

**Федеральное государственное автономное образовательное
учреждение высшего образования
«ПЕРМСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»**

На правах рукописи

Дышлюк Мария Александровна

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

Специальность 05.16.09 – Материаловедение (в металлургии)

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Научный руководитель:
доктор ф.-м. наук, профессор,
Спивак Лев Волькович

Пермь, 2021

Оглавление	
Введение	5
Глава 1 Состояние изученности вопроса о фазовых превращениях в аморфных быстрозакаленных сплавах до и после насыщения водородом	13
Глава 2 Материалы и методы исследования	20
2.1 Материалы исследования	20
2.2 Методики проведения исследований	21
2.2.1 Насыщение сплавов водородом	21
2.2.2 Режимы химико-термической обработки.....	22
2.2.3 Дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК).....	23
2.2.4 Рентгенофазовый анализ	24
2.2.5 Атомно-силовая микроскопия (АСМ)	25
2.2.6 Электронно микроскопические исследования.....	25
2.2.7 Металлографические исследования.....	25
2.2.8 Химический анализ сталей	25
Глава 3 Аморфные быстрозакаленные сплавы.....	26
3.1 Влияние водорода на калориметрические эффекты в сплаве $Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$..	26
3.2 Природа эндотермического пика	29
3.3 Результаты рентгеноструктурного анализа (РСА) быстрозакаленных сплавов $Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$ до и после наводороживания.....	31
3.4 Мартенситное превращение в сплавах системы $TiNiCu$ после кристаллизации	35
3.5 Определение энергии активации в быстрозакаленном аморфном сплаве $Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$	37
3.6 Результаты атомно-силовой микроскопии поверхности сплава $Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$ в исходном состоянии, после расстеклования и после введения водорода.....	38
3.7 Калориметрические эффекты в быстрозакаленных сплавах системы $TiNiCu$, легированных гафнием (до насыщения водородом и после).....	42
3.7.1 Влияние длительности насыщения водородом на калориметрические эффекты.....	44
3.9 Влияние «вылеживания» при комнатной температуре аморфных наводороженных сплавов на калориметрические эффекты	49

3.10 Заключение	52
Глава 4 Калориметрические эффекты при термической деструкции «чистого» гидрида титана	55
4.1 Декомпозиция гидрида титана в среде чистого аргона	57
4.2 Энергия активации при декомпозиции гидрида титана в среде чистого аргона	60
4.3 Энергии активации при разложении гидрида титана в среде форвакуума	63
4.4 Декомпозиция дисперсного гидрида титана	67
4.5 Заключение	72
Глава 5 Калориметрические эффекты при фазовых переходах в сплавах металл V группы - водород	74
5.1 Калориметрические эффекты при термоциклировании в сплавах системы Nb-H.....	75
5.1.1 Низкотемпературные калориметрические эффекты в сплавах Nb-H ..	77
5.1.2 Высокотемпературные калориметрические эффекты в сплавах Nb-H	82
5.2 Калориметрические эффекты при термоциклировании сплавов системы Ta-H	86
5.2.1 Низкотемпературные калориметрические эффекты в сплавах Ta-H ...	87
5.2.2 Высокотемпературные калориметрические эффекты в сплавах Ta-H.	91
5.3 Калориметрические эффекты в сплавах системы V-H при термоциклировании	93
5.4 Заключение	95
Глава 6 Дифференциальная сканирующая калориметрия легированных цементуемых и азотируемых сталей	96
6.1 Калориметрические эффекты при термоциклировании стали 12X2H4AA в МКИТ	97
6.2 Калориметрические эффекты при термоциклировании стали 20X3MBФ в МКИТ	108
6.3 Калориметрические эффекты при термоциклировании стали 38X2MЮА в МКИТ	120
6.4 Заключение	131
Выводы	134

Библиографический список:	137
Приложение А	153
Приложение Б	154

Введение

Актуальность. Одним из успешно применяемых в последнее время методов изучения превращений в металлах и сплавах, является метод дифференциальной сканирующей калориметрии высокого разрешения (DSC). Этот метод позволяет регистрировать тепловые эффекты в широком интервале температур: от $-90\text{ }^{\circ}\text{C}$ до $+1600\text{ }^{\circ}\text{C}$ непосредственно при самом фазовом превращении, оценивать энтальпию и энтропию фазового перехода, соотносить такие переходы с фазовыми превращениями I или II рода и т.п. 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. Он также характеризуется высокой статистической обеспеченностью результатов исследования. В этом методе отсутствуют жесткие требования к геометрии образцов: порошок, фольга, темплет любой геометрии. Еще одна важная особенность – возможность регистрации изменения веса образца при нагреве метастабильных сплавов, в том числе и сплавов системы металл-водород.

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 использовалась эпизодически или вообще не применялась.

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 TiNiCu – 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., Андриевский 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 с введенным в них электролитически водородом (Schober T., Андриевский 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 спинингования и планарного литья в виде тонких лент толщиной 0,04-0,06 мм. После закалки сплавы находились в рентгено – аморфном состоянии.
- Частицы порошка гидроксида 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 (12Х2Н4АА, 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, протекающих 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 металлгидридах 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 доэвтектоидных низкоуглеродистых легированных сталей 12Х2Н4А, 20Х3МВФА и 38Х2МЮА.

5. Впервые исследованы калориметрические эффекты в цементованном слое сталей 12Х2Н4А, 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 низкого парциального давления водорода.

4. Обнаружены высокотемпературные эффекты в сплавах V группы – H, 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 (Приложение А).

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» (Приложение Б).

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», г. Черноголовка, 2014г.; 4-ая научно-практическая конференция с международным участием, посвященная 70-летию юбилею кафедры «Металловедение, технология термической и лазерной обработки металлов» «Инновационные технологии в материаловедении и машиностроении», г. Пермь, 2019г.; «XXV Уральская школа металлургов термистов», г. Екатеринбург, 3-7 февраля 2020.

Публикации. По результатам диссертационных исследований опубликованы 23 печатные работы, из них 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.

Автор выражает благодарность профессору Л.В. Спиваку за руководство и содействие при выполнении диссертационной работы, всем сотрудникам кафедры «Материаловедение, термическая и лазерная обработка металлов» за ценные советы, способствовавшие улучшению диссертационной работы. Отдельная благодарность коллективу службы Главного металлурга АО «Редуктор-ПМ» за помощь и поддержку во время выполнения диссертационных исследований.

Глава 1 Состояние изученности вопроса о фазовых превращениях в аморфных быстрозакаленных сплавах до и после насыщения водородом

Аморфное состояние твердого тела — одно из интенсивно изучаемых направлений современной науки [1]. Одним из первых, кто исследовал кристаллизацию аморфных сплавов металл-металлоид при нагреве методом термического анализа, а именно методом DSC, является Судзуки с сотрудниками [2]. Им подробно описан механизм кристаллизации аморфных сплавов металл-металлоид и выделения кристаллических фаз.

По результатам исследования кристаллизации некоторых аморфных сплавов, Масумото [3] предложил схему кристаллизации, представленную на рисунке 1.1.

Исследователями Масумото и Маддину [4] впервые были применены методы дифференциальной сканирующей калориметрии для изучения процессов расстеклования аморфных сплавов.



Рисунок 1.1 - Схема расстеклования аморфных сплавов

Кроме того, этими авторами была зафиксирована зависимость развития процессов кристаллизации от количества содержания металлоидов. Это было зафиксировано методом дифференциальной сканирующей калориметрии, данные которой показаны на рисунке 1.2. Методом DSC впервые был зафиксирован сложный характер экзотермического пика, а именно его расщепление при изменении концентрации металлоида [5].

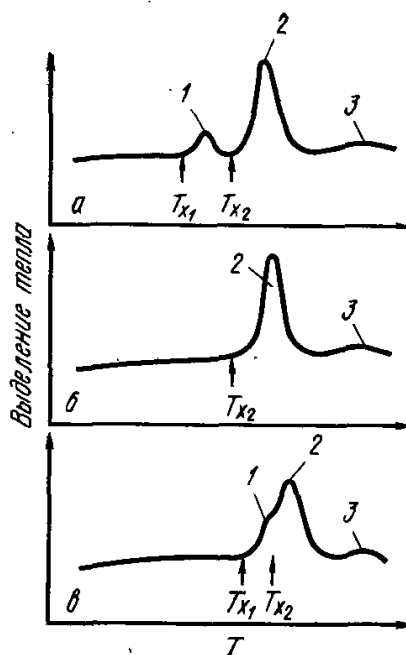


Рисунок 1.2 – Схемы изменения кривой ДСК в зависимости от концентрации введенного металлоида, полученные на аморфных сплавах типа металл – металлоид, при концентрации металлоидов, % (ат.): а - <25; б - \approx 25; в - >25; 1 – выделение фазы MS – I; 2 – выделение фазы MS – II; 3 – стабильная фаза [6]

Кристаллизация изучалась многими исследователями и на многих аморфных сплавах, но главные закономерности кристаллизации установили только для сплавов металл-металлоид [2].

Дальнейшие исследования расстеклования аморфных сплавов металл-металл методом дифференциальной сканирующей калориметрии были продолжены в работе [7]. Объектом исследования был сплав $Ti_{67}Ni_{33}$. В данной работе удалось вычислить энергию активации расстеклования $E_a=345,0$ кДж/моль, рассчитанную методом Киссинджера [8-10].

В работах [11, 12] исследования аморфных быстрозакаленных сплавов проводились на базе быстрозакаленного сплава $Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$. DSC в этой работе реализована на приборе Perkin Elmer Pyris. Сплав $Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$ в рентгеноаморфном состоянии нагревали в калориметре с подачей аргона (99,9999 Ar) при различных скоростях: 3, 10, 20, 40 °C/мин. При температурах 350 – 450 °C был обнаружен экзотермический максимум, свидетельствующий о кристаллизации сплава. Далее это было подтверждено рентгеноструктурным анализом. С повышением скорости нагрева, увеличивалась температура расположения максимума экзопика. Энергия активации данного процесса составила $E_a=674,0$ кДж/моль.

В большинстве работ на этого типа сплавах [13-16] главной задачей было получение таких процессов расстеклования, в которых при охлаждении регистрируется термоупругое мартенситное превращение (ТП) $B2 \rightarrow B19$ $B2 \rightarrow B19'$ $B2 \rightarrow R$, которое нашло широкое практическое применение. Методика исследований включала дифференциальную сканирующую калориметрию, рентгеновские исследования и т.д.

В работе [17] объектом исследований стал сплав NiTi с добавлением различного количества гафния 9,5-20 ат. %, влияние которого и было предметом исследования. Методами электронной микроскопии и дифференциальной сканирующей калориметрии с привлечением термодинамического анализа, исследованы структура и условия реализации мартенситных превращений в закаленных из жидкого состояния сплавах системы NiTi-Hf. Определен характер влияния концентрации гафния на пропорцию аморфной и кристаллической составляющей, в которой формируется широкий спектр размеров зерен. В кристаллической составляющей обнаружено два типа мартенсита: $B19'$ - с моноклинной структурой и $B19$ - с орторомбической. Установлено, что превращение высокотемпературной $B2$ -фазы с образованием мартенсита $B19'$ реализуется преимущественно в зернах малого размера вплоть до 2-4 нм. Мартенсит $B19$

образуется в более крупных зернах. Получены данные, свидетельствующие о тормозящем влиянии аморфных прослоек по границам зерен, на мартенситное превращение, а также о связи между размером зерен и типом образующегося в них мартенсита.

Дальнейшие исследования по влиянию легирования быстрозакаленного сплава на основе TiNi-TiNiCu гафнием на термоупругое мартенситное превращение (ТМП) и механические свойства было описано в работах [18-22]. В частности, работе [22] с содержанием Hf от 8 до 25 ат.% были произведены и исследованы сплавы на основе NiTi. Параметры решетки a , c , β фазы B19 увеличивается, но параметр b уменьшается с увеличением содержания Hf. Температура обратного превращения выше 100°C и увеличивается с увеличением содержания Hf. Восстановление деформации достигает 4,5% для сплава с 9,5% Hf и немного уменьшается с увеличением содержания Hf. Влияние легирования гафнием в этих работах исследовалось методом измерения удельного сопротивления, механических испытаний, электронной микроскопией и рентгенографией.

Результаты варьирования химического состава сплава по титану и меди в аморфном быстрозакаленном сплаве на основе TiNiCu (в пределах ± 1 ат. %) представлены в работе [23]. Такое изменение состава позволило прецизионно варьировать значения критических температур гистерезиса ТМП.

Часть исследований [24-28] посвящено изучению «эффекта памяти формы», обусловленного мартенситным превращением типа B2 \leftrightarrow B19 в сплавах системы TiNi – TiNiCu. Исследования в этих работах были осуществлены методами электронной, просвечивающей микроскопией, дифракцией электронов, без применения дифференциальной сканирующей калориметрии или других методов термического анализа. В данных работах были определены физико-механические свойства термоупругого мартенситного превращения.

Относительно недавние исследования методом дифференциальной сканирующей калориметрии были проведены [29, 30] на аморфных сплавах

$Nb_{60}Ni_{40}$ и $Ti_{57.4}Cu_{33.4}Ni_{9.2}$. Результаты показывают, что кристаллизация в обоих сплавах имеет мультиплетный характер. В $Ti_{57.4}Cu_{33.4}Ni_{9.2}$ кристаллизация происходит посредством трех экзотермических реакций с зародышеобразованием $TiCu$, Ti_2Cu и Ti_2Ni . Кинетику кристаллизации исследовали с помощью DSC, а кинетические параметры определяли по методу Киссинджера.

Ранее был осуществлен цикл работ, по изучению влияния водорода на свойства аморфных сплавов систем металл-металлоид. Обзор этих работ представлен в [31]. Зафиксировано, что деформационный отклик в неоднородном поле напряжений есть весьма чувствительный индикатор структурно-фазовых переходов первого и второго рода в системах металл-водород (дейтерий). Однако калориметрические исследования в них не проводились.

Позже были опубликованы результаты исследований [32-38] по взаимодействию водорода в сплавах на основе $TiNiCu$ и $TiNiCuZrHf$, где определялись физико-механические свойства сплавов после введения в них электролитическим методом водорода. По результатам, которых зафиксирована большая зависимость физико-механических свойств от введенного количества водорода.

В работах [39-40] были проведены исследования методом ДТА на приборе Perkin влияния водорода на свойства сплава металл-металл. По результатам исследований были выделены две особенности, обусловленные наводороживанием быстрозакаленных аморфных сплавов системы $TiNi-TiCu$: повышение температур процесса расстеклования сплава $Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$; подавление обратного мартенситного превращения в закристаллизовавшемся наводороженном аморфном сплаве $Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$. Однако использование данного метода ДТА ограничивается температурным интервалом нагрева образцов (только до $600^{\circ}C$), в результате чего, как будет показано в дальнейшем, были

обнаружены лишь экзотермические эффекты при нагреве быстрозакаленных аморфных сплавов системы TiNiCu.

Из представленного выше обзора следует, что практически отсутствуют систематические исследования по влиянию водорода и вариаций состава сплава на калориметрические эффекты при кристаллизации быстрозакаленных аморфных сплавов.

Большая часть исследований по ДТА в системах металл-металл была сконцентрирована на изучении низкотемпературных мартенситных превращений. Кроме того, подавляющая часть подобных исследований использовали DSC как способ определения положения критических точек и вида калориметрического эффекта: экзотермический или эндотермический. Об определении энтальпии фазового превращения и его энергии активации в большинстве случаев не сообщается.

Еще одно обстоятельство затрудняет проведение сравнений экспериментальных результатов и, основанных на них данных по тепловым эффектам фазовых превращений, проведение исследований на DSC приборах, построенных на различных принципах регистрации тепловых эффектов исследуемых материалов.

Принцип работы приборов с DSC методом основан на регистрации разности тепловых потоков, которые необходимы для поддержания равенства температур эталона и изучаемого объекта в ходе линейной температурной программы. Главным достоинством данных приборов является возможность измерения достаточно небольших тепловых эффектов при изотермических процессах.

Принцип работы приборов на базе ДТА заключается в регистрации дифференциальной температуры [41]. Основное различие между приборами заметно сразу, хотя по внешнему виду кривые похожи. Тип информации, получаемой с помощью кривых DSC и ДТА, сходен, однако до недавнего времени держатели образца в методе DSC ограничивали температуру

измерений до величины 700°C , в то время как держатели в методе ДТА позволяют работать при гораздо более высокой температуре. Для количественных измерений (ΔH), метод DSC использовать легче, так как калибровочный коэффициент K от температуры не зависит.

Глава 2 Материалы и методы исследования

2.1 Материалы исследования

В качестве исследуемых материалов в третьей главе были выбраны быстрозакаленные сплавы, полученные методами спиннингования и планарного литья со скоростью охлаждения 10^6 К/с: $Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$, $Ti_{40,2}Ni_{24,8}Cu_{25}Hf_{10}$, $Ti_{40,7}Ni_{41,8}Hf_{9,5}Cu_{8,0}$. Сплавы получены в виде ленты толщиной 0,04-0,06 мм в рентгено-аморфном состоянии.

Образцы гидрида титана в виде порошка, исследуемые в четвертой главе, были получены методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) в виде частиц неправильной формы размером 0,4-2,0 мм.

Объектом исследования в пятой главе были проволоочные образцы сплавов ниобия марки Нб1 (99,95 % Nb) и тантала марки ТВЧ (99,98% Ta) (Таблица 1) диаметром 0,5 мм с введенным в них электролитическим методом водородом.

Таблица 1. Химический состав проволоки из Nb, Ta

Сталь	Содержание основных элементов, % масс.										
	Fe	Ti	Si	Mo+ W		C	O	N	H	Nb	C, N, Fe
Нб по ГОСТ 16099-80	0,005	0,005	0,005	0,01		0,01	0,015	0,01	-		
Та по ТУ 95-353-75	0,21	0,0029	0,006	0,15	0,1	-	0,025	-	0,001	0,5	0,01

В качестве исследуемых материалов в шестой главе были использованы нелегированные стали 10, 20 и 40; низкоуглеродистые цементуемые легированные стали 12Х2Н4А и 20Х3МВФ, азотируемая сталь 38Х2МЮА (Таблица 2). Также были проведены исследования фазовых превращений цементованного слоя сталей 12Х2Н4А и 20Х3МВФ, а также азотированного слоя стали 38Х2МЮА.

Таблица 2. Химический состав исследуемых сталей по ГОСТ 1050-2013 и ГОСТ 4543-2016

Сталь	Содержание основных элементов, % масс.											
	C	Si	Mn	Cr	Ni	Mo	W	Cu	Al	P	S	V
Сталь 10	0,09	0,2	0,43	0,12	0,18	-	-	0,13	-	0,022	0,02	-
Сталь 20	0,21	0,23	0,38	0,18	0,20	-	-	0,15	-	0,021	0,02	-
Сталь 40	0,42	0,27	0,65	0,13	0,11	-	-	0,19	-	0,018	0,018	-
12Х2Н4АА	0,1	0,2	0,32	1,29	3,31	-	-	0,2	-	0,015	0,013	-
20Х3МВФ	0,18	0,21	0,35	2,93	0,18	0,42	0,45	0,13	-	0,014	0,012	0,78
38Х2МЮА	0,39	0,24	0,47	1,63	0,24	0,21	-	0,19	0,92	0,015	0,014	-

Образцы для исследования цементации и азотирования представляли собой стружку, снятую механическим способом с цементованных или азотированных поверхностей образцов-свидетелей. Образцы-свидетели представляли собой цилиндры диаметром 30 мм.

2.2 Методики проведения исследований

2.2.1 Насыщение сплавов водородом

Насыщение сплавов водородом проводили с помощью термостатируемой электрохимической ячейки (рисунок 2.1), 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 $50 \div 150$ А/м², для проволочных образцов Nb и Ta $i_c = 250 \div 500$ А/м². Время (t) наводороживания аморфных сплавов составляло от 5 до 40 мин, сплавов Nb и Ta от 90 до 240 мин. Перед наводороживанием поверхность проволочных образцов Nb и Ta подвергали травлению в плавиковой кислоте в течение 5 мин.

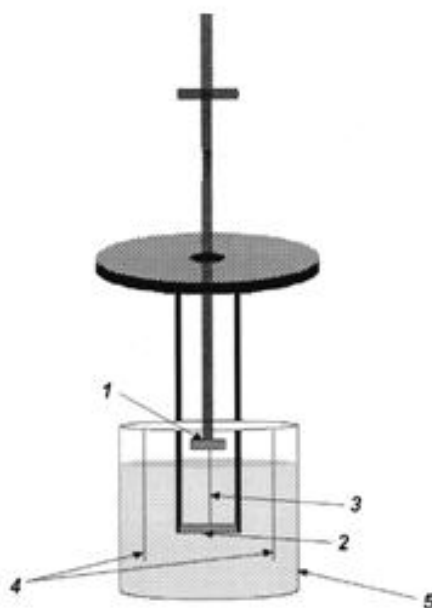


Рисунок 2.1 - Схематичное изображение термостатируемой электрохимической ячейки: 1,2 – верхний и нижний зажимы; 3 – образец - катод; 4 – электроды - анод; 5 – колба

Количество введенного водорода варьировалось с помощью изменения одного из двух параметров: длительность процесса насыщения и плотность электролитического тока.

2.2.2 Режимы химико-термической обработки.

Газовая цементация для стали 12Х2Н4АА проходила по утвержденному режиму предприятия для обеспечения глубины слоя 0,9-1,2 мм. Концентрация углерода в поверхностном слое составляла 0,8-0,9%. Затем поверхностный слой на глубину 0,05 мм был снят механически в виде стружки, которая и была объектом исследования.

Вакуумная цементация для стали 20Х3МВФ проходила по утвержденному режиму предприятия для обеспечения глубины слоя 0,9-1,2 мм. Концентрация углерода в поверхностном слое составляла 1,1-1,2%. Затем поверхностный слой на глубину 0,05 мм был снят механически в виде стружки, которая и была объектом исследования.

