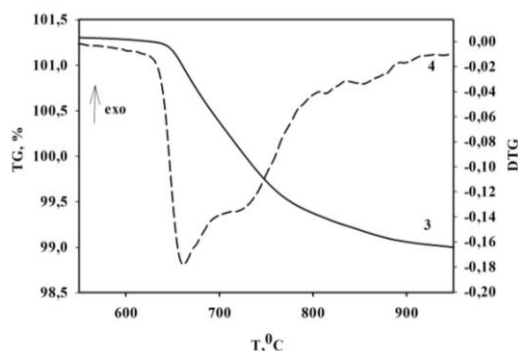


Рисунок 18 - Изменение массы навески при нагреве азотированного слоя стали 38X2МЮА. 3-потеря массы образца (TG), 4-первая производная сигнала TG

Особенно следует отметить, что при нагреве, начиная приблизительно с 620⁰С, наблюдается заметная потеря веса образцом (рисунок 18), которая продолжается вплоть до температуры 1000⁰С, то есть даже в чисто аустенитной области. Вполне обосновано отнести эту потерю веса за счет выхода азота из стали.

На DSC кривой охлаждения можно отметить область температур начала превращения в МКТИ из аустенитного состояния (около 856⁰С) и интервал температур развития перлитного превращения (рисунок 17). По виду DDDSC в данном случае механизм перлитного превращения демонстрирует признаки фазового перехода I рода.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Показано, что введение в аморфные сплавы водорода усложняет процессы расстеклования аморфной матрицы во всех исследованных сплавах и увеличивает тепловой эффект при переходе из аморфного состояния в кристаллическое. Водород образует гидридоподобные фазы, деструкция которых при нагреве сопровождается эндотермическим эффектом и эвакуацией водорода из образца.

Введение водорода в быстрозакаленные сплавы с эффектом памяти формы позволяет изменять температуру мартенситного превращения, что расширяет область применения таких сплавов.

Изучение состояния поверхности сплавов до и после насыщения сплавов водородом, показало, что в рентгеноаморфном состоянии существуют, по всей видимости, зародыши кристаллизации, ориентированные нормально к поверхности. После насыщения сплавов водородом можно получить ультрамелкодисперсную наноструктуру.

2. Методами DSC и TG анализа показано, что разложение гидрида титана имеет трехступенчатый дискретный переход от модификации гидрида титана с высоким содержанием водорода к другой, с более низкой концентрацией водорода.

3. При термоциклировании в двухфазных сплавах металл V группы-Н низкотемпературные и высокотемпературные эффекты формально можно отнести к фазовым переходам I рода, которые не описываются известными фазовыми ДС металл V группы - Н. Низкотемпературные явления обусловлены процессами образований около линий ограниченной растворимости концентрационных флуктуаций гидридной фазы в твердом растворе водорода в металле. Высокотемпературные эффекты связаны с переходом не полностью упорядоченных по водороду структур квазиоднородного твердого раствора в абсолютно неупорядоченную по водороду α -фазу, с единовременным выходом водорода из образца.

4. Осуществлено прецизионное определение критических точек и тепловых эффектов при нагреве и охлаждении в сталях 12X2Н4, 20X3МВФА и 38X2МЮА.

Зафиксирован двухступенчатый переход из перлитного состояния и обратно, присущий только легированным низкоуглеродистым сталям.

При введении в стали 12X2H4 и 20X3МВФА углерода при цементации, калориметрические эффекты при аустенизации значительно отличаются по температурам регистрации и величине тепловых эффектов от имеющих место в заэвтектидных углеродистых сталях.

Обнаружено заметное влияние содержащегося в стали азота на фазовые трансформации при нагреве азотированного слоя стали 38X2МЮА: потеря веса образца и отсутствие на DSC кривой особенностей, которые можно отнести к протеканию превращения браунит→аустенит и растворению избыточного феррита.

5. Полученные в работе данные были применены при выборе режимов термической и химико-термической обработки, а также при проведении коррекции технологических процессов цементации и азотирования деталей ответственного машиностроения на АО «Редуктор-ПМ», что зафиксировано в акте внедрения.

Системы металл-водород могут рассматриваться как модельные при исследовании структурно-фазовых превращений в твердых растворах и присутствующих в них фаз внедрения. Это обусловлено высокой диффузионной подвижностью атомов водорода, на порядки превышающей диффузионную подвижность, например, атомов углерода или азота в сплавах на основе железа.

Таким образом, проведенное исследование показывает, что применение метода DSC позволяет обнаружить и исследовать in situ неизвестные ранее особенности при структурно-фазовых превращениях в металлических сплавах различной этимологии.