Газовое азотирование для стали 38Х2МЮА проводилось 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.

2.2.3 Дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК)

ДСК была осуществлена 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, в атмосфере аргона (чистотой 99,999%). Газ подавался со скоростью 25-30 мл/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 исключения возможных артефактов, экспериментальные кривые ДСК анализа аппроксимировались полиномом 6-8 степени.

В основе прибора STA 449 "Jupiter" фирмы Netzsch лежит принцип ДТА. Прибор в начале измерений проводит постоянный мониторинг разницы в температуре эталона и образца (рисунок 2.2).

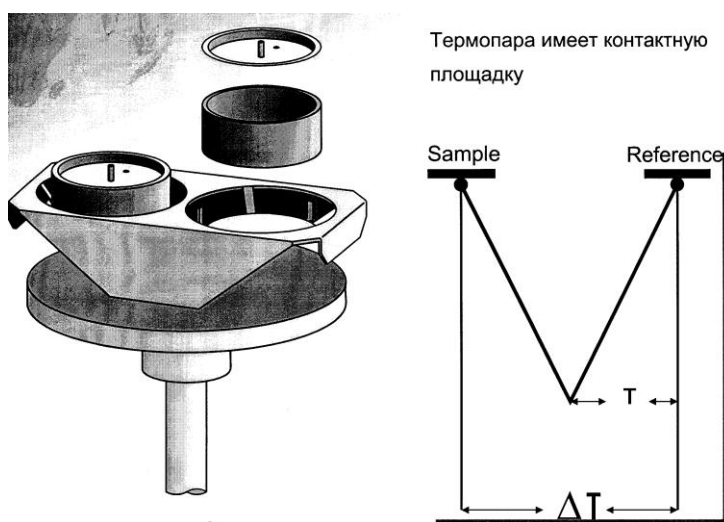


Рисунок 2.2 - Схема устройства прибора STA 449 "Jupiter"

На пустой тигель и тигель с образцом при нагреве с заданной скоростью подается идентичный тепловой поток от нагревательной печи. Учитывая, что теплоемкость пустого тигля отличается от теплоемкости тигля с образцом, то соответственно есть разница в их температурах. Разность увеличивается, когда в исследуемом образце протекают эффекты с выделением или поглощением тепла (рисунок 2.3)

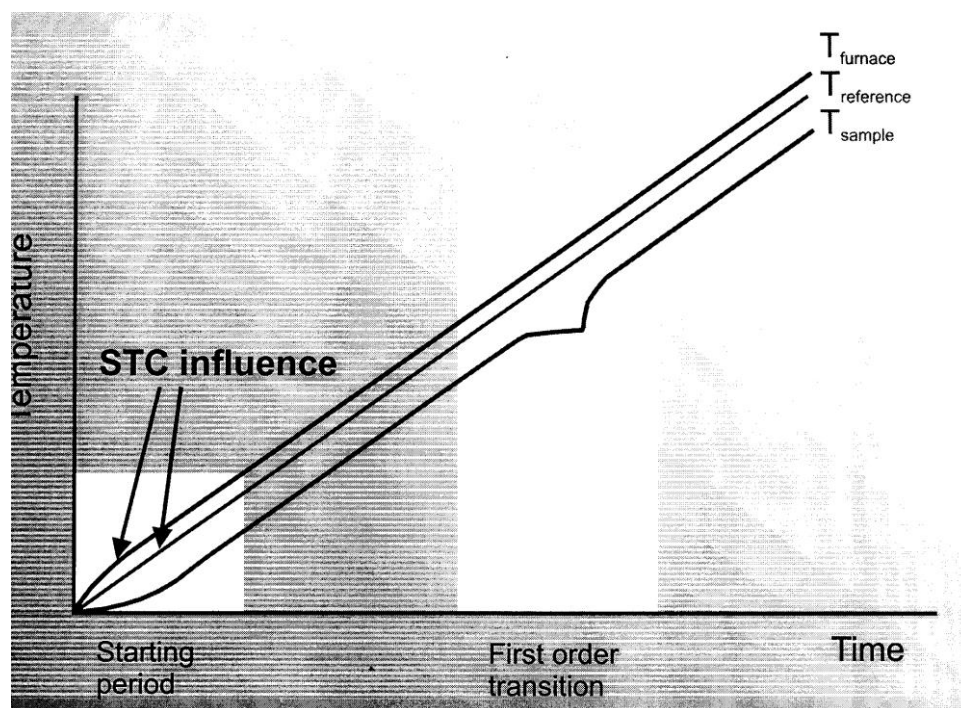


Рисунок 2.3 - График построения сигнала DSC.

Кинетические характеристики процессов (энергия активации, энтропия и энтальпия) были подсчитаны с помощью метода Киссинджера [8, 9]

$$\frac{d\left[\ln\left(\beta/T_{\text{макс}}^2\right)\right]}{d\left(1/T_{\text{макс}}\right)} = -\frac{E}{R} \quad (2.1),$$

где β - скорость нагревания, R – универсальная газовая постоянная, E – энергия активации.

2.2.4 Рентгенофазовый анализ

Идентификация фаз (рентгенофазовый анализ) в быстрозакаленных сплавах в аморфном состоянии и после кристаллизации, а также до и после

насыщения водородом была проведена на рентгеновском дифрактометре XRD-6000 Shimadzu в медном излучении с графитовым монохроматором.

2.2.5 Атомно-силовая микроскопия (АСМ)

Поверхность сплава $Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$ была просканирована в исходном (аморфном) состоянии и после кристаллизации, а также непосредственно после наводороживания с помощью сканирующего зондового микроскопа Ntegra Prima, методом контактной топографии. Скорость движения кантилевера варьировалась в зависимости от рельефа поверхности. Исследование поверхности ленты было проведено на гладкой стороне (противоположной контактной).

2.2.6 Электронно микроскопические исследования

Электронные фотографии получены на сканирующем электронном микроскопе Tescan MIRA 3 с термоэмиссионным катодом Шоттки при ускоряющем напряжении 20 кВ.

2.2.7 Металлографические исследования

Металлографические исследования глубины цементованного и азотированного слоя проводили на поперечных микрошлифах с помощью оптического микроскопа Olympus GX51, оснащенного фотокамерой и программой анализа изображений SIAMS. Травитель для выявления азотированного и цементованного слоя - 4% раствор азотной кислоты в этиловом спирте.

2.2.8 Химический анализ сталей

Химический состав и концентрацию углерода в приповерхностном слое сталей определяли с помощью оптического эмиссионного анализатора PMI Master UVR Pro.

Глава 3 Аморфные быстрозакаленные сплавы.

3.1 Влияние водорода на калориметрические эффекты в сплаве $Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$

На рисунке 3.1 представлено изменение DSC - сигнала (рисунок 3.1 кривая 1) и второй производной DSC - сигнала (DDDSC) (рисунок 3.1 кривая 2) быстрозакаленного сплава $Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$ при нагреве. На DSC кривой фиксируется один экзотермический пик, отвечающий за кристаллизацию сплава. По второй производной сигнала DDDSC очевидно, что процесс расстеклования одноступенчатый (P_0), что характерно для процессов кристаллизации аморфных сплавов типа "металл-металл" [2]. Максимум скорости экзотермического процесса достигает при $452^{\circ}C$, площадь экзотермического пика $\approx 16,8$ Дж/г, энтальпия (ΔH) = 900 Дж/моль и энтропия (ΔS) процесса = 1,3 Дж/моль*К для сплава $Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$.

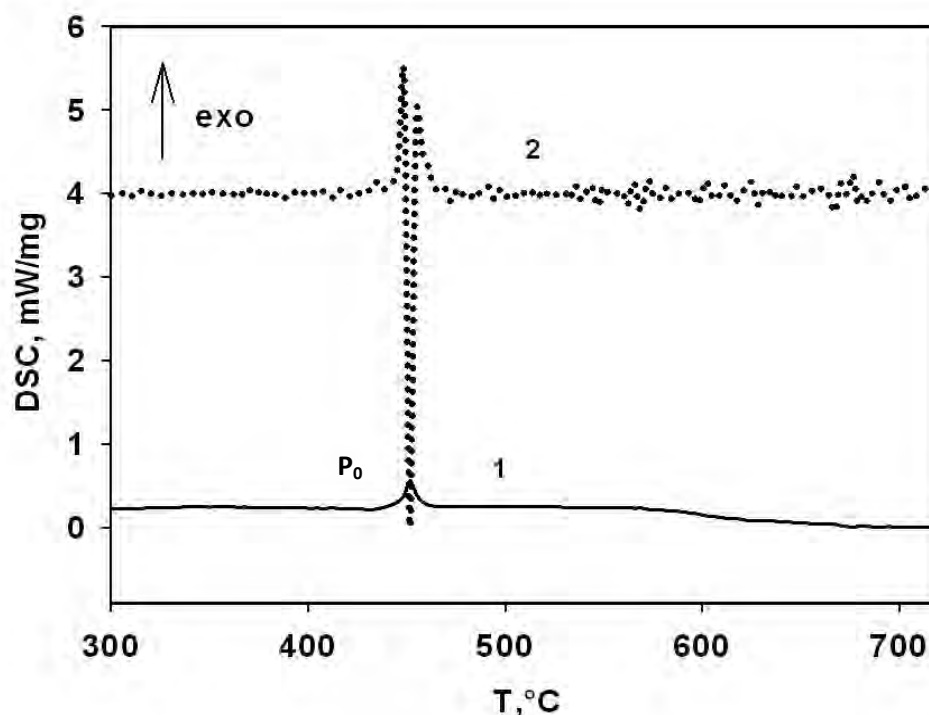


Рисунок 3.1 - Зависимость DSC-сигнала (1) и DDDSC (2) от температуры нагрева сплава $Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$.

При введении в сплав $Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$ водорода электролитическим способом (рисунок 3.2, кривая 2), на DSC кривой нагрева фиксируется уже два экзотермических пика вместо одного (P_0): первый пик (P_1) совпадает по температуре с первоначальным (P_0 - без водорода), а второй пик (P_2) расположен выше по температуре.

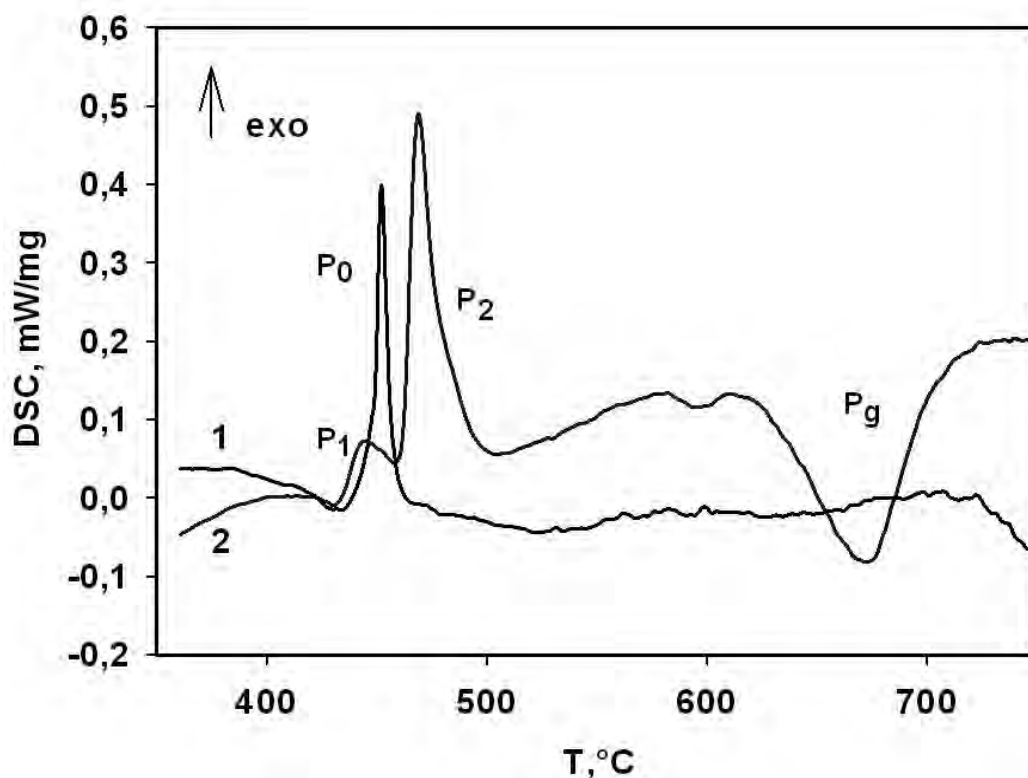


Рисунок 3.2 - Зависимости DSC-сигналов от температуры нагрева для сплава $Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$: 1 – до наводороживания, 2 – после наводороживания ($i_c = 15 \text{ mA/cm}^2$, $t - 20 \text{ мин}$).

P_0, P_1, P_2 - экзопики, P_g - эндопик

Аппроксимацией экзотермических пиков, отвечающих за кристаллизацию сплава, показан трехступенчатый процесс расстеклования с тремя близкорасположенными по температуре пиками P_1, P_2 и P_2' (рисунок 3.3). Причем именно второй пик раздваивается на два подпика P_2 и P_2' . Следовательно, кристаллизация сплава имеет трехступенчатый последовательный процесс.

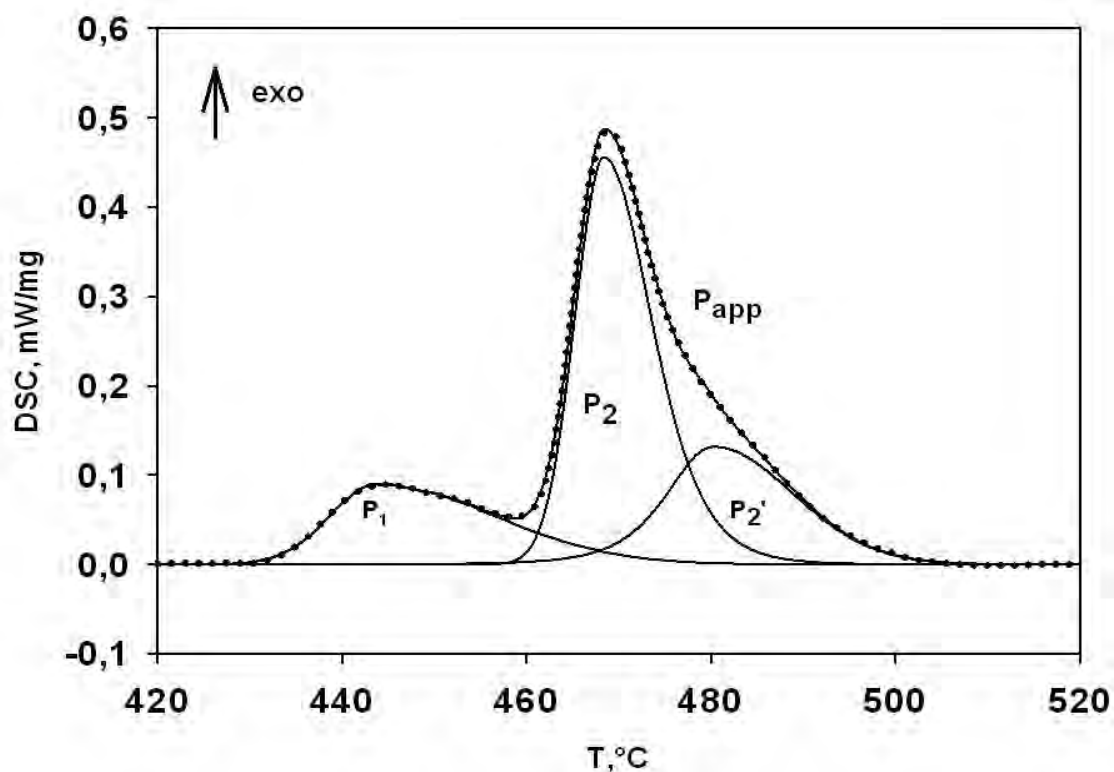


Рисунок 3.3 - Результат аппроксимации экзотермических пиков DSC-сигнала тремя подпиками P_1 , P_2 , P_2' для сплава $Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$ с водородом ($i_c = 15 \text{ mA/cm}^2$, длительность насыщения 20 мин). Экспериментальные данные представлены в виде точек.

Как было отмечено в работе [42] для сплавов с водородом, количество выделившейся, теплоты можно подсчитать по площади каждого подпика при расстекловании. Следовательно, теплота, подсчитанная по площадям, для P_1 , P_2 , P_2' составляет: 5,2 Дж/г; 14,8 Дж/г; 10,1 Дж/г для каждого соответственно, а в сумме составляет ≈ 31 Дж/г, что значительно больше выделившейся теплоты расстеклования сплава без водорода.

При дальнейшем нагреве сплава с водородом выше температуры расстеклования, регистрируется эндотермический пик P_g (рисунок 3.4) в температурном интервале от 570 до 680 °С.

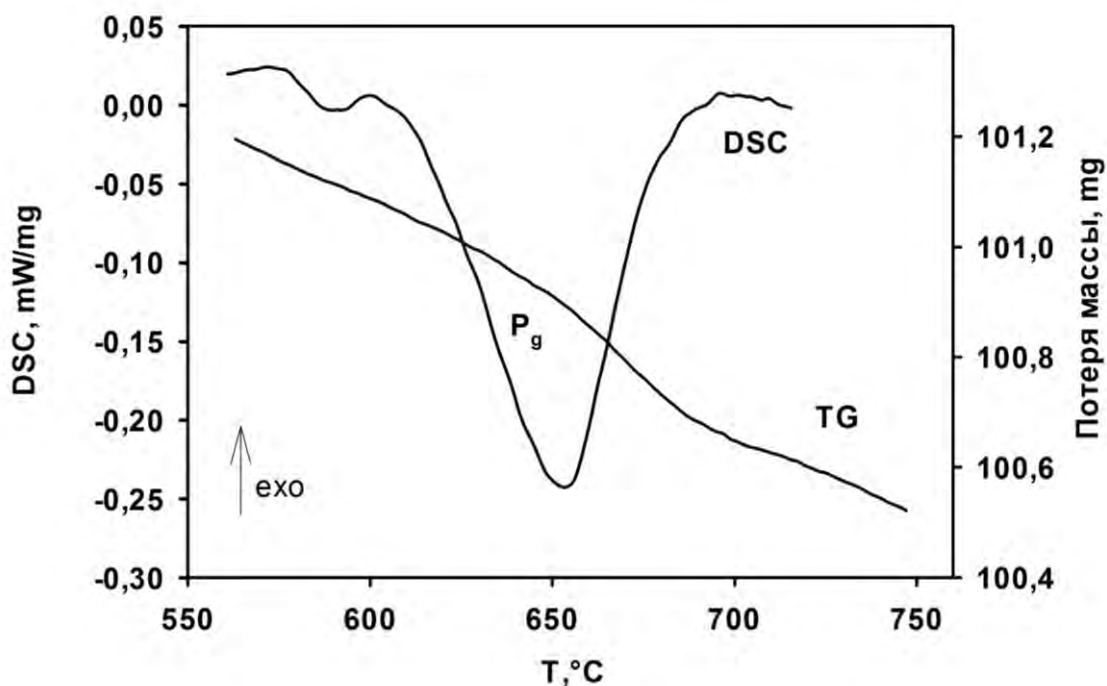


Рисунок 3.4 - Зависимости DSC- сигнала и TG- сигнала от температуры нагрева сплава $Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$ после введения водорода ($i_c = 15 \text{ mA/cm}^2$, длительность насыщения 20 мин)
 P_g - эндотермический пик

При протекании эндотермического процесса зафиксировано снижение веса образца, которое, по-видимому, связано с деструкцией гидридоподобных фаз (которые образовались при наводороживании) и последующим выходом водорода из образца. Поглощение тепла в данном интервале температур составляет около 70 Дж/г.

3.2 Природа эндотермического пика

В соответствии с работами [31, 42-44] насыщение водородом не только усложняет и повышает температуру процессов кристаллизации, но и приводит к расслоению аморфной матрицы на несколько конфигураций, температуры расстеклования которых различны. Такие конфигурации, по всей видимости, представляют собой гидриды на основе титана, находящиеся в аморфном состоянии. Следовательно, при нагреве таких сплавов сначала происходит многоступенчатая кристаллизация, а при дальнейшем нагреве разложение гидридных фаз, которое описывается эндотермическим пиком P_g на

экспериментальной DSC-кривой при нагреве. Данное утверждение было подтверждено авторами работ [45, 46] при исследовании гидридов титана. В частности, зафиксированы температуры деструкции гидроксида титана (от 550 до 650°C), что довольно близко к интервалу эндотермического процесса в сплаве $Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$ с водородом. Данное сравнение температур разложения может иметь только качественный характер [47, 48], так как разложение гидридных фаз в быстрозакаленных сплавах происходит в матрице, а чистого гидроксида титана в атмосфере печи.

На рисунке 3.5 показана структура эндотермического пика сплава $Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$ после наводороживания. Декомпозиция, образовавшихся гидридоподобных фаз, имеет сложный характер. Пики P_1 , P_2 , P_3 расположены последовательно при различных температурах, что говорит о декомпозиции близких по температуре разложения гидридоподобных фаз с одновременным выходом водорода из образца, что зафиксировано на TG кривой (рисунок 3.4).

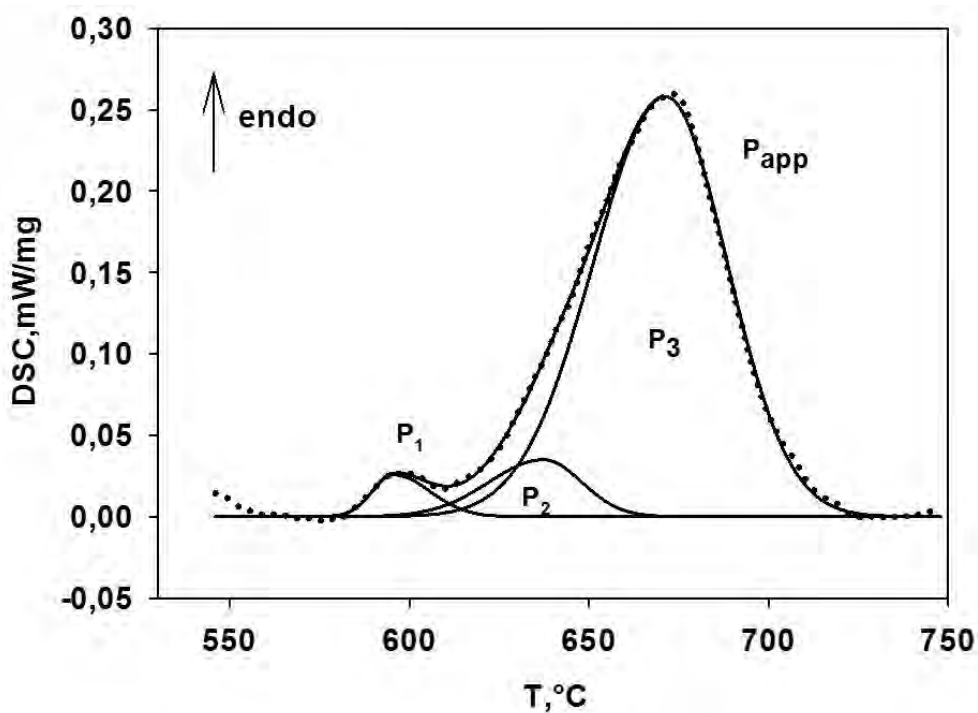


Рисунок 3.5 - Результат аппроксимации эндотермического пика DSC-сигнала тремя подпиками P_1 , P_2 , P_3 для сплава $Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$ с водородом ($i_c = 15 \text{ mA/cm}^2$, длительность насыщения 20 мин). Экспериментальные данные представлены в виде точек.

3.3 Результаты рентгеноструктурного анализа (РСА) быстрозакаленных сплавов $Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$ до и после наводороживания.

Методом РСА были исследованы аморфные быстрозакаленные сплавы $Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$ (до введения водорода и после) с двух сторон ленты. Результаты показали, что контактирующая сторона (поверхность, контактирующая непосредственно с диском-холодильником) остается аморфная, даже после насыщения водородом.

При сравнении дифрактограмм сплава $Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$ (рисунок 3.6) без водорода и после насыщения водородом, после нагрева до $520^{\circ}C$ (выше температур кристаллизации), на ней видны дополнительные пики, подтверждающие наличие в сплаве гидрида титана [49]. С помощью справочных данных [50], были определены отражающие плоскости, соответствующие гидриду титана, ромбический мартенсит B19 и частично сохранившаяся аустенитная фаза B2. Состояние образцов без водорода соответствует мартенситному превращению $B2 \rightarrow B19$, описанному в работе [51].

Следует отметить, что методами DSC после нагрева до $520^{\circ}C$ (выше температур кристаллизации) и последующем охлаждении сплава с водородом мартенситного превращения в нем не было обнаружено. Однако, дифрактограмма указывает на присутствие некоторого количества мартенсита. Этому можно предложить следующее объяснение: мартенсит, находящийся на поверхности материала, имеет размер достаточный для его регистрации. Тогда, как в объеме сплава мартенситное превращение не регистрируется методом дифференциальной сканирующей калориметрией.

После насыщения сплава водородом на рентгенограммах регистрируется присутствие гидрида титана, что свидетельствует в пользу теории образования аморфных гидридов в результате наводороживания.

На рисунке 3.7 приведены дифрактограммы сплава, после нагрева до $750^{\circ}C$ до насыщения водородом и после. По аналогии с литературными

данными [52], пики на рентгенограммах можно идентифицировать следующим образом, как представлено на рисунке 3.7. По данным рентгеноструктурного анализа, при комнатной температуре в обоих сплавах фиксируется преимущественно моноклинный мартенсит В19'. Аустенитная фаза В2 после такой обработки не регистрируется.

В содержащем водород сплаве после такого нагрева, гидридов уже не наблюдается, так как при нагреве до 750°C происходит декомпозиция гидридов и выход водорода из образца.

Таким образом, рентгеноструктурный анализ подтвердил существование гидридов после насыщения водородом сплава и мартенситной фазы после нагрева свыше 750°C и охлаждения сплава до комнатной температуры.

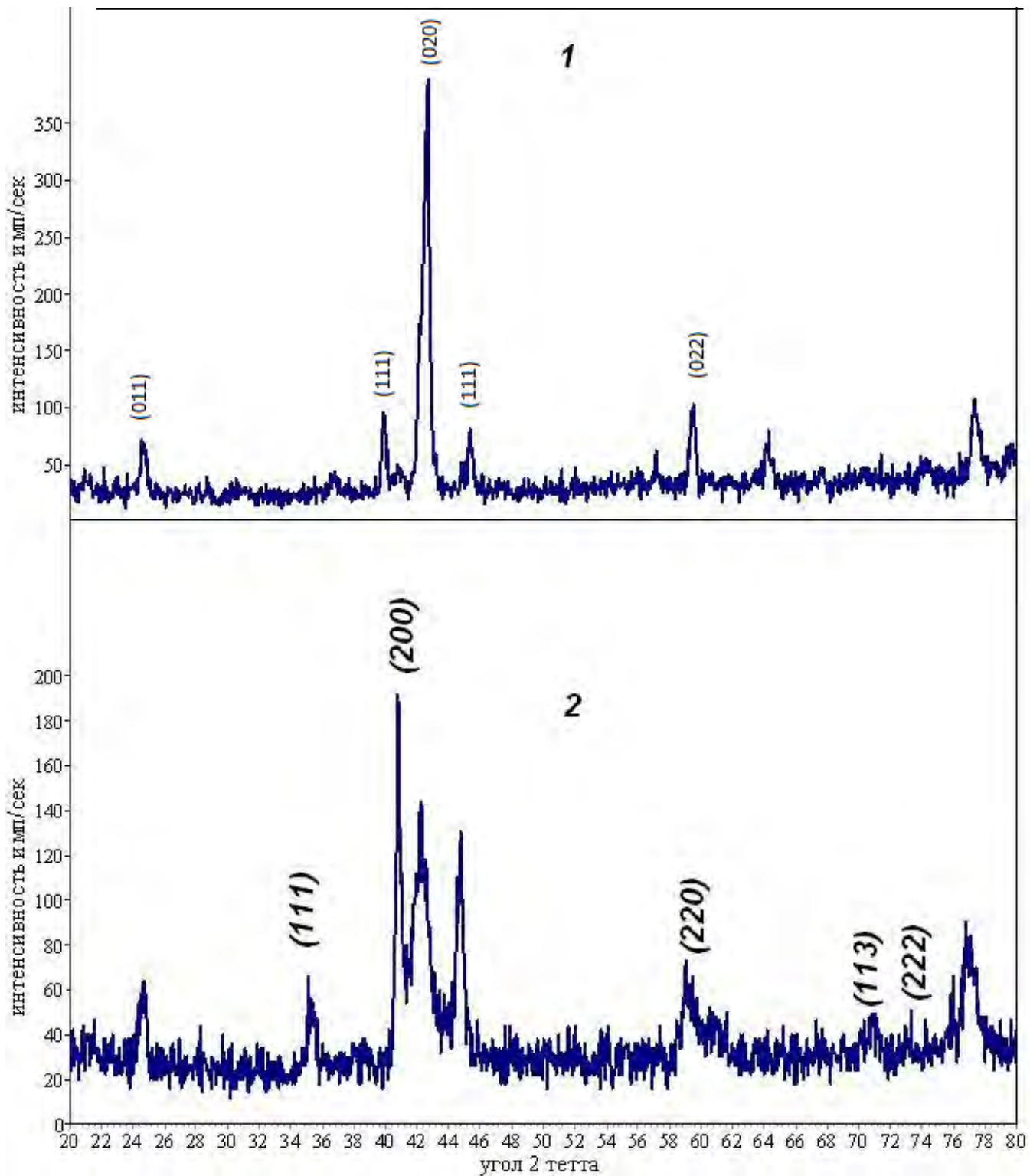


Рисунок 3.6 - Дифрактограммы сплавов $Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$, после нагрева до $520\text{ }^{\circ}C$. (1) – до насыщения водородом (отражающие плоскости указаны для В19), (2) – после насыщения водородом (режим насыщения водородом: $i = 15\text{ мА/см}^2$, время насыщения водородом – 20мин), отражающие плоскости указаны для гидрида титана

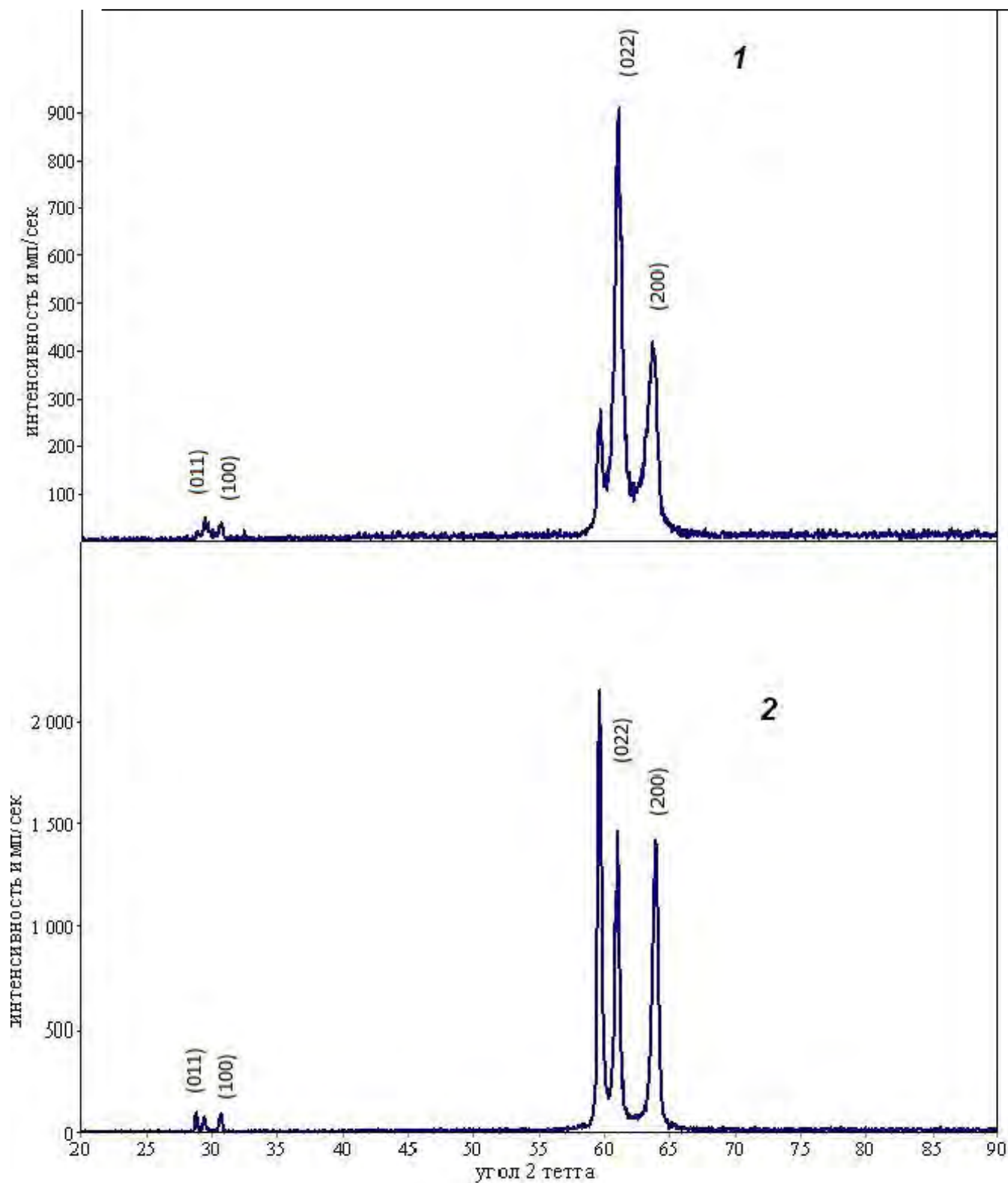


Рисунок 3.7 - Дифрактограммы сплавов $Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$, после нагрева до 750 °С (1) – до введения водорода, (2) – после введения водорода (режим насыщения водородом: $i = 15$ мА/см², время насыщения водородом – 20мин). Отражающие плоскости указаны для фазы B19'.

3.4 Мартенситное превращение в сплавах системы TiNiCu после кристаллизации

При нагреве закристаллизовавшегося сплава $Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$ выше температур $750^{\circ}C$ и последующем охлаждении в нем наблюдается мартенситное превращение, что подтверждено рентгеноструктурным анализом образцов. На рисунке 3.8 показаны DSC-кривые охлаждения закристаллизовавшегося сплава без водорода и после введения в него водорода.

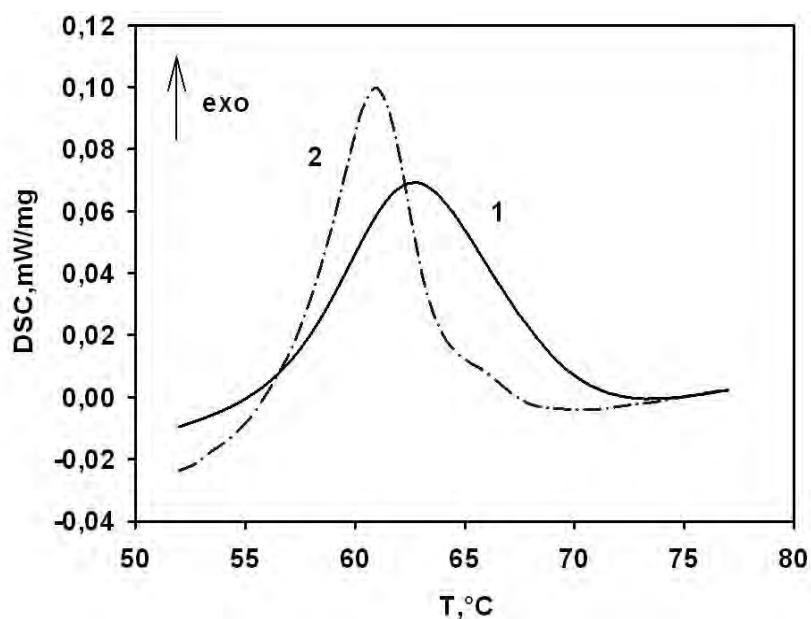


Рисунок 3.8 – Зависимости DSC-сигналов от температуры охлаждения сплава $Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$ после расстеклования (1) – без водорода, (2) – с водородом

При введении водорода одностадийное мартенситное превращение заменяется двухстадийным (рисунок 3.9), а также несколько понижается температура пика максимальной скорости мартенситного превращения с 63 до $60^{\circ}C$. Кроме того, температуры начала и окончания мартенситного превращения также понижаются.

При подробном анализе DSC данных мартенситного превращения после насыщения водородом мартенситное превращение можно аппроксимировать двумя подпиками (рисунок 3.9). Эти стадии можно связать с образованием двух типов мартенсита: одной высокотемпературной мартенситной фазы и другой низкотемпературной (B19 и B19').

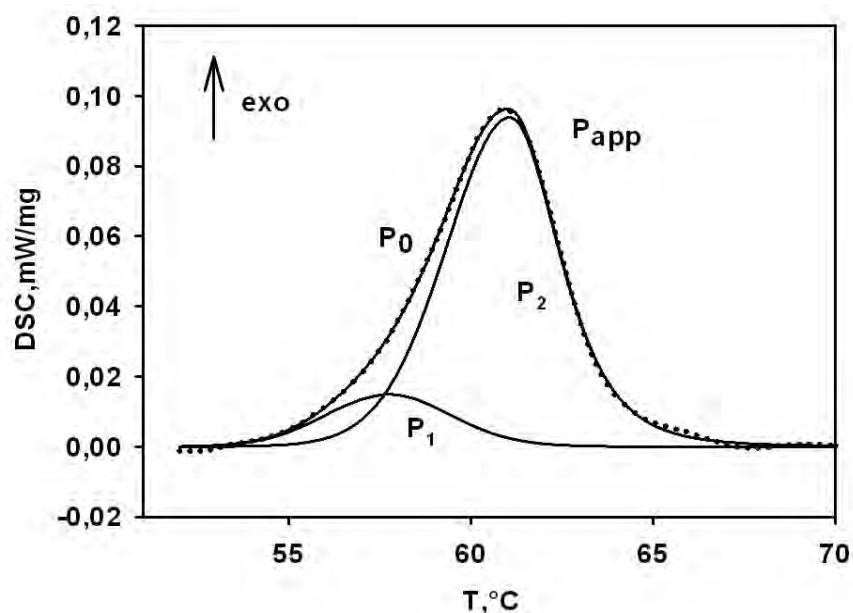


Рисунок 3.9 - Результат аппроксимации мартенситного пика DSC-сигнала двумя подпиками P_1 и P_2 при охлаждении сплава $Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$ после введения водорода ($i_c = 15$ mA/cm^2 , время наводороживания 20 мин). Экспериментальные данные представлены точками.

Если нагреть исследуемый сплав с водородом до $520\text{ }^{\circ}C$, что несколько выше регистрации процесса расстеклования, но ниже регистрации эндотермического процесса, и затем охладить до комнатной температуры, то при повторном нагреве и охлаждении мартенситное превращение в нем не наблюдается. Причиной этого, предположительно, является ультрамелкое зерно, которое получается в результате кристаллизации. Малый размер зерна подавляет последующее мартенситное превращение. В работах [53, 54] был определен критический размер «запирающий» мартенситное превращение. Он оказался равен 10-14 нм.

Поэтому можно предполагать, что размер, получающихся после кристаллизации сплавов с водородом, кристаллов имеет меньший размер, чем критический. В результате чего мартенситное превращение в таком сплаве полностью подавляется. В сплаве без водорода, нагретого до $520\text{ }^{\circ}C$ мартенситное превращение начинается позже, чем в сплаве нагретом до $750\text{ }^{\circ}C$.

Это можно объяснить увеличением зерна при более высоких температурах нагрева.

3.5 Определение энергии активации в быстрозакаленном аморфном сплаве $Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$

На рисунке 3.10 показаны DSC-кривые нагрева быстрозакаленного аморфного сплава $Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$ до введения водородом, полученные методом термоциклирования при разных скоростях нагрева. При изменении скоростей нагрева зафиксирован ряд особенностей, а именно видоизменение процессов (пиков) расстеклования быстрозакаленных аморфных сплавов без водорода. При маленькой скорости нагрева (рисунок 3.10, кривая 1) регистрируется самый небольшой экзотермический эффект с максимум при температуре ≈ 450 °C. С увеличением скорости нагрева возрастает тепловой эффект (рисунок 3.10, кривые 2, 3, 4), и повышается максимум экзотермического пика. Энергия активации при термоциклировании данного сплава составляет $478,5 \pm 23$ Кдж/моль.

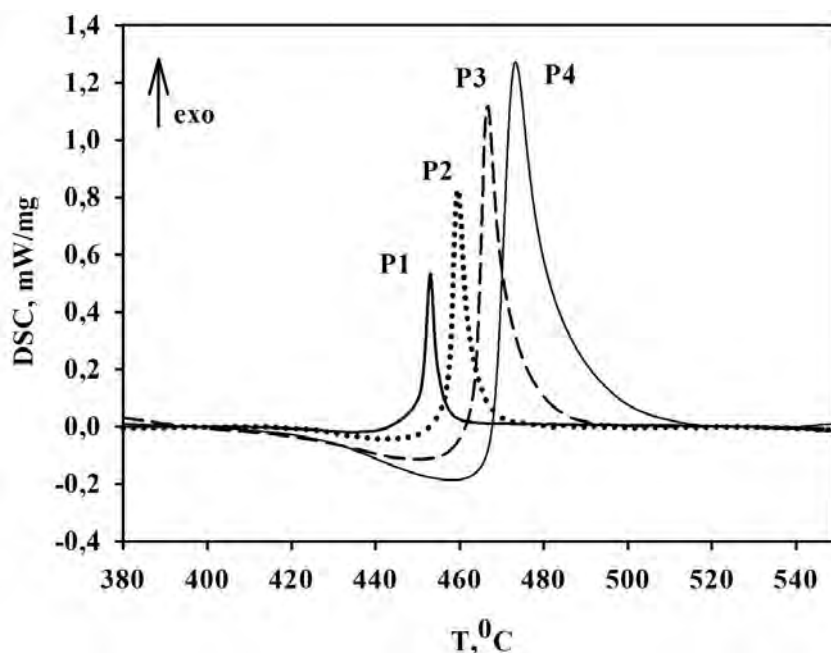


Рисунок 3.10 - Зависимости DSC-сигналов от температуры нагрева с разной скоростью для сплава $Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$ без водорода: P1- 5 °C/мин , P2 - 10 °C/мин , P3 - 20 °C/мин , P4 - 40 °C/мин .

3.6 Результаты атомно-силовой микроскопии поверхности сплава $Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$ в исходном состоянии, после расстеклования и после введения водорода.

Атомно-силовой микроскопией показано, что поверхность исходного аморфного быстрозакаленного сплава характеризуется наличием двух участков с различным рельефом. Большую часть рентгено-аморфной ленты занимают лакуны, образовавшиеся, по всей видимости, при схлопывании пузырей газов в процессе быстрой закалки. Размер таких лакун варьируется в диаметре 1-2 мкм (рисунок 3.11) [55, 56].

Второй участок занимает очень малую площадь поверхности ленты, который заполнен тонкими вытянутыми игольчатыми образованиями (высотой до 20 нм), расположенными строго перпендикулярно к поверхности сплава (рисунок 3.12).