СПИСОК ОСНОВНЫХ РАБОТ, ОПУБЛИКОВАННЫХ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Статьи, опубликованные в изданиях, рекомендованных ВАК РФ:

1. Спивак Л.В., Куликова М.А. (Дышлюк М.А.), Шеляков А.В. Калориметрические эффекты при кристаллизации содержащих водород быстрозакаленных сплавов системы TiNiCuHf // Альтернативная энергетика и экология. – 2011. - № 7. – С. 43-46.

2. Спивак Л.В., Куликова М.А. (Дышлюк М.А.) Калориметрические эффекты при термической диссоциации гидрида титана // Альтернативная энергетика и экология. – 2011. - № 6. – С. 10-14.

3. Спивак Л.В., Щепина Н.Е., Куликова М.А. (Дышлюк М.А.) Низкотемпературные калориметрические эффекты при термоциклировании сплавов системы Ta-H // Альтернативная энергетика и экология. – 2014. - № 2. – С. 24-29.

4. Спивак Л.В., Щепина Н.Е., Куликова М.А. (Дышлюк М.А.) Высокотемпературные калориметрические эффекты при термоциклировании сплавов системы Ta-H // Альтернативная энергетика и экология. – 2014. - № 2. – С. 30-34.

5. Спивак Л.В., Щепина Н.Е., Куликова М.А. (Дышлюк М.А.) Влияние среды нагрева на термическую декомпозицию гидрида титана // Альтернативная энергетика и экология. – 2014. - № 2. – С. 35-38.

6. Спивак Л.В., Щепина Н.Е., Дышлюк М.А. Общие закономерности термической декомпозиции дигидридов переходных металлов в среде с низким парциальным давлением водорода // Альтернативная энергетика и экология. – 2017. - № 1-3. – С. 46-60.

7. Дышлюк М.А., Спивак Л.В., Симонов Ю.Н. Калориметрические эффекты при фазовых превращениях в стали 38X2МЮА // Вестник Пермского национального

исследовательского политехнического университета. Машиностроение, материаловедение. – 2020. – Т. 22, № 4. – С. 20–25.

Научные статьи, опубликованные в изданиях, индексируемых в базе Scopus:

8. L.V. SpiVik, N.E. Shchepina, **M.A. Dyshluyk** General regularities of thermal decomposition of transition metal dihydrides in a medium with low hydrogen partial pressure // International Journal of Hydrogen Energy. - 2020. - Vol. 45. - № 46. – P. 25075-25085.

Публикации в других изданиях:

9. Спивак Л.В., Лунегов И.В., Сабиров А.А., **Куликова М.А.** (Дышлюк М.А.), Шеляков А. В. Структура поверхности сплава $Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$ до и после расстеклования // Вестник пермского университета. Серия: Физика. - 2012. - №1. - С.82-84.

10. Спивак Л.В., **Куликова М.А.** (Дышлюк М.А.) Аномальные тепловые эффекты при нагреве стали 12Х2Н4А // Вестник пермского университета. Серия: Физика. - 2013. - №3. - С.68-70.

11. **Kulikov M.A.** (Dyshluyk M.A.), SpiVik L.V. Nature of endothermic effect in rapid-quenched hydrogenous $Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$ alloy // Инновационные процессы в исследовательской и образовательной деятельности. – 2013. – Т.1 - С.69-73.

12. Спивак Л.В., **Куликова М.А.** (Дышлюк М.А.) Общие закономерности калориметрических эффектов при нагреве сплавов металлов V группы // «Фазовые превращения и прочность кристаллов: сб. тез. VIII международной конференции памяти академика Г.В. Курдюмова», первая всероссийская молодежная школа «Структура и свойства перспективных материалов, Черноголовка, 27-31 октября 2014г. - С. 166.

13. Спивак Л.В., **Дышлюк М.А.** Аномальные тепловые эффекты при нагреве сплавов V-Н и Nb-Н // Вестник пермского университета. Серия: Физика. - 2015. - №1. - С.64-68.

14. **Дышлюк М.А.**, Спивак Л.В., Симонов Ю.Н. Дифференциальная сканирующая калориметрия: новые экспериментальные возможности // Вестник пермского университета. Серия: Физика. – 2019. - №3. - С.52-57

15. **Дышлюк М.А.** Влияние азота на калориметрические эффекты в стали 38Х2МЮА // Актуальные проблемы физического металловедения сталей и сплавов. сборник тезисов докладов. XXV Уральская школа металловедов термистов, Екатеринбург, 3-7 февраля 2020. - С.108-110