При сканировании поверхности ленты после расстеклования почти вся поверхность ленты была занята многочисленными вытянутыми и ориентированными в перпендикулярном направлении кристаллами (высотой до 200 нм) (рисунок 3.13), схожими на игольчатые образования, обнаруженные на поверхности сплава в исходном состоянии [55, 56]. Появление таких кристаллов обусловлено, по всей видимости, охлаждением В2 фазы до температур мартенситного превращения при котором произошел произвольный рост мартенситной фазы в виде многочисленных кристаллов (рисунок 3.12). Кроме того, на поверхности кристаллической ленты были зафиксированы участки малой площади, заполненные единичными кристаллами большей толщины, чем первые (рисунок 3.14). Образование при кристаллизации нескольких типов кристаллов различной морфологии, по всей видимости, обусловлено появлением двух мартенситных фаз В19 и В19'.

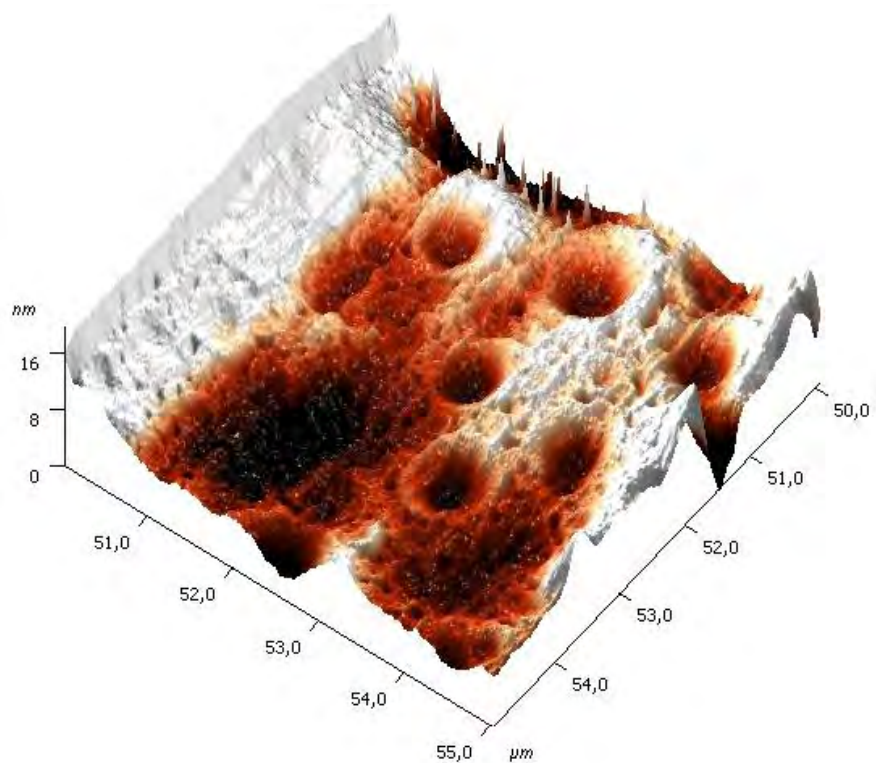


Рисунок 3.11 – АСМ-изображение поверхности сплава в исходном состоянии с лакунами. 3D представление.

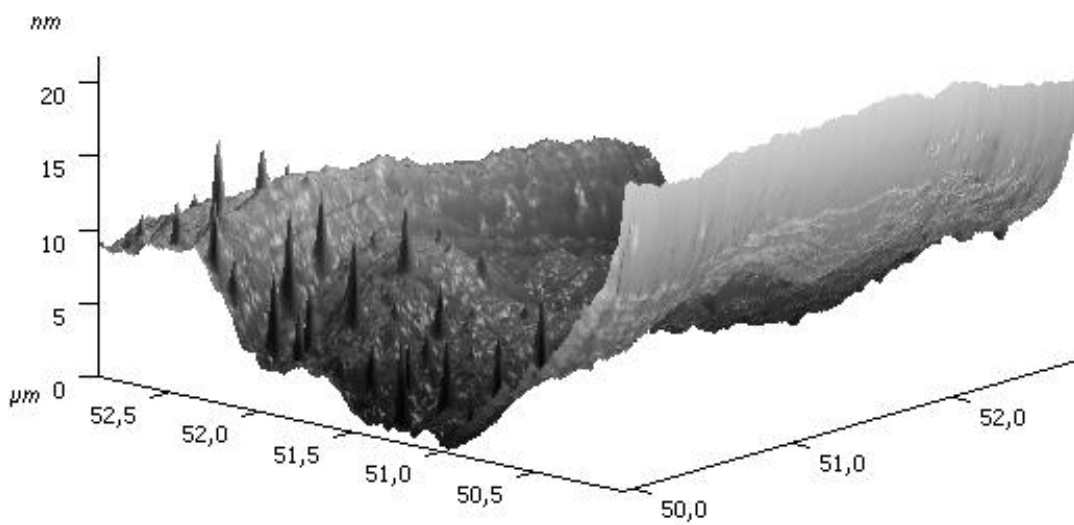


Рисунок 3.12 – АСМ-изображение поверхности сплава в исходном состоянии с игольчатыми образованиями, ориентированными по нормали.

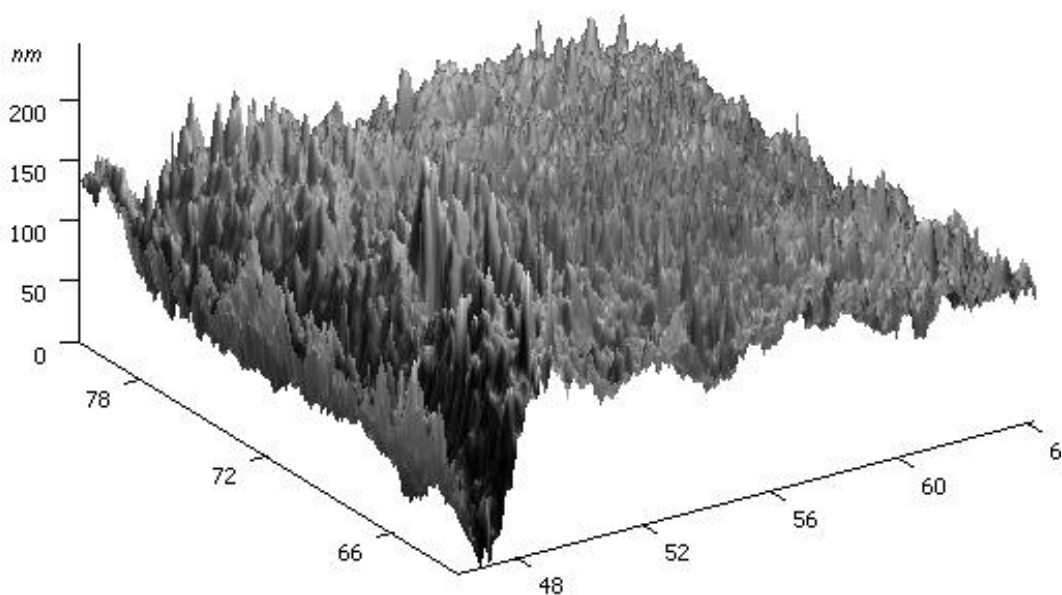


Рисунок 3.13 – АСМ-изображение поверхности сплава после кристаллизационного отжига с тонкоигольчатыми кристаллами. 3D представление.

Таким образом, обнаруженные игольчатые образования на поверхности ленты в исходном состоянии, согласно гипотезе [2], могут являться «замороженными» центрами кристаллизации.

Ориентация кристаллов на поверхности ленты в аморфном и кристаллическом состоянии направлена по нормали к поверхности сплава. Это можно объяснить наличием определенной кристаллогеометрической текстуры в направлении роста мартенситных фаз, ориентация которых кристаллографически согласована с ориентацией исходной структуры В2 фазы. [57].

На рисунке 3.15 представлена поверхность сплава сразу после насыщения водородом. При анализе данного рисунка, можно сделать вывод, что введение в сплав водорода приводит к уменьшению на один – два порядка размеров кристаллов (высотой до 1-2 нм) и росту нормальных к поверхности кристаллов определенного типа.

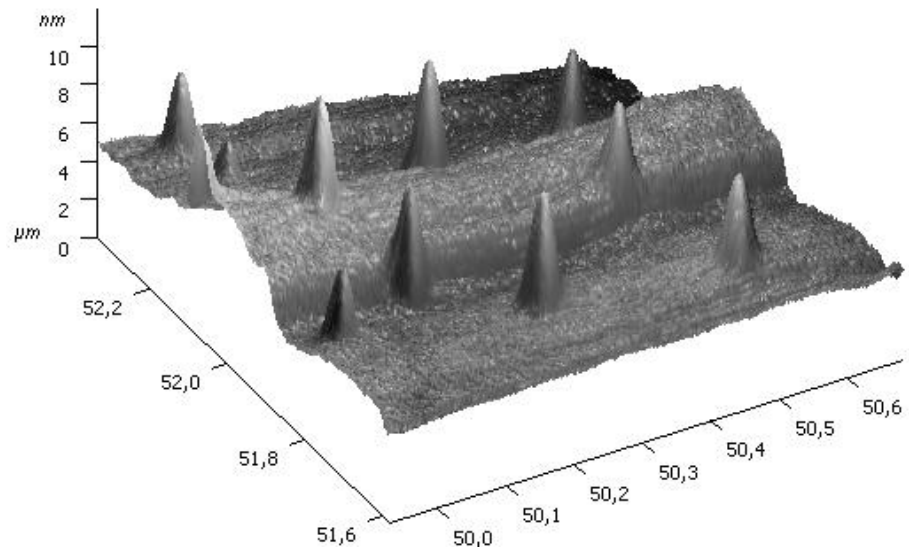


Рисунок 3.14 - АСМ-изображение поверхности сплава после кристаллизации. 3D представление

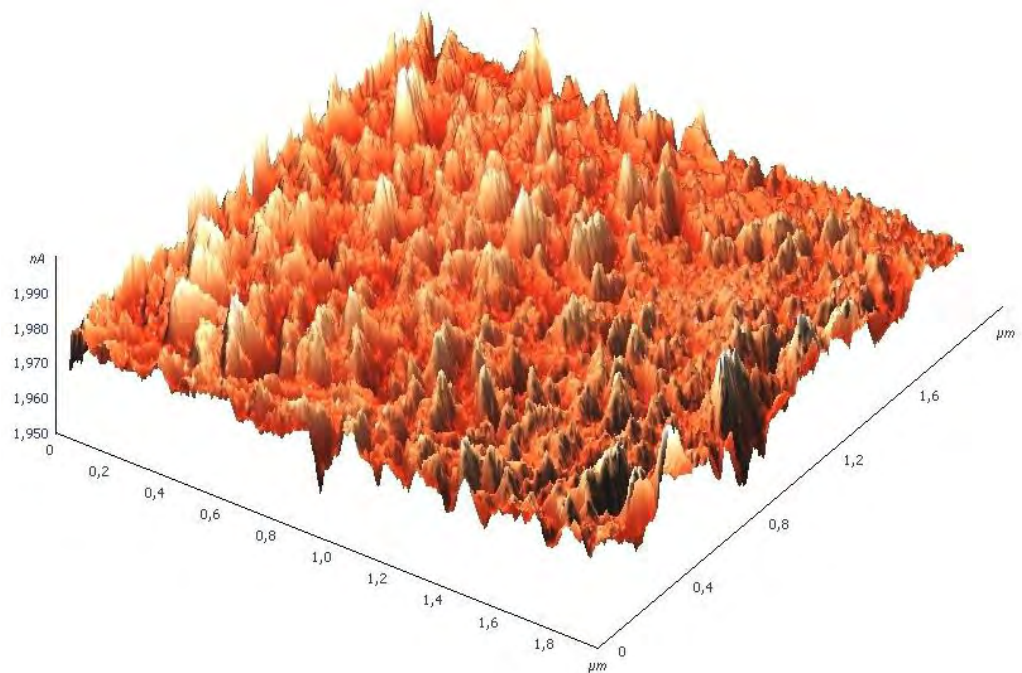


Рисунок 3.15 - АСМ-изображение поверхности сплава сразу после введения водорода.

Эти данные косвенно подтверждают предположение о том, что введение в аморфный сплав водорода приводит к измельчению зерна В2 фазы.

3.7 Калориметрические эффекты в быстрозакаленных сплавах системы TiNiCu, легированных гафнием (до насыщения водородом и после).

Как отмечалось ранее, в быстрозакаленных аморфных сплавах системы TiNiCu наблюдается одностадийный процесс расстеклования (рисунок 3.1).

На рисунке 3.16 показана DSC - кривая нагрева аморфного сплава $Ti_{40,2}Ni_{24,8}Cu_{25}Hf_{10}$, легированного сильным гидридообразующим элементом гафнием. Введение в композицию гафния приводит к значительному изменению экзотермического процесса в районе температур кристаллизации, а именно: регистрируется не один, а несколько экзотермических пиков. Количество тепла, выделившееся при протекании данного процесса, составляет 55 Дж/г, что заметно больше, чем для сплава $Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$ 16,83 Дж/г.

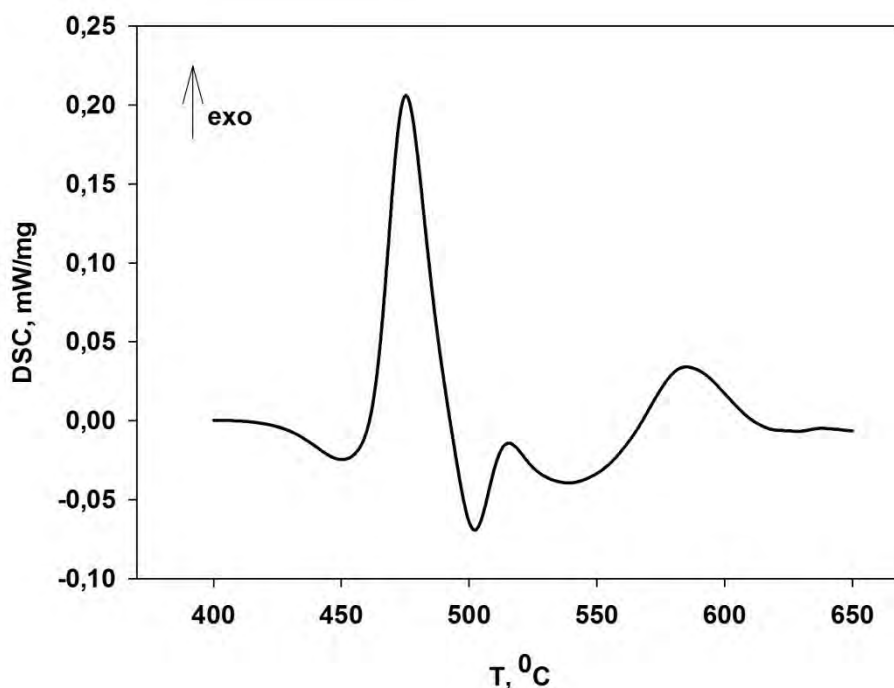
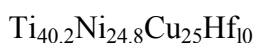


Рисунок 3.16 – Зависимость DSC-сигнала от температуры при нагреве сплава



На рисунке 3.17 представлена структура экзотермических пиков сплава $Ti_{40,2}Ni_{24,8}Cu_{25}Hf_{10}$, где четко можно выделить четыре отдельных подпика, причем первый подпик (P_1) представляет собой два перекрывающихся друг друга

процесса, максимумы которых расположены при температурах 474°С (для подпика P₁) и 497 °С (для подпика P₂). Подпик P₃ имеет максимум скорости протекания процесса при температуре 512 °С, а подпик P₄ - при 587°С. Сложный четырехстадийный экзотермический процесс расстеклования сплава Ti_{40,2}Ni_{24,8}Cu₂₅Hf₁₀, по всей видимости, свидетельствует о расслоении при сверхбыстрой закалке сплава исходной аморфной матрицы на области с близким химическим и топологическим порядком [48].

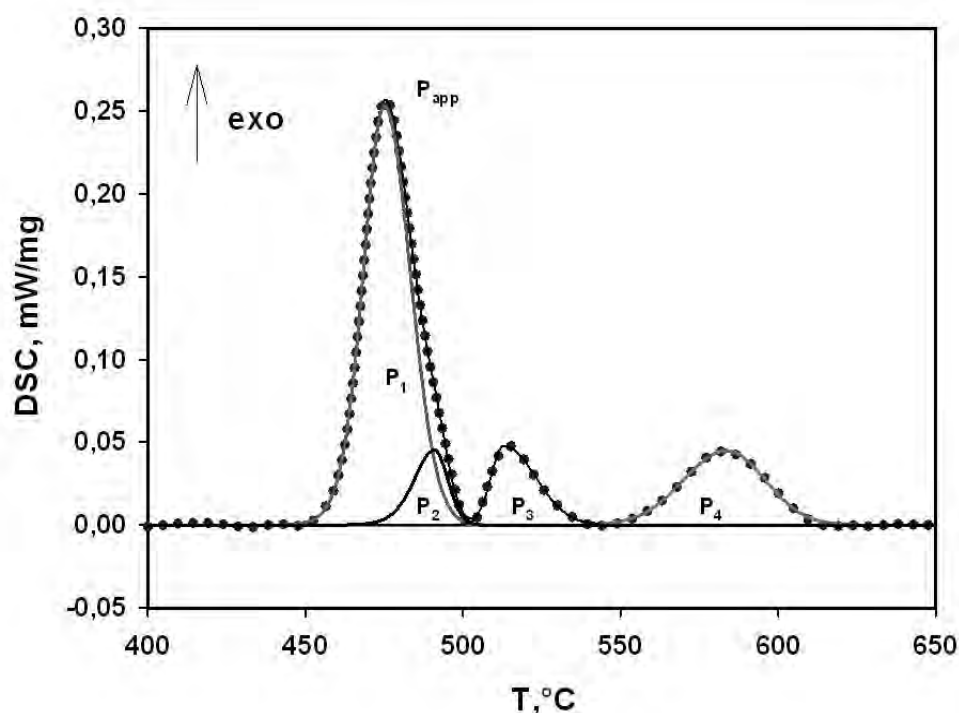


Рисунок 3.17 – Результат аппроксимации (P_{app}) DSC-сигнала четырьмя подпиками P₁, P₂, P₃, P₄ нагрева сплава Ti_{40,2}Ni_{24,8}Cu₂₅Hf₁₀. Экспериментальные данные представлены точками.

При введении водорода в сплав Ti_{40,2}Ni_{24,8}Cu₂₅Hf₁₀ обнаружены аналогичные закономерности изменения DSC-сигнала при нагреве, как и в сплаве Ti₅₀Ni₂₅Cu₂₅. Во-первых, температурный интервал процесса расстеклования немного сдвигается в область более высоких температур, а во-вторых, сам процесс расстеклования усложняется - появляется больше экзотермических пиков, чем в сплаве без водорода (рисунок 3.18). Кроме того, также был зафиксирован высокотемпературный эндотермический процесс, отвечающий за разложение гидридных фаз. Однако, структура

эндотермического процесса носит более сложный мультиплетный характер, протекающий в более широком интервале температур, чем эндотермический процесс в сплавах без гафния. Такой сложный DSC-сигнал, по всей видимости, обусловлен влиянием легирующего элемента – гафния, усложняющего все калориметрические эффекты в данном сплаве. Насыщение водородом сплавов, содержащих гафний, приводит к образованию более сложных гидридов с различным стехиометрическим соотношением в них титана и гафния [45, 46]. Поэтому расстеклование такого сплава происходит в несколько стадий, а при эндотермическом процессе происходит разложение нескольких гидридных фаз.

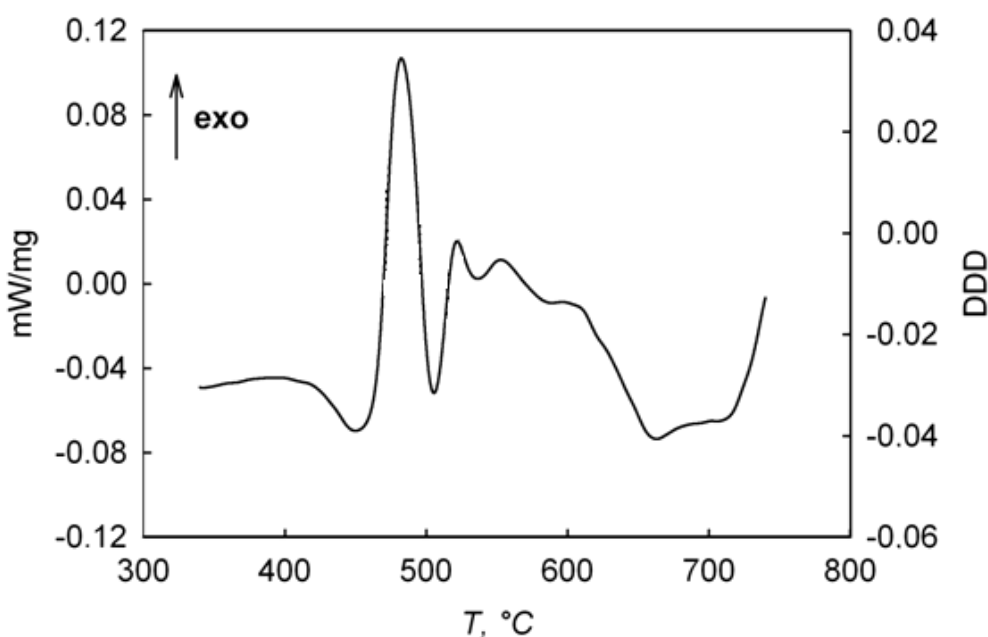


Рисунок 3.18 – Зависимость DSC-сигнала от температуры нагрева сплава $Ti_{40.2}Ni_{24.8}Cu_{25}Hf_{10}$ после введения водорода ($i_c = 15 \text{ mA/cm}^2$, $t = 15 \text{ мин}$)

3.7.1 Влияние длительности насыщения водородом на калориметрические эффекты

На рисунке 3.19 представлены экспериментальные DSC-сигналы при нагреве сплава $Ti_{40.7}Ni_{41.8}Hf_{9.5}Cu_{8.0}$ при различном времени насыщения водородом (при различном количестве вводимого в сплав водорода). При малой продолжительности насыщения сплава водородом (рисунок 3.19, кривая 1) наблюдается незначительное расширение основного экзотермического пика и

увеличение количества выделяемого тепла Q (17,0 – 18,0 Дж/г). Как отмечалось ранее, для содержащих водород сплавов подсчитать энтропию и энтальпию не возможно, но можно определить общее количество теплоты, выделившееся в результате этого процесса [58].

Рассматривая кривую 1 (рисунок 3.19) с одним экзотермическим пиком, следует, что экзотермический процесс на кривой 1 является результатом наложения двух индивидуальных процессов, реализуемых в различных температурных интервалах, представленных на рисунке 3.20. Первый из них имеет максимальную скорость при температуре 489 °С. Второй подпик находится при температуре - 498 °С и характеризует процесс, идущий во всем температурном интервале расстеклования (рисунок 3.20).

С увеличением времени наводороживания фиксируются уже несколько экзопиков (рисунок 3.19, кривая 2). Экзотермический процесс при нагреве такого сплава начинается существенно раньше, и заканчивается при температурах намного выше, чем это имеет место в расстекловании сплава без водорода.

Экзотермический участок кривой 2 (рисунок 3.21) можно аппроксимировать четырьмя дифференцированными подпиками, отражающими процесс кристаллизации в некоторых локализованных топологически и композиционно объемах неоднородного аморфного состояния, возникающего как следствие введения в сплав водорода.

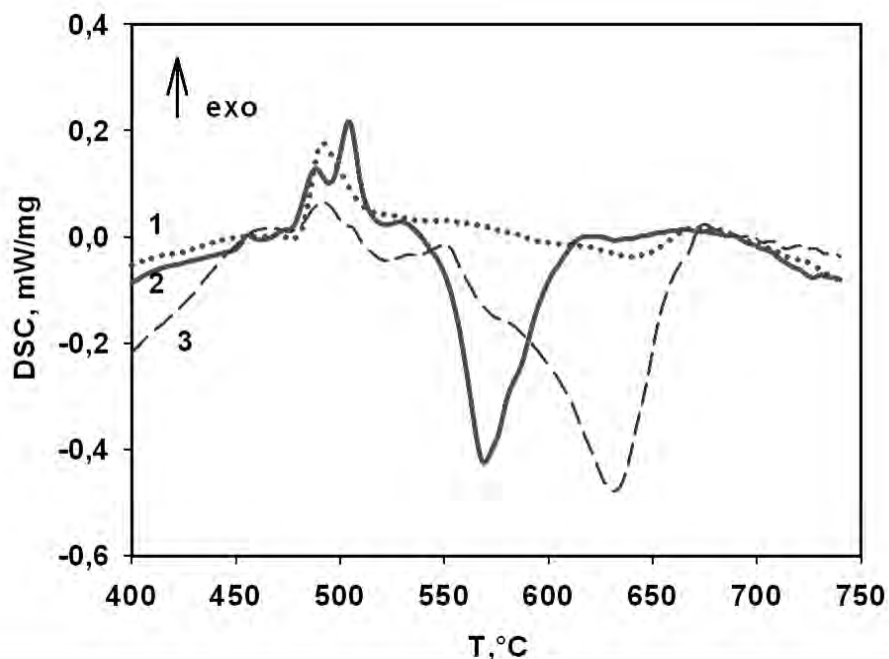


Рисунок 3.19 – Зависимости DSC-сигналов от температуры нагрева сплава $Ti_{40.7}Ni_{41.8}Hf_{9.5}Cu_{8.0}$ после насыщения водородом в течение: 1 - 15 мин, 2 - 20 мин, 3 – 40 мин ($i_c = 150 \text{ A/m}^2$).

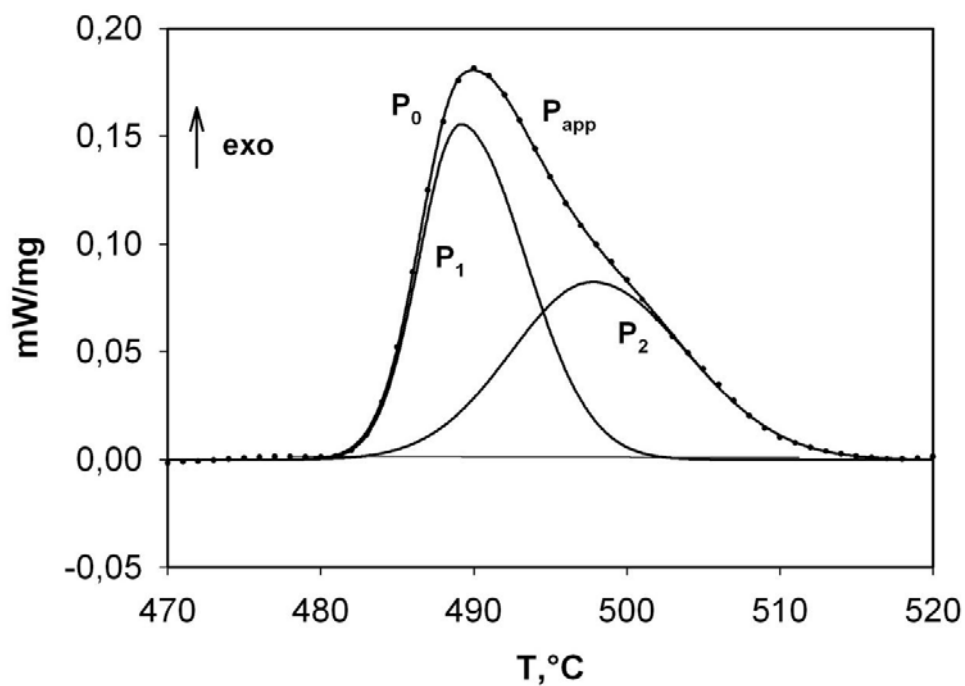


Рисунок 3.20 – Результат аппроксимации DSC-сигнала (P_{app}) двумя подпиками P_1 , P_2 при нагреве сплава $Ti_{40.7}Ni_{41.8}Hf_{9.5}Cu_{8.0}$ после введения водорода в течение $t = 15$ мин.

Экспериментальные данные представлены точками.

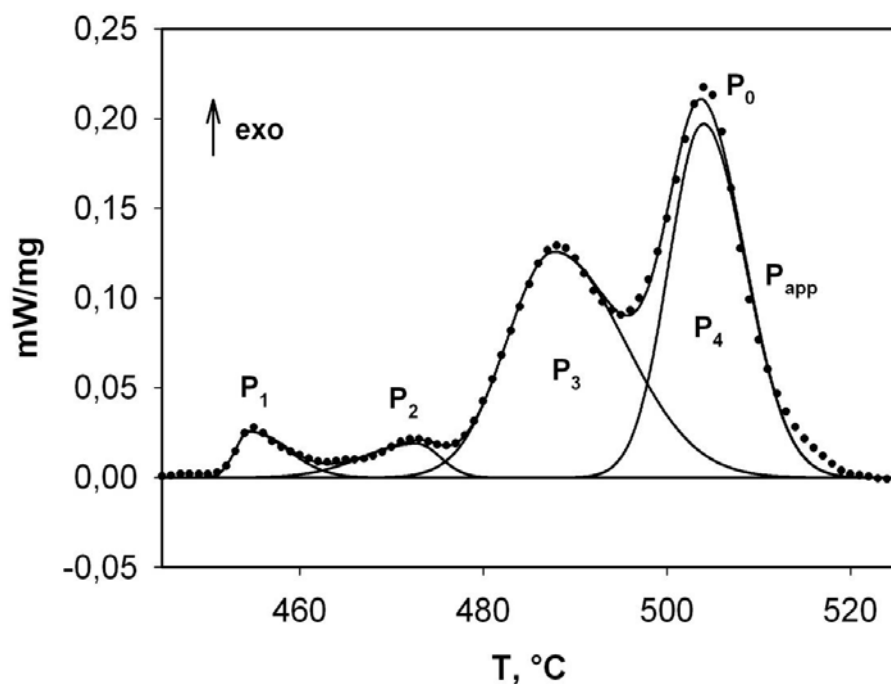


Рисунок 3.21 – Результат аппроксимации DSC-сигнала (P_{app}) четырьмя подпиками P_1 , P_2 , P_3 , P_4 при нагреве сплава $Ti_{40,7}Ni_{41,8}Hf_{9,5}Cu_{8,0}$ после введения водорода в течение 20 мин. Экспериментальные данные представлены точками.

При увеличении времени насыщения водородом (рисунок 3.19, кривая 3) наблюдается вырождение четких этапов расстеклования, экзотермический процесс захватывает еще больший интервал температур с увеличением количества выделяемого тепла $Q = 84$ Дж/г, что значительно больше, чем энергия, выделившаяся при расстекловании сплава 2 (рисунок 3.19, кривая 2).

С увеличением длительности насыщения сплавов водородом, эндотермические процессы регистрируются уже при более высоких температурах, а температурный интервал их реализации расширяется (рисунок 3.19, кривая 3).

При более детальном анализе эндотермического пика на кривой 3 (рисунок 3.19) можно сделать вывод, что процесс идет в несколько этапов, происходящих при разных температурах. На рисунке 3.22 показан эндотермический процесс сплава $Ti_{40,7}Ni_{41,8}Hf_{9,5}Cu_{8,0}$ после насыщения водородом длительностью в 40 минут. Как уже отмечалось ранее, существование нескольких подпиков свидетельствует либо о многостадийном

распаде гидрида определенного состава, либо о разложении близких по температурам протекания механизмов декомпозиции близких по стехиометрии гидридных фаз.

С увеличением продолжительности наводороживания, при нагреве увеличивается тепловой эффект, что указывает на рост термодинамического стимула фазовой трансформации расслоившихся областей аморфной матрицы [59].

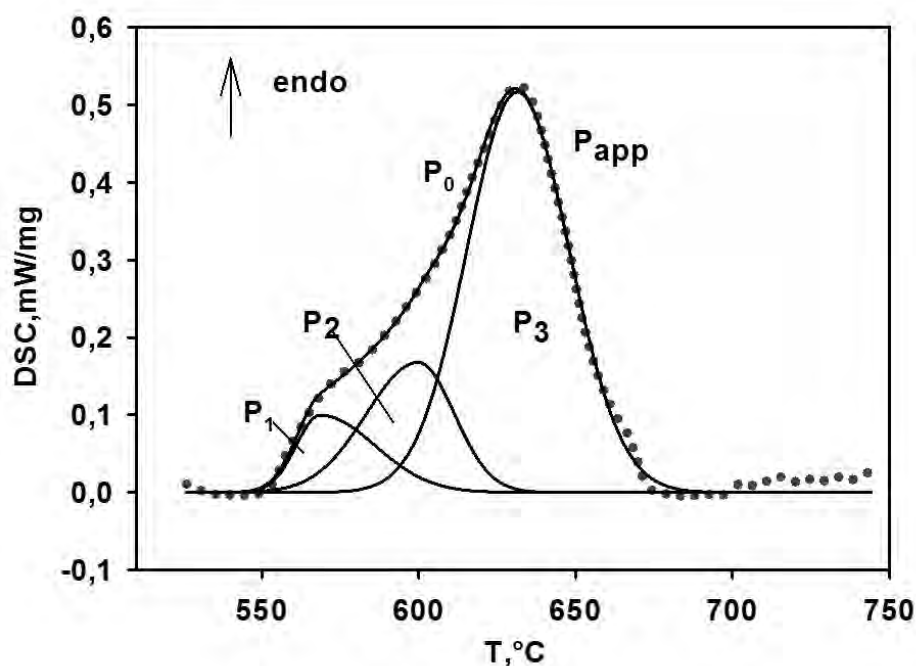


Рисунок 3.22 - Результат аппроксимации DSC-сигнала (P_{app}) тремя подпиками P_1 , P_2 , P_3 при нагреве сплава $Ti_{40.7}Ni_{41.8}Hf_{9.5}Cu_{8.0}$ после введения водорода в течении 40 мин. Экспериментальные данные представлены точками.

В сплавах системы $TiNiCuHf$ мартенситного превращения после кристаллизации замечено не было, хотя в работе [20] было рассмотрено мартенситное превращение и определены температуры начала и конца превращения. Возможно, в нашем конкретном сплаве был при кристаллизации получен размер кристаллитов, меньший критического, что и привело к подавлению мартенситного превращения или смещению температуры такого перехода ниже комнатной. При введении в такие сплавы водорода

мартенситное превращение при охлаждении также не наблюдается в данном интервале температур.

3.9 Влияние «вылеживания» при комнатной температуре аморфных наводороженных сплавов на калориметрические эффекты

На рисунке 3.23 показаны экспериментальные DSC-кривые при нагреве сплава $Ti_{40.7}Ni_{41.8}Hf_{9.5}Cu_{8.0}$ до и после наводороживания, а также после 6-летнего «вылеживания» сплава с введенным водородом.

Первая кривая описывает одноступенчатый процесс расстеклования сплава. Энтальпия = 975 ± 20 Дж/моль, а энтропия $1,28 \pm 0,05$ Дж/моль* К.

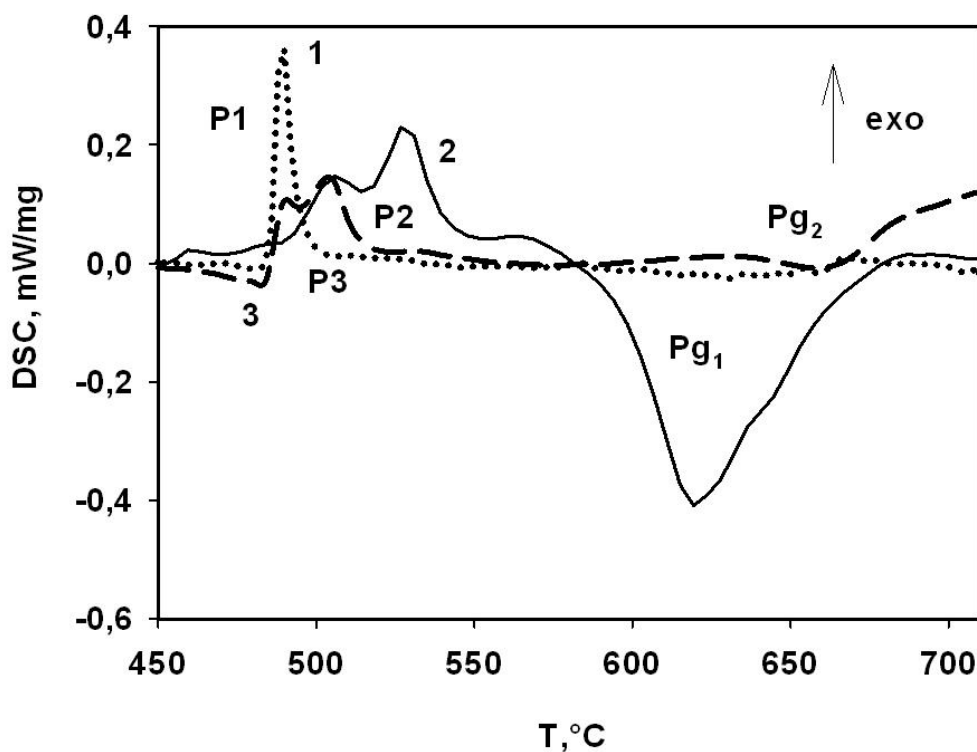


Рисунок 3.23 - Зависимости DSC-сигналов от температуры нагрева сплава $Ti_{40.7}Ni_{41.8}Hf_{9.5}Cu_{8.0}$ в различные промежутки времени: 1 – до насыщения водородом, 2 - сразу после насыщения водородом, 3 - через 6 лет после насыщения водородом. P1, P2, P3 – экзотермические пики. Pg₂ и Pg₃ – эндотермические пики

Из представленных выше данных следует, что при введении водорода наблюдаются расщепления экзотермических пиков в районе температур

расстеклования [60]. Экзотермический пик P3 (рисунок 3.23, кривая 2) отвечает процессу кристаллизации сплава и протекает с выделением тепла ($Q = 27 \text{ Дж/г}$).

DSC кривая 2, полученная сразу после насыщения водородом, отражает многостадийный процесс расстеклования. Экзотермический процесс при нагреве такого сплава начинается существенно раньше ($T \sim 450^\circ\text{C}$), и завершается при температурах намного выше, чем это имеет место при расстекловании образца без водорода.

В интервалах температур $580 - 700^\circ\text{C}$ наблюдается эндотермический пик P_{g1}, и соответствующее ему поглощение тепла ($85-90 \text{ Дж/г}$) заметно больше выделяемого при экзотермическом процессе. Этот эндотермический эффект, как говорилось ранее, обусловлен кристаллизацией гидридной фазы, возникшей при расстекловании аморфных гидридов. Эта кристаллизация реализуется при более низких температурах (кривая 2, рисунок 3.23).

Кривая 3 (рисунок 3.23) получена при нагреве сплава с водородом, введенного в сплав шестью годами ранее. На протяжении шести лет образец находился при комнатных температурах, в среде воздуха. После такой выдержки сохраняется расщепление экзотермического пика, с выделением общего тепла $Q = 18-20 \text{ Дж/г}$, которое меньше тепла, выделившегося при нагреве сплава сразу после наводороживания.

Анализ экзотермического пика P3 (рисунок 3.23, кривая 3) показывает, что этот процесс кристаллизации двухстадийный и является результатом наложения двух индивидуальных процессов, реализуемых в различных температурных интервалах (рисунок 3.24). Первый имеет максимальную скорость при той же температуре (490°C), что и в исходном, без водорода, состоянии. Второй подпик регистрируется при более высокой температуре – 503°C и характеризует процесс, идущий во всем температурном интервале расстеклования.

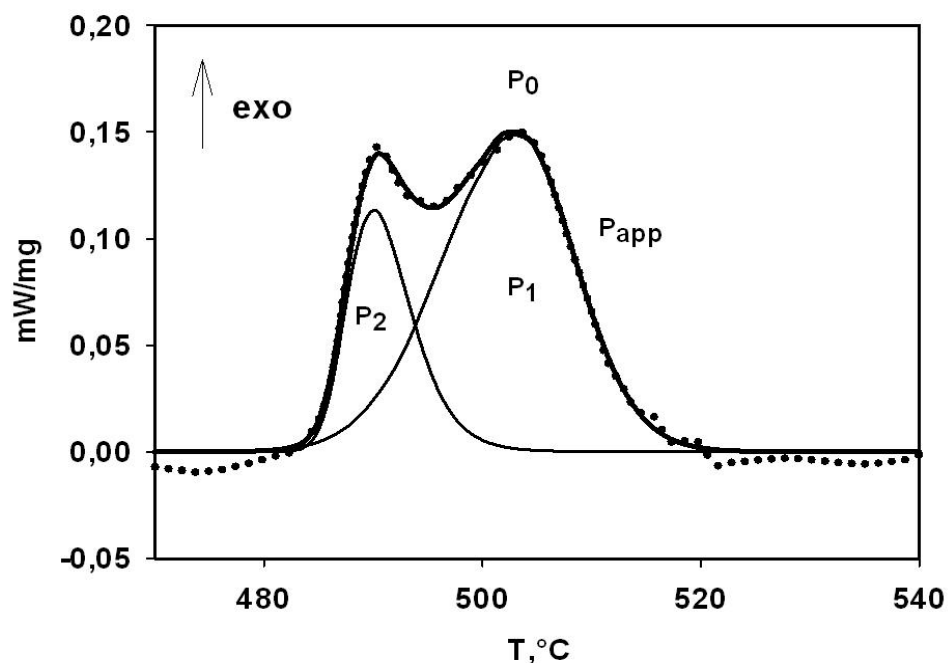


Рисунок 3.24 - Результат аппроксимации DSC-сигнала (P_{app}) двумя подпиками P_1 , P_2 при нагреве сплава $Ti_{40.7}Ni_{41.8}Hf_{9.5}Cu_{8.0}$ после шестилетней выдержки. Экспериментальные данные представлены точками.

Выше температуры завершения процессов кристаллизации в районе $650^{\circ}C$ на образце после «вылеживания» также, как и непосредственно после насыщения водородом (рисунок 3.23, кривая 2) отмечается развитие эндотермического процесса. Однако тепловой эффект в этом случае заметно меньше ($Q=-16-18$ Дж/г).

Эндотермический пик P_{g_2} также имеет сложную структуру и его можно аппроксимировать двумя подпиками (рисунок 3.25). Эндотермическое превращение в данном случае протекает при более высокой температуре [61, 62].

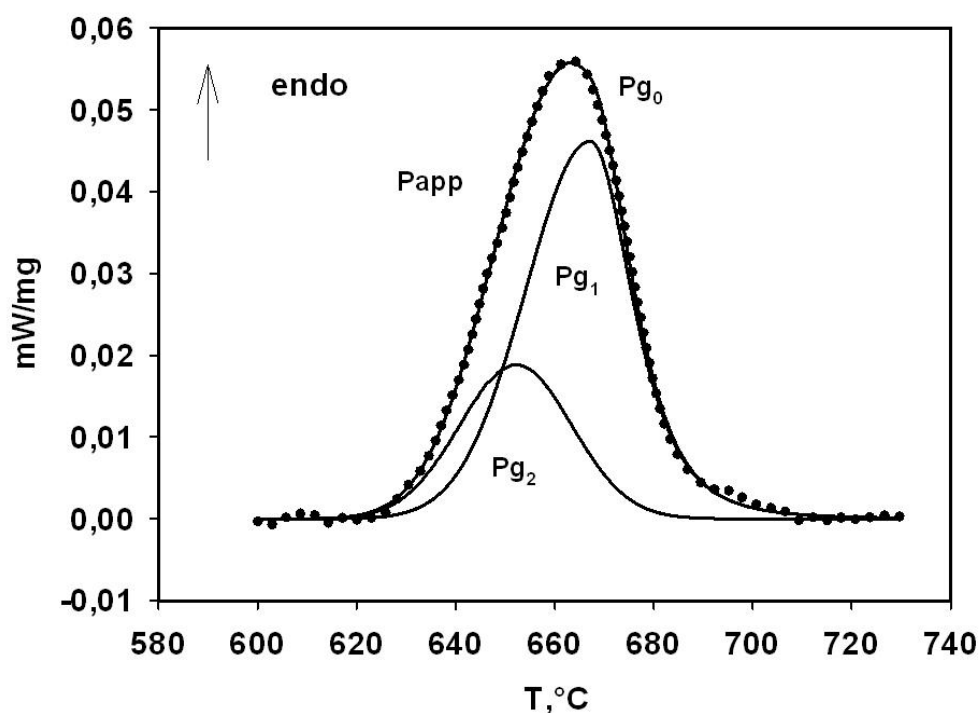


Рисунок 3.25 - Результат аппроксимации эндотермического пика после «вылеживания». Точки – экспериментальные данные (P_0), P_{app} - аппроксимирующая кривая. P_{g_1} , P_{g_2} – эндотермические подпики.

Аналогичные исследования были проведены на сплавах TiNi - TiCu, после длительной выдержке (несколько лет) при комнатной температуре. Исследования данных сплавов подтвердили общую закономерность, а именно: мультиплетный характер экзопроцессов кристаллизации, существенное снижение теплового эффекта фазового превращения, смещение эндотермических процессов в область более высоких температур с одновременным уменьшением абсолютной величины теплового эффекта процесса.

3.10 Заключение

Подводя итоги проведенных исследований можно отметить, что введение в сплав водорода усложняет процессы расстеклования аморфной матрицы во всех исследованных сплавах и увеличивает тепловой эффект расстеклования [43].

Обнаруженные эндотермические эффекты, при температурах нагрева, существенно превышающие температуры кристаллизации, по всей видимости, связаны с декомпозицией гидридоподобных фаз, возникших на стадии наводороживания и последующей кристаллизации [44].

Увеличение времени введения водорода усложняет протекание процессов расстеклования и декомпозиции.

Изучение состояния поверхности аморфных сплавов до и после кристаллизационной обработки, позволило обнаружить особенности, которые, предположительно, связаны с присутствием мартенситных кристаллов, ориентированных нормально к поверхности аморфной ленты. Эти образования имеют общую ориентацию, но различную морфологию [55].

Такая структура поверхности аморфных лент способствует спонтанному характеру их кристаллизации и, как следствие, возникновению наноструктурного состояния после кристаллизации сплавов с водородом [56].

Легирование аморфных сплавов гафнием приводит к расширению температурного интервала процесса расстеклования и его усложнению в сплаве $Ti_{40.2}Ni_{24.8}Cu_{25}Hf_{10}$ [60-61].

При длительном «вылеживании» сплавов с водородом происходит частичная эвакуация водорода, но последствия водородного воздействия сохраняются [62].

Введение водорода подавляет мартенситное превращение, что является следствием возникновения ультрамелкодисперсной структуры при кристаллизации сплавов с водородом.

Для уточнения природы эндотермического пика (отвечающего за декомпозицию гидридных фаз) в содержащих водород сплавах, было необходимым привлечь имеющиеся в научной литературе данные по исследованию декомпозиции гидрида титана методами DSC. Как выяснилось, они носят эпизодический характер и обычно ориентированы на решение частных технологических задач.

Поэтому на единой методической основе осуществлены дополнительные исследования разложения «чистого» гидрида титана в среде аргона. Результаты такого исследования изложены в следующей главе.

Глава 4 Калориметрические эффекты при термической деструкции «чистого» гидрида титана

Ранее было показано, что наводороживание аморфных сплавов образует гидриды металлов (гидрида титана) различного стехиометрического состава [63]. При последующем нагреве этих сплавов на более высокие температуры, чем температура кристаллизации, появляются ярко выраженные эндотермические пики, анализ которых и состояние сплавов дают основание считать, что они обусловлены декомпозицией образовавшихся ранее гидридных фаз. В связи с этим, был проведен анализ литературных источников по применению методов дифференциальной сканирующей калориметрии для исследования диссоциации гидрида титана. Этот поиск показал, что исследования диссоциации гидрида титана методом DSC носят достаточно эпизодический характер. Поэтому так необходимо было провести калориметрические исследования термической деструкции «чистого» гидрида титана с целью выделения особенностей и закономерностей данного процесса.

Изучение кинетики выхода водорода в процессе термического разложения TiH_2 по технологии «несущего газа» было проведено авторами работ [64-67]. В результате которых, был показан двухстадийный процесс деструкции, состоящий из разложения и перестройки атомов водорода.

В работах [68-70] была предложена гипотеза, что при постепенном выходе водорода гидридная фаза перестраивается в другие кристаллогеометрические формы.

Многими исследователями были проведены работы [71-73] по изучению влияния среды в которой происходит диссоциация гидрида титана. Показано, что среда нагрева влияет как на температуру разложения гидрида, так и на ее скорость. Также установлено, что при нагреве в воздухе на поверхности гранул образуется тонкая оксидная пленка, тормозящая выход водорода.

В работе [74] изучено влияние дисперсности гранул гидрида титана на кинетику его разложения. По результатам исследования высокодисперсного порошка гидрида титана энергия активации процесса деструкции составила 122 кДж/моль.

Появление дифференциального термического анализа (ДТА или DTA), в совокупности с термогравитационными измерениями (ТГ или TG) позволили определить термоактивационные параметры термической декомпозиции гидридной фазы. Методом DTA в работах [75-77] было подтверждено, что разложение гидрида титана является двухстадийным.

Интересная работа была проведена авторами [78] по изучению влияния размера исходных гранул гидрида титана на его декомпозицию. Исследования проводились методами DTA, TG, просвечивающей и трансмиссионной микроскопией, а также РСА. В результате показано, что температура разложения гидрида титана понижается при сокращении гранул, а вышедший на первом этапе водород увеличивается. Однако, на втором этапе количество вышедшего водорода уменьшается.

В работе [79] также были проведены исследования по влиянию размеров гранул титана до гидрирования на декомпозицию гидрида титана.

Исследование влияния среды, в которой происходит нагрев образцов гидрида титана и его последующая декомпозиция, было изучено авторами работ [46, 80] с применением масс-спектропии (определение водорода и воды), DTA и TG. В данных работах было показано, что при нагреве в окислительной среде (воздух) возникает окисленный слой от 100 до 180 нм и эвакуация водорода начинается при более повышенных температурах (около 480 °С). Декомпозиция гидрида титана в данном случае, протекала в три стадии.

В том случае, когда гидрид титана был получен методом СВС [45] (самораспространяющегося высокотемпературного синтеза), на DTA сигнале обнаружена область эндотермических процессов, совпадающая с сигналом TG.

Энергия активации процесса распада в данном исследовании составляет 83 кДж/моль.

Более того, в работе [81] методом ДТА было показано, что декомпозиция гидрида титана в окислительной среде (на воздухе) происходит в семь стадий. Энергия активации составила соответственно 45, 127, 124, 200, 377, 340 и 268 КДж/моль.

Анализом литературных источников, в которых методом исследования деструкции гидрида титана являлась сканирующая дифференциальная калориметрия (DSC) значительно меньше, чем исследований с применением метода ДТА.

В работах [82-83], проведенных методом DSC, также было подтверждено, что разложение гидрида титана имеет двухступенчатый характер. Энергия активации в одной из работ для перехода $\text{TiH}_x \rightarrow \alpha\text{Ti}$ составила 140 кДж/моль.

Как показали многочисленные исследования термической диссоциации гидрида титана, этот процесс имеет многостадийный характер и температурный интервал его фиксации достаточно большой. По результатам многих исследователей, закономерности разложение гидрида титана зависит от множества факторов:

- способа, которым был получен гидрид титана;
- дисперсности гидридных частичек;
- среды, в которой происходит нагрев и деструкция гидрида титана;
- метода, которым происходит исследование термической декомпозиции гидрида титана.

4.1 Декомпозиция гидрида титана в среде чистого аргона

При нагреве гидрида титана наблюдается эндотермический эффект, обусловленный его деструкцией (рисунок 4.1). В этом же температурном интервале регистрируется потеря массы навески, обусловленная выходом водорода из материала. Причем эвакуация водорода начинается немного позже

(около $\approx 500^{\circ}\text{C}$), чем начало разложения гидроксида (температура начала процесса $\approx 450^{\circ}\text{C}$). Такое отставание процесса выхода водорода, по всей видимости, обусловлено перестройкой структуры в гидриде титана, которая начинается задолго до выхода водорода из навески и описывается наличием «ступеньки» на кривой DSC-сигнала нагрева [84].

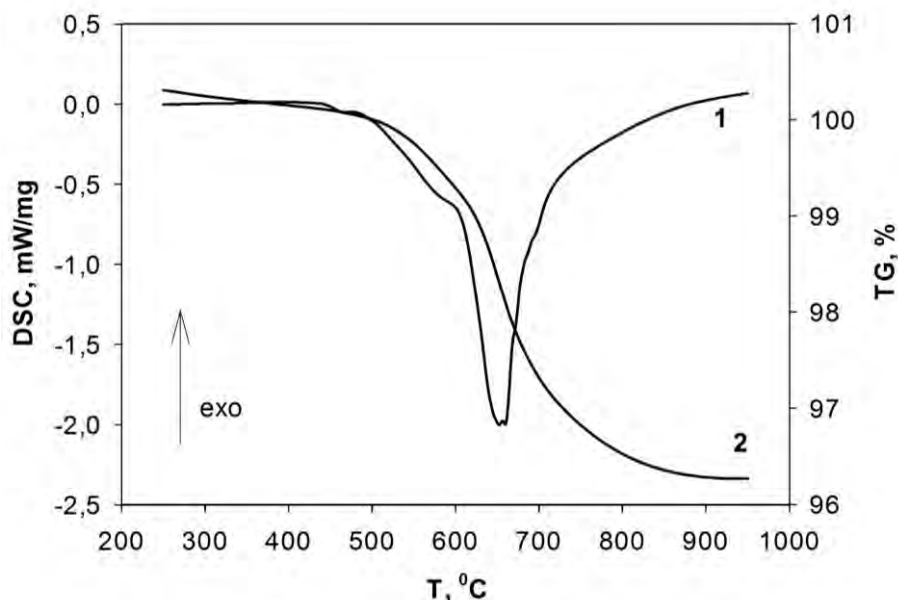


Рисунок 4.1 - Зависимость DSC-сигнала (DSC – 1) и изменения массы гидроксида титана (TG – 2) от температуры нагрева. Скорость нагрева составляла $10^{\circ}\text{C}/\text{мин}$.

Сложный характер второй производной DSC - сигнала указывает на многостадийность процесса деструкции гидроксида титана (рисунок 4.2).

Структуру эндотермического пика можно аппроксимировать тремя частично накладывающимися друг на друга подпиками (рисунок 4.3). Таким образом, деструкция гидроксида титана происходит в три стадии. На первом этапе процесса подпик P_1 характеризуется небольшим поглощением тепла. Второй этап характеризуется появлением подпика P_2 , при котором зафиксировано самое большое поглощение тепла, необходимое для разложения гидроксида титана [84]. Третий этап описывается подпиком P_3 с наименьшим количеством поглощенного тепла среди всех трех подпиков [63].

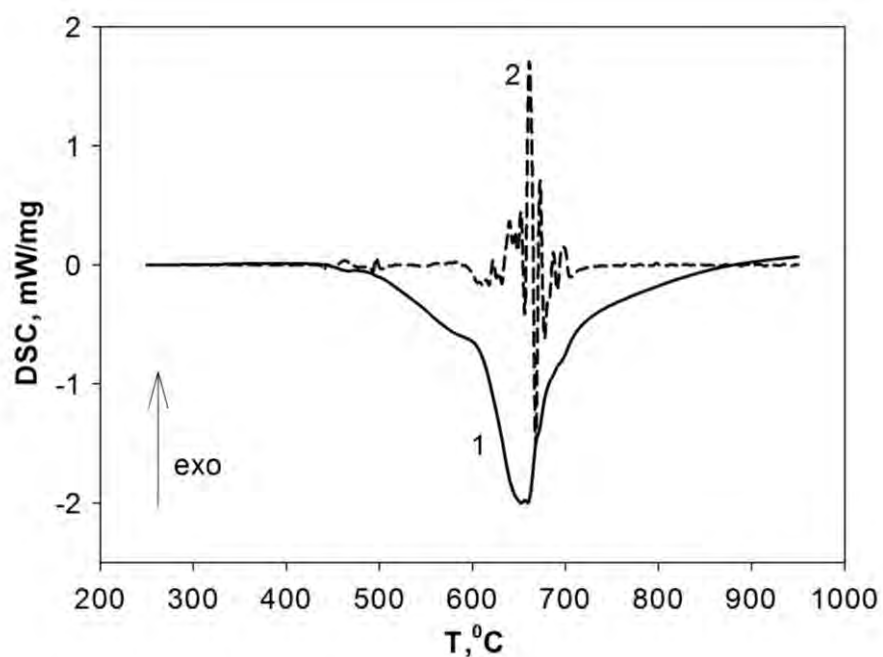


Рисунок 4.2 - Зависимости DSC–сигнала (1) и DDDSC (2) от температуры нагрева порошка гидрида титана в среде чистого аргона при скорости нагрева $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{мин}$.

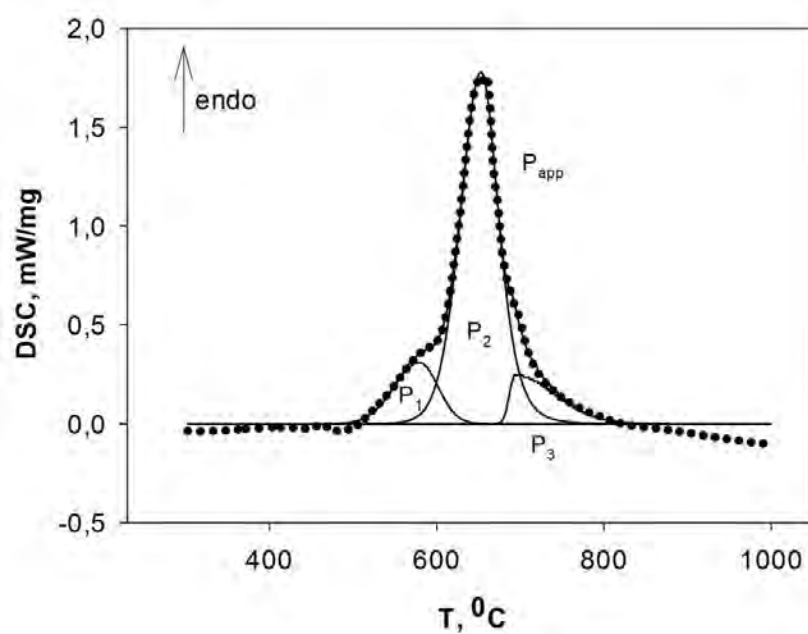


Рисунок 4.3 – Результат аппроксимации (P_{app}) эндотермического пика тремя подпиками P_1 , P_2 , P_3 при нагреве гидрида титана со скоростью $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{мин}$. Экспериментальные данные представлены точками.

4.2 Энергия активации при декомпозиции гидроксида титана в среде чистого аргона

Для дальнейших исследований было целесообразно изучить влияние скорости нагрева образцов порошка гидроксида титана от 5 до 40 °С /мин на закономерности его декомпозиции.

Кривые нагрева гидроксида титана, полученные при нагреве с различной скоростью, приведены на рисунке 4.4. При самой маленькой скорости нагрева 5 °С/мин (рисунок 4.5, кривая 1) регистрируются два эндотермических пика. При увеличении скорости нагрева до 10 °С/мин эндотермические пики объединяются в один (рисунок 4.6, кривая 1). При дальнейшем увеличении скорости нагрева до 40 °С/мин, во-первых, превращение протекает в более широком интервале температур (рисунок 4.4, кривые 3. 4), а во-вторых, температуры начала и окончания процесса повышаются. Однако, мультиплетность эндотермического пика разложения полностью сохраняется [63], это отчетливо заметно по виду второй производной DSC-сигналов (рисунки 4.5, 4.6).

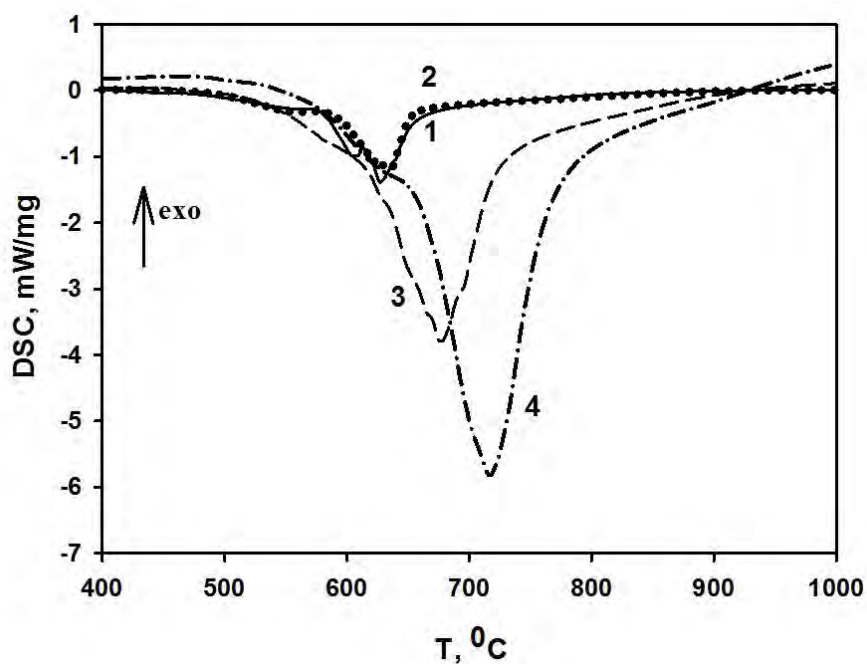


Рисунок 4.4 - Зависимости DSC-сигналов гидроксида титана от температуры нагрева со скоростью: 1- 5 °С /мин, 2 - 10 °С/мин , 3 - 20 °С /мин, 4 - 40 °С /мин.

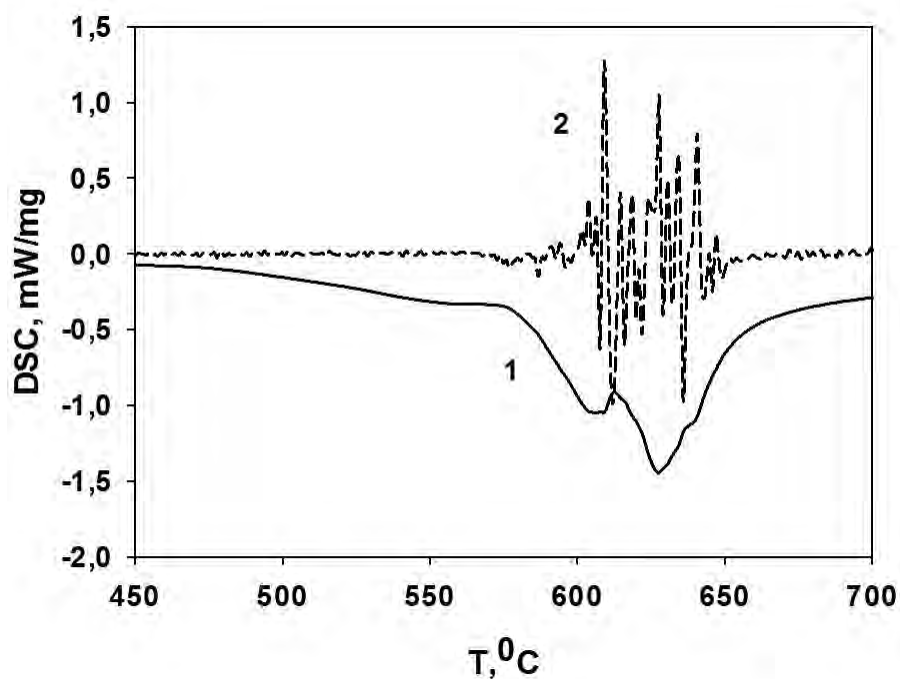


Рисунок 4.5 - Зависимости DSC-сигнала (1) и DDDSC - второй производной сигнала (2) от температуры нагрева гидрида титана в среде чистого аргона со скоростью 5 °С /мин.

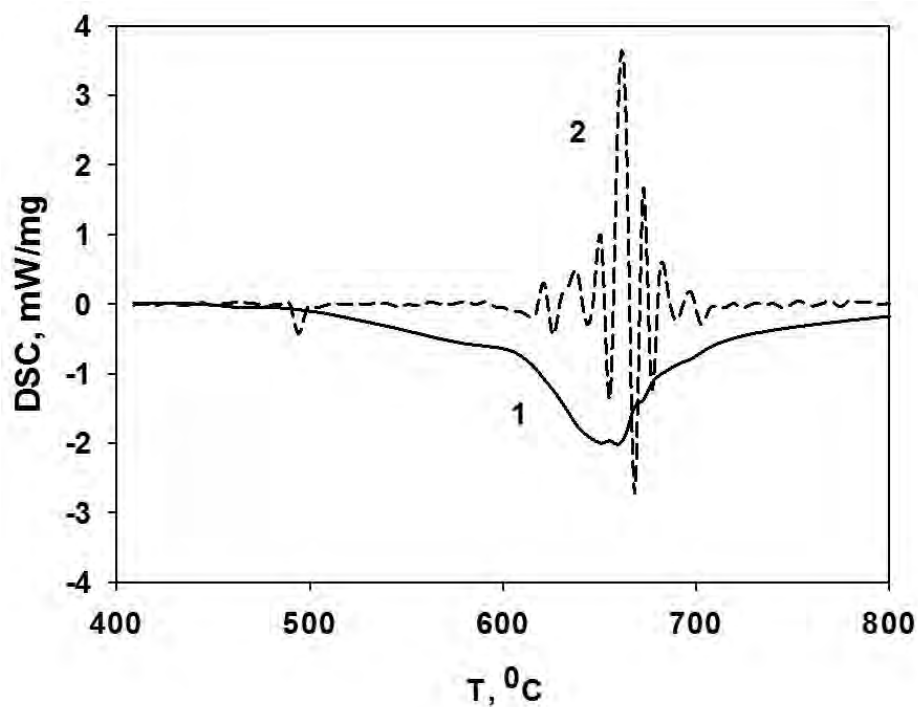


Рисунок 4.6 - Зависимости DSC-сигнала (1) и DDDSC - второй производной сигнала (2) от температуры нагрева гидрида титана в среде чистого аргона со скоростью 10 °С/мин.

Энергия активации [8-10] процесса разложения гидрида титана в атмосфере аргона составляет $\approx 169 \pm 20$ кДж/моль.

Анализом кривых TG, полученных при нагреве с разными скоростями (рисунок 4.7, кривые 3, 4), следует, изменение скорости нагрева образцов не оказывает значительного влияния на потерю массы гидрида титана при деструкции, которая составляет $3,6 \pm 0,2\%$. Из теоретических подсчетов следует, что потеря массы для соединения TiH_2 должна составлять 4%. Более низкие значения потери массы гидрида титана, полученные в эксперименте, по всей видимости, обусловлены меньшим количеством водорода, чем в формуле TiH_2 , соответственно в эксперименте гидрид титана можно описать формулой TiH_x , где $1 < x < 2,0$ [63].

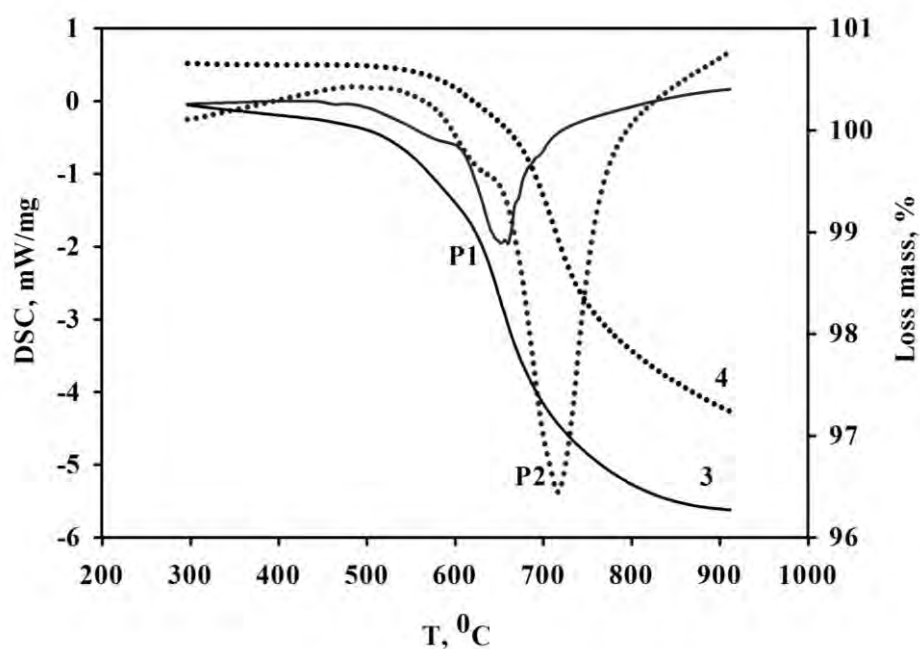


Рисунок 4.7 - Зависимости DSC-сигналов (P1, P2) и изменения массы образца TG (3, 4) от температуры нагрева (с разными скоростями нагрева) гидрида титана в аргоне:

сплошная линия - при скорости нагрева $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{мин}$, точками – $40\text{ }^\circ\text{C}/\text{мин}$.

Как известно [67, 68], среда нагрева вносит существенный вклад в изменение характера распада гидрида титана при нагреве. Например, пленка, образующаяся при окислении поверхности гранул гидрида, уменьшает диффузию водорода при его выходе [85], и тем самым оказывает влияние на кинетику десорбции гидрида титана [72, 73].

4.3 Энергии активации при разложении гидрида титана в среде форвакуума

Поэтому в работе было необходимо для полного представления закономерностей диссоциации гидрида титана провести дополнительные исследования деструкции гидрида титана при нагреве в среде форвакуума. Форвакуум при исследованиях обусловлен конструктивными особенностями прибора для дифференциальной сканирующей калориметрии.

Нагрев гидрида титана проводился с разными скоростями от 5 до 40 °С/мин (рисунок 4.8). Характер изменения DSC-сигнала при изменении скорости нагрева в среде форвакуума имеет некоторые отличительные особенности и общие закономерности, по сравнению, с изменением сигнала в среде аргона [86]. К таким особенностям можно отнести увеличение количества эндотермических пиков при нагреве с небольшими скоростями (5 и 10 °С/мин). Общими закономерностями при увеличении скорости являются: расширение интервала температур со смещением всего процесса декомпозиции в более высокотемпературную область, а также с увеличением скорости нагрева возрастает количество выделяемого тепла.

Вторые производные DSC - сигнала свидетельствуют о взрывном характере процесса деструкции и о сохранении сложного мультиплетного характера декомпозиции гидрида титана при увеличении скорости нагрева (рисунки 4.9, 4.10 кривая 2).

Немало важно отметить, что энергия активации процесса деструкции гидрида титана в среде форвакуума в разы больше энергии активации в среде аргона и составляют 408 ± 30 кДж/моль и 170 ± 30 кДж/моль соответственно. Такую разницу значений можно связать с образованием окисной пленки на поверхности частиц порошка гидрида титана, которая препятствует эвакуации водорода и для его выхода уже необходимо больше энергии.

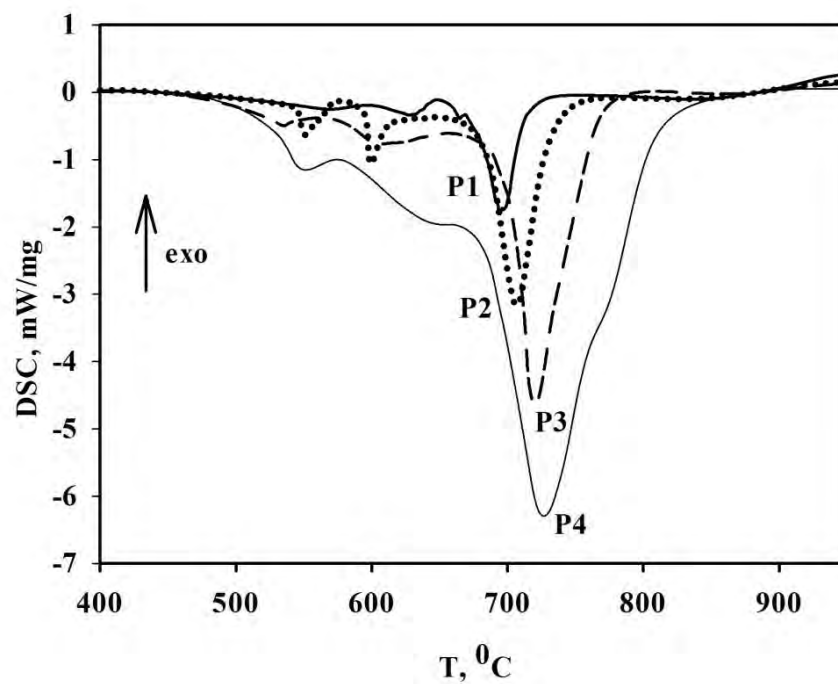


Рисунок 4.8 - Зависимости DSC-сигналов гидрода титана от температуры нагрева в среде форвакуума, со скоростью: P1 – 5 °C/мин, P2 - 10 °C/мин, P3 - 20 °C/мин, P4 - 40 °C/мин.

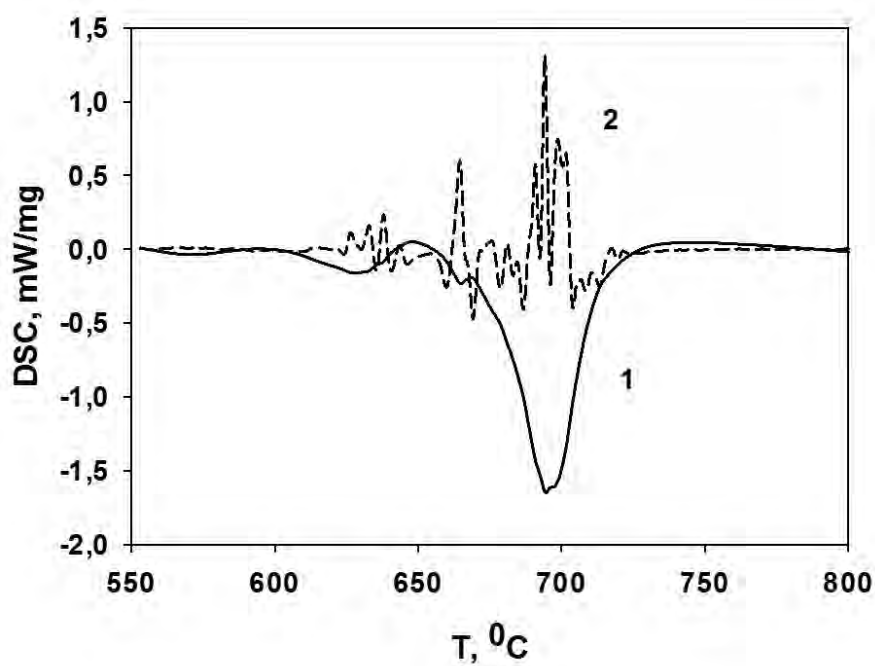


Рисунок 4.9 - Зависимости DSC-сигнала (1) и DDDSC (2) от температуры нагрева гидрода титана в среде форвакуума со скоростью 5°С /мин.

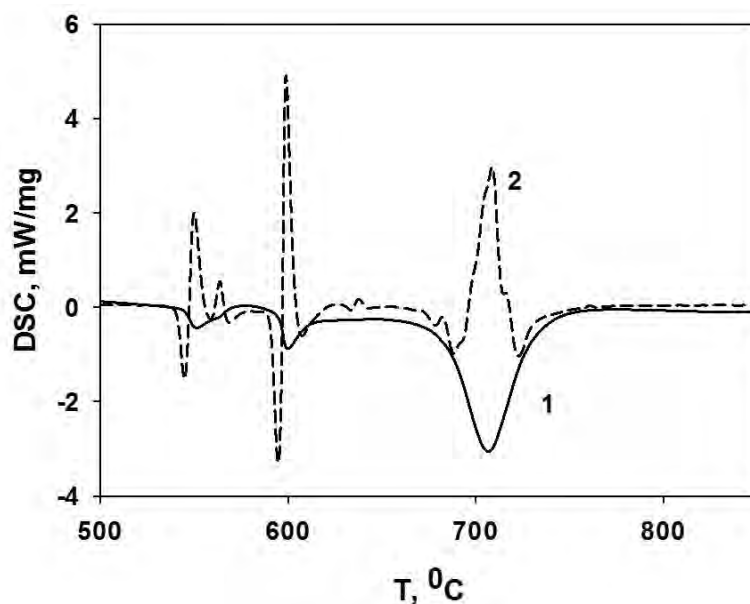


Рисунок 4.10 - Зависимости DSC–сигнала (1) и DDDSC (2) от температуры нагрева гидрида титана в среде форвакуума со скоростью 10 °С/мин.

Анализом кривых TG (рисунок 4.11, кривые 3, 4) при нагреве в форвакууме можно сделать вывод, что изменение скорости нагрева существенно влияет на характер изменения сигнала TG. При быстром нагреве (рисунок 4.11 кривая 4) происходит наибольшая потеря массы образца, которая составляет $3,1 \pm 0,2\%$, что коррелирует с потерями веса при нагреве в аргоне.

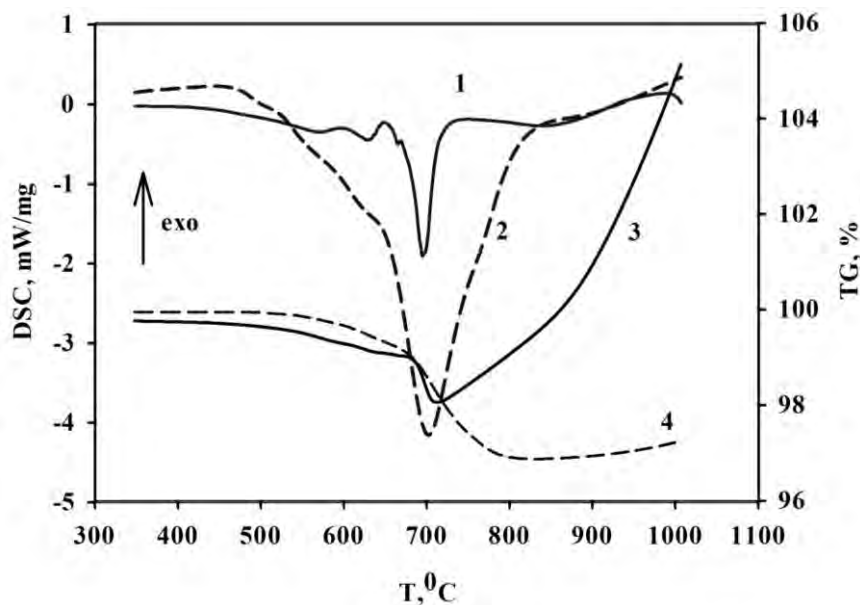


Рисунок 4.11 – Зависимости DSC-сигналов (1, 2) и изменения массы образца TG (3, 4) от температуры нагрева гидрида титана в форвакууме с разными скоростями: сплошная линия - 5°С/мин, прерывистая линия - 40С /мин.

При маленькой скорости нагрева (рисунок 4.11 кривая 3) масса образца после фазового перехода (отвечающего за декомпозицию гидридной фазы) начинает увеличиваться, что возможно обусловлено появлением окисной пленки на поверхности частиц порошка гидрида титана при нагреве в среде форвакуума [86]. При фазовом переходе, отвечающем за декомпозицию гидридной фазы, кристаллическая решетка гидрида титана меняется на решетку чистого титана (в нашем эксперименте порошка гидрида титана) с ювенильной «чистой» поверхностью и при взаимодействии со средой форвакуума поверхность начинает окисляться, за счет чего масса образца растет. Окисление тем сильнее, чем меньше скорость нагрева образца, тем больший объем навески успевает окислиться (рисунок 4.11).

Следует обратить так же внимание на сильную взаимосвязь кинетики эвакуации водорода с calorиметрическими эффектами при нагреве. Это подтверждается первой производной TG-сигнала, которая повторяет зависимость DSC-сигнала (рисунок 4.12) [63].

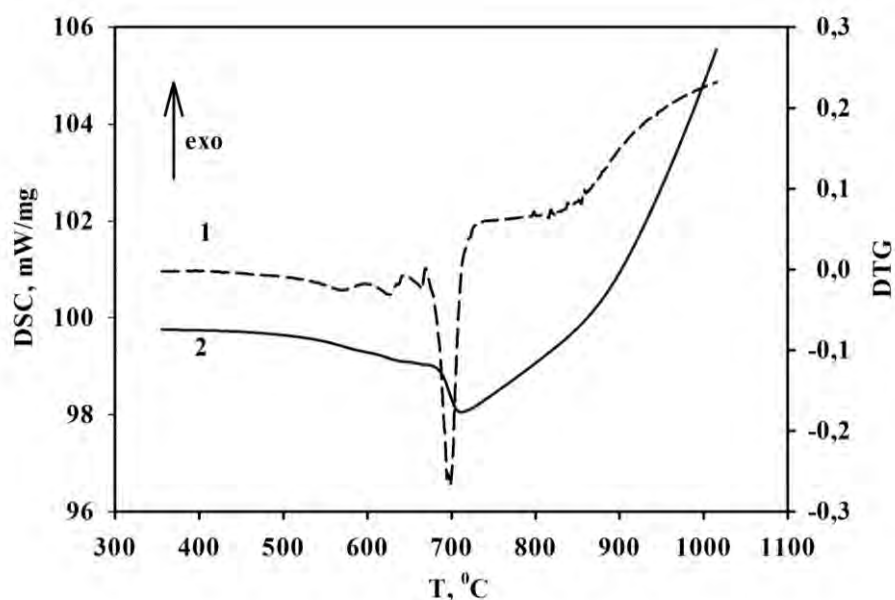


Рисунок 4.12 – Зависимости DTG (1) – первая производная сигнала TG и (2) - TG кривая потери массы образца от температуры нагрева со скоростью 5 °C/мин.

Существенно, что в вакууме происходит дегазация в большей степени, чем в среде чистого аргона.

4.4 Декомпозиция дисперсного гидрида титана

Как было отмечено в работах [78, 79], деструкция гидрида титана зависит от множества факторов, которые усложняют повторяемость экспериментов и тем самым приводят к затруднению сравнений полученных результатов, представленных разными исследователями.

В предыдущих исследованиях были использованы гранулы размером 0,4-2,0 мм (рисунок 4.13). Рассмотрим влияние размера гранул гидрида титана на закономерности разложения порошка гидрида титана в рамках настоящего исследования. Для этого был осуществлен размол в агатовой ступке гранул гидрида титана размером 0,4-2,0 мм (рисунок 4.13) до размера частичек 0,01-0,03 мм (рисунок 4.14).

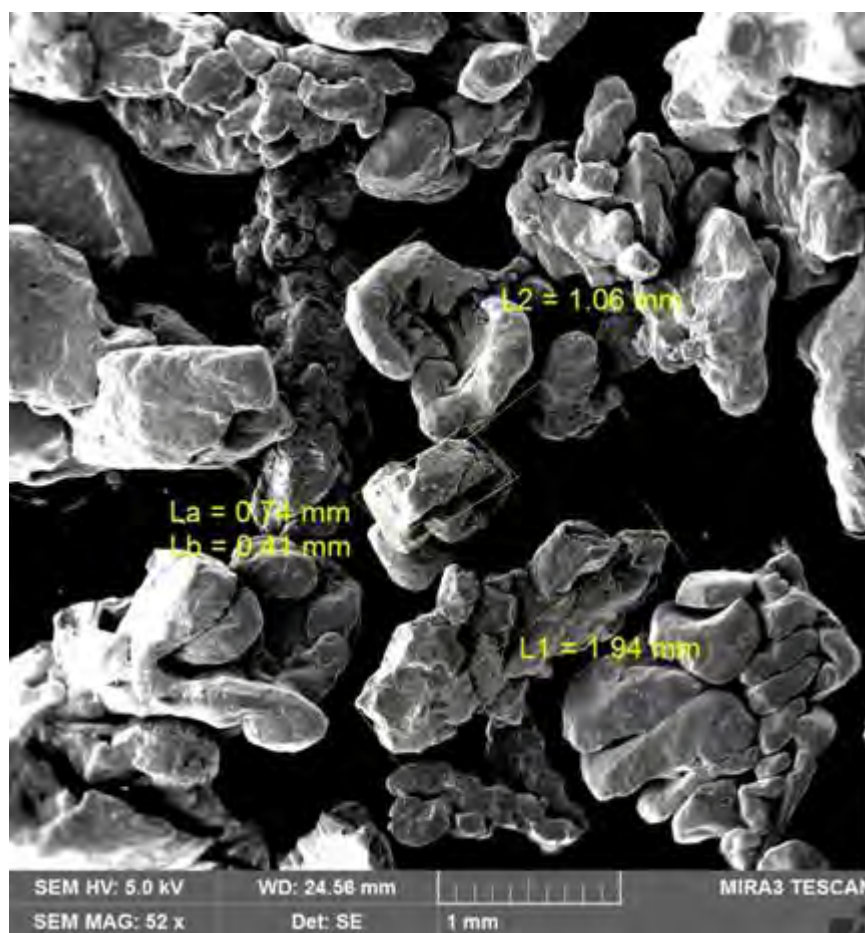


Рисунок 4.13 – Вид и размеры гранул порошка гидрида титана.

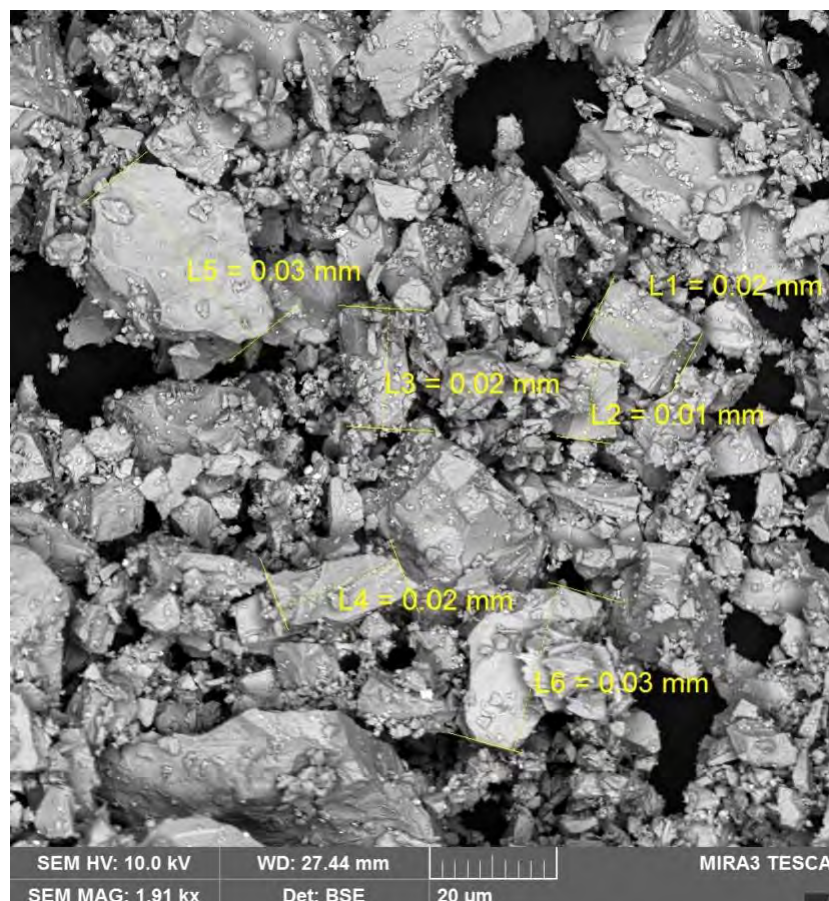


Рисунок 4.14 – Вид и размеры гранул порошка гидрида титана после размола.

По виду DSC и TG сигналов, полученных при нагреве гидрида титана после размола и, представленных на рисунке 4.15, можно выделить несколько calorиметрических особенностей, отличающих их от исходных кривых, полученных до размола. Во-первых, в температурном интервале регистрации «полочки» зафиксированы близкорасположенные небольшие эндотермические эффекты. Во-вторых, весь процесс деструкции гидрида титана смещается в область более низких температур, чем при нагреве образцов до размола. Неизменным остается тот факт, что структуру эндотермического процесса можно аппроксимировать несколькими подпиками с относительно идентичным тепловым эффектом превращения [87], как и при нагреве частиц до размола [84]. Первая производная сигнала TG также почти повторяет зависимость изменения DSC кривой (рисунки 4.15 и 4.16), как и при нагреве частиц до размола. Как было отмечено ранее, такой характер повторения сигнала DSC

указывает на тесную взаимосвязь кинетики выхода водорода с калориметрическими эффектами разложения гидрида титана [84].

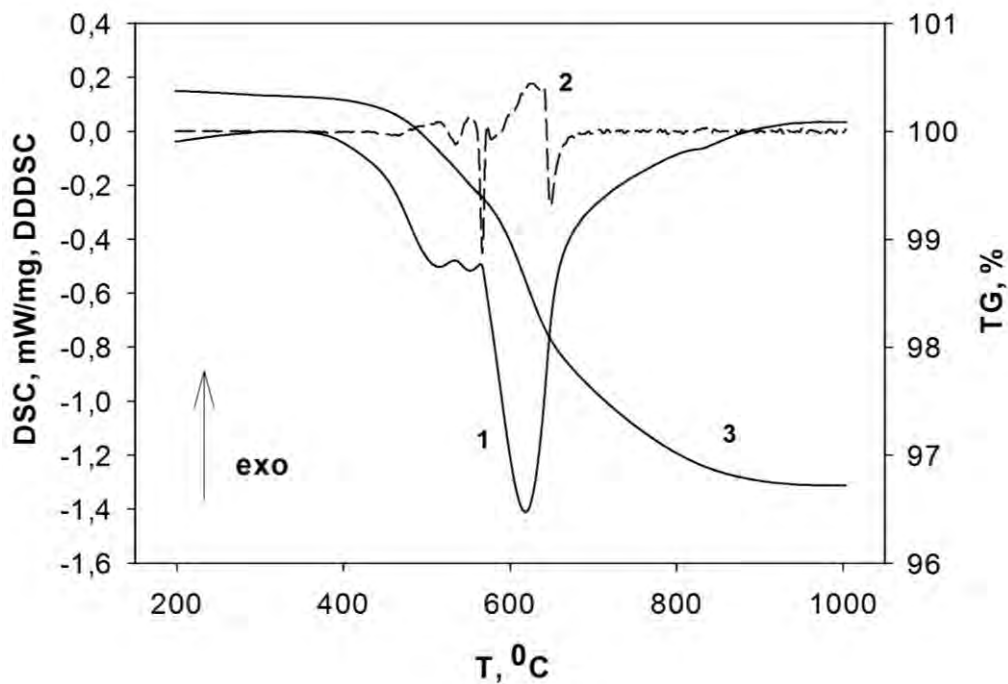


Рисунок 4.15 – Зависимости DSC-сигнала (1) и DDDSC (2), а также TG-сигнала (3) от температуры нагрева со скоростью 10 °С/мин дисперсного порошка гидрида титана

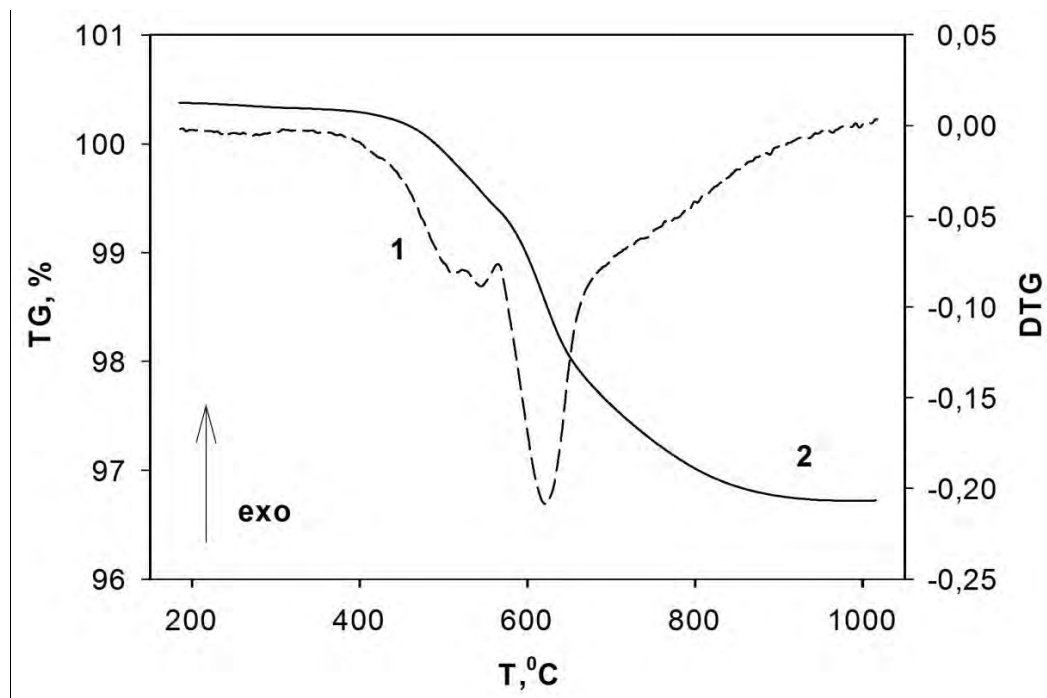


Рисунок 4.16 - Вид первой производной DTG (1), сигнал кривой TG (2) дисперсного порошка гидрида титана.

Таким образом, общей присущей закономерностью деструкции гидрида титана, на которую не оказывают влияние среда нагрева, технология получения и дисперсность частиц порошка является многоступенчатый процесс разложения гидрида титана [88, 87].

Авторами работ [64, 46] была предложена трехступенчатая схема термической декомпозиции гидрида титана, представленная на рисунке 4.17. Лимитирующей скоростью процесса декомпозиции гидрида стадией они считали диффузию водорода в металлической матрице [64].

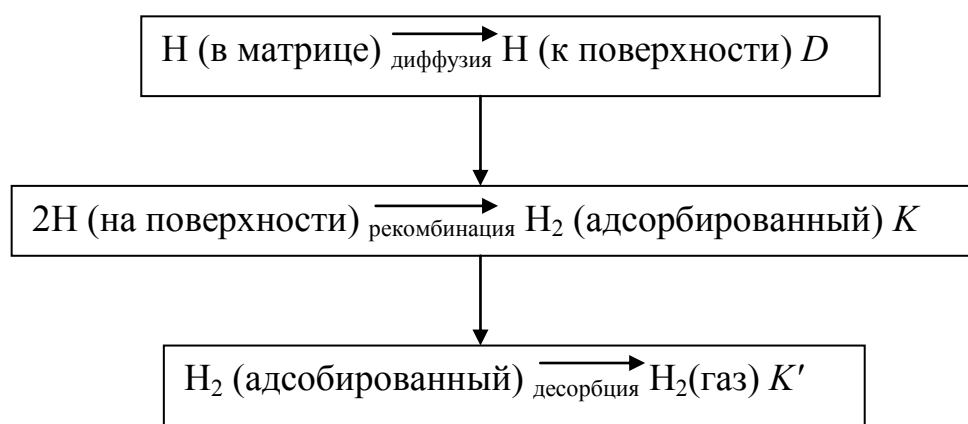


Рисунок 4.17 – Схема трехступенчатого термического разложения гидрида титана [61, 60]. D – коэффициент диффузии; K и K' – кинетические коэффициенты собственно декомпозиция гидрида.

Полученные при исследовании экспериментальные данные DSC и TG не коррелируют с предложенной схемой декомпозиции гидрида титана, так как диффузия водорода идет во всем интервале температур примерно с одинаковой энергией активации [46]. Соответственно, на DSC кривых мы не должны фиксировать выраженных калориметрических эффектов при протекании диффузионных процессов. Следовательно, зафиксированный мультиплетный характер эндотермического пика, обусловленного деструкцией гидрида титана, необходимо было объяснить иными процессами [63].

Согласно [85, 88], существующие фазы гидрида титана β -, γ - и, даже, δ - фазы [65] кристаллографически упорядочены по водороду (при концентрации

H₂ более 65% ат.). Следовательно, возможно существование гидрида титана в нескольких кристаллографических модификациях твердого раствора вычитания на базе химического соединения TiH₂ [63].

Таким образом, многостадийность при аппроксимации эндотермического пика разложения гидрида титана, можно связать с кристаллографической перестройкой одной модификации в другую. Следовательно, происходит дискретный переход от одной модификации гидрида титана с одним расположением атомов водорода (с высокой концентрацией H₂) к другой модификации (с низкой концентрацией H₂). Выход водорода из порошка гидрида титана можно представить схемой: TiH₂ → α + TiH_x (β-фаза) → α + α' → α в итоге получается αTi + ↑H, где 1 < x < 2,0 [63].

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. Разрушение такой связи и определяет кинетику термической деструкции гидрида титана в среде с низким парциальным давлением водорода.

Авторами работы с помощью метода DSC [90] зафиксировано, что декомпозиция гидрида палладия также имеет сложный многостадийный характер. Из этого следует, что мультиплетный характер разложения гидридов металлов группы Ti и Pd является общей закономерностью.

При исследовании разложения гидрида титана при нагреве была выявлена еще одна особенность, а именно отсутствие α → β превращения при дальнейшем нагреве образца выше температур завершения процесса декомпозиции. Известно, что по окончании разложения гидрида титана по схеме TiH₂ → Ti + H₂ в тигле должен бы остаться только титан. Следовательно, при нагреве до 1000⁰С, в районе температур 882⁰С должны были регистрироваться калориметрические эффекты, обусловленные α → β полиморфным превращением в титане, сохранившемся после декомпозиции гидрида, но проведенные эксперименты этого не подтвердили.

Выявленную особенность, по всей видимости, можно объяснить образованием и сохранением ОЦК–решетки (высокотемпературная β -фаза) после эвакуации водорода. По всей видимости, при декомпозиции происходит диспергирование гидридных частиц с ОЦК решеткой, которые устойчивы к термическому воздействию [91].

4.5 Заключение

С помощью DSC и TG методов исследования показано, что разложение гидрида титана происходит в три этапа. Предложена схема разложения гидрида титана: $TiH_2 \rightarrow \alpha + TiH_x$ (β -фаза) $\rightarrow \alpha + \alpha' \rightarrow \alpha = \alpha Ti + \uparrow H$, где $1 < x < 2,0$ [63].

При декомпозиции гидрида титана, по всей видимости, происходит дискретная перестройка одной модификации гидрида титана с высокой концентрацией H_2 [84] к другой модификации с низкой концентрацией H_2 .

Такой характер термической деструкции гидридов титана в среде с низким парциальным давлением водорода сохраняется вне зависимости от окружающей среды [86], термической предыстории гранул, их дисперсности и состояния поверхности.

Показано, что в отличие от более ранних гипотез термической деструкции гидридов титана, диффузионные процессы не определяют кинетику этого явления. Ведущим является преодоление атомами водорода окисной пленки на поверхности гидридных гранул. В кинетическом плане разложение гидридов носит стохастический, взрывной характер [87, 88].

Обнаружено, что при нагреве выше температур завершения разложения гидрида титана до $1000\text{ }^\circ\text{C}$, оставшийся титан не претерпевает полиморфного превращения в температурном интервале $\alpha \rightarrow \beta$ перехода.

Сравнивая эндотермический пик разложения гидрида титана с эндотермическим пиком, обнаруженным при нагреве быстрозакаленных сплавов с водородом, можно выделить некоторые общие закономерности: многостадийность процесса декомпозиции и эвакуацию водорода

приблизительно в одном и том же температурном интервале. Однако, имеются и свои особенности, а именно - в аморфных сплавах разложение происходило в аморфной матрице, а в гидриде титана - в среде с низким парциальным давлением водорода.

Глава 5 Калориметрические эффекты при фазовых переходах в сплавах металлов V группы - водород

Наблюдаемые калориметрические эффекты, описанные в предыдущих главах (Главы 3 и 4), показали практически полное отсутствие информации о термическом поведении гидридных фаз в двухфазной среде: твердый раствор водорода - гидридная фаза. Для дальнейшего развития наших представлений о взаимодействии водорода с металлами необходимо было выяснить вопросы о закономерностях поведения при термоциклировании сплавов, где гидридная фаза расположена в содержащей водород матрице (твердом растворе) [92]. Поэтому для дальнейших исследований были выбраны металлы V группы (V, Nb, Ta), с предварительно введенным в них электролитическим методом водородом.

Классические диаграммы состояния металл V группы – водород представлены в [93-96], обобщающие труды многих исследователей. Данные диаграммы были получены различными методами, такими как, рентгеноструктурный анализ, ДТА (дифференциальный термический анализ), нейтронографией и т.д. Все эти диаграммы имеют одну общую особенность: они получены при охлаждении и не описывают состояние, содержащих водород сплавов, при температурах выше 350 °С.

Авторами работы [97] были проведены интересные исследования по влиянию стехиометрического состава гидридов металлов V группы на термодинамические эффекты, происходящие при нагреве гидридов в хроматографе. Образцы нагревали до 900 °С, что значительно превышало температуры, показанные на классических диаграммах этих сплавов [98]. В результате этих исследований авторами впервые были зафиксированы две особенности выделения водорода из гидридов металлов V группы:

-существование двух максимумов газовыделения – низко- и высокотемпературного;

-изменение интенсивностей низко- и высокотемпературного пика при увеличении концентрации водорода в гидридах.

Следовательно, весь процесс газовыделения идет в две стадии: первая – разложение обогащенных водородом гидридных фаз вплоть до образования α -фазы; вторая – потеря водорода α -фазой.

К сожалению, в виду отсутствия высокоразрешающего оборудования, авторам не удалось зарегистрировать фазовые превращения, протекающие при разложении гидридных фаз.

В работе [99] изучен характер выделения водорода из водородсодержащих V, Nb, Ta в широкой области температур (450-1200 К) и концентраций водорода ($H/Me = 0,005 - 0,8$), в области α -твердых растворов. Показано, что с увеличением соотношения H/Me до 0,5, энергия активации диффузии водорода увеличивается от 0,13 до 0,34 эВ. В соединениях $MeH_{0,8}$ энергия активации у водородсодержащего ванадия составляет 0,04 эВ, а у ниобия и тантала – 0,1 эВ.

Большое количество исследований было посвящено изучению влияния водорода на механические свойства в металлах V группы [100-101], изучению структуры и фазовых переходов методом рассеяния нейтронов [103, 104].

Диаграммы состояния (ДС) металлов V группы - водород были получены с методами исследования фазовых превращений с достаточно невысокой разрешающей способностью. Поэтому к исследованию фазовых превращений в таких системах впервые в настоящей работе были применены методы DSC.

5.1 Калориметрические эффекты при термоциклировании сплавов системы Nb-H

По классической диаграмме состояния Nb-H [98] (рисунок 5.1) при нагреве сплавов Nb-H выше температур 200°C не должно было быть каких-

либо особенностей, но первыми проведенными исследованиями это не подтвердилось.

На рисунке 5.2 представлены DSC-сигналы при нагреве проволочных образцов ниобия с разной концентрацией водорода в них. При нагреве на DSC кривых можно выделить два температурных интервала регистрации эндотермических эффектов: низкотемпературный, регистрируемый вблизи температур линии ограниченной растворимости, и высокотемпературный [105], реализуемый при температурах, значительно превышаемых температуры протекания фазовых превращения на ДС Nb-H.

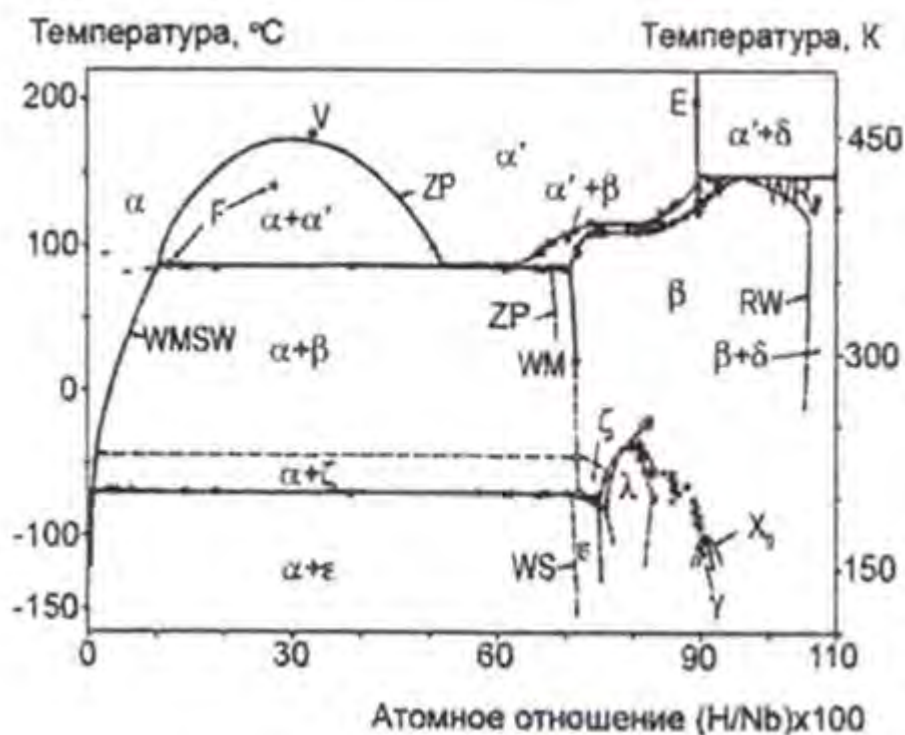


Рисунок 5.1 - Диаграмма состояния Nb-H [98]

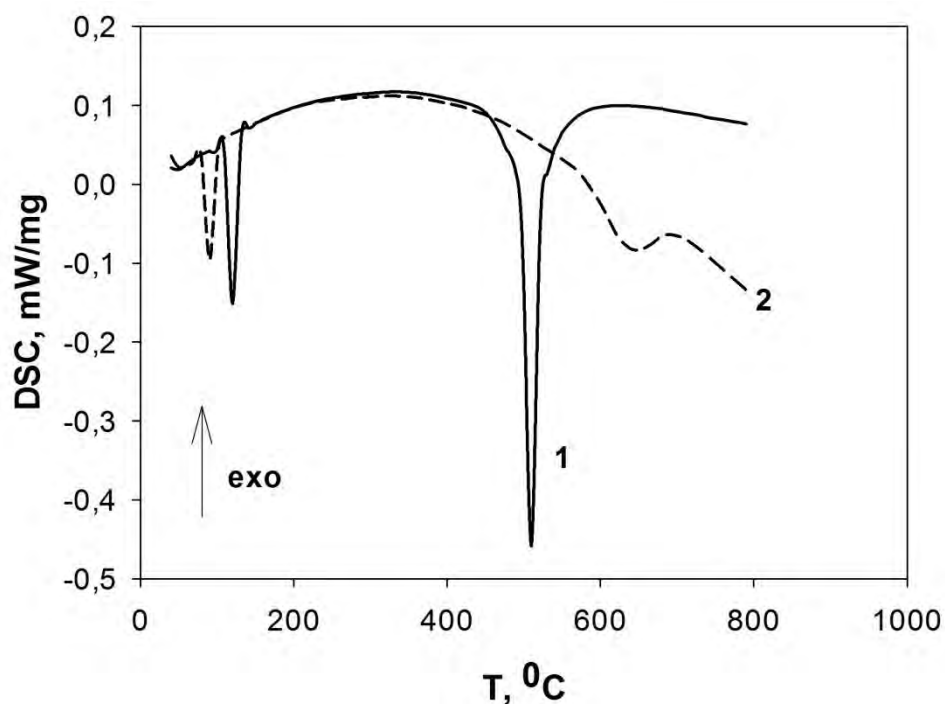


Рисунок 5.2 - Зависимости DSC-сигналов от температуры при нагреве сплавов Nb-H: 1 – с содержанием водорода 22 ат.%, 2 – с содержанием водорода 11 ат.% . Скорость нагрева 10 °C/мин

5.1.1 Низкотемпературные калориметрические эффекты в сплавах Nb-H

Рассмотрим влияние количества введенного водорода на низкотемпературные калориметрические эффекты. На рисунках 5.3, 5.5 представлены DSC-сигналы при нагреве и охлаждении сплавов Nb-H с разной концентрацией водорода.

Согласно ДС при переходе линии ограниченной растворимости в образце с малым количеством водорода при нагреве и охлаждении на DSC кривых наблюдается скачок поглощения (выделения) тепловой энергии (рисунок 5.3). Эти процессы в районе температур 30 – 200°C в сплавах носят черты фазовых переходов I рода (максимум второй производной совпадает с минимум DSC-сигнала на рисунке 5.4). Появление какого-либо экзотермического пика не следует из ДС, поскольку количество гидридной фазы, участвующей в превращении, согласно правилу отрезков, незначительно. При малом содержании водорода вторая производная DSC-сигнала при нагреве

имеет достаточно простой вид (рисунок 5.4) и описывается одноступенчатым превращением.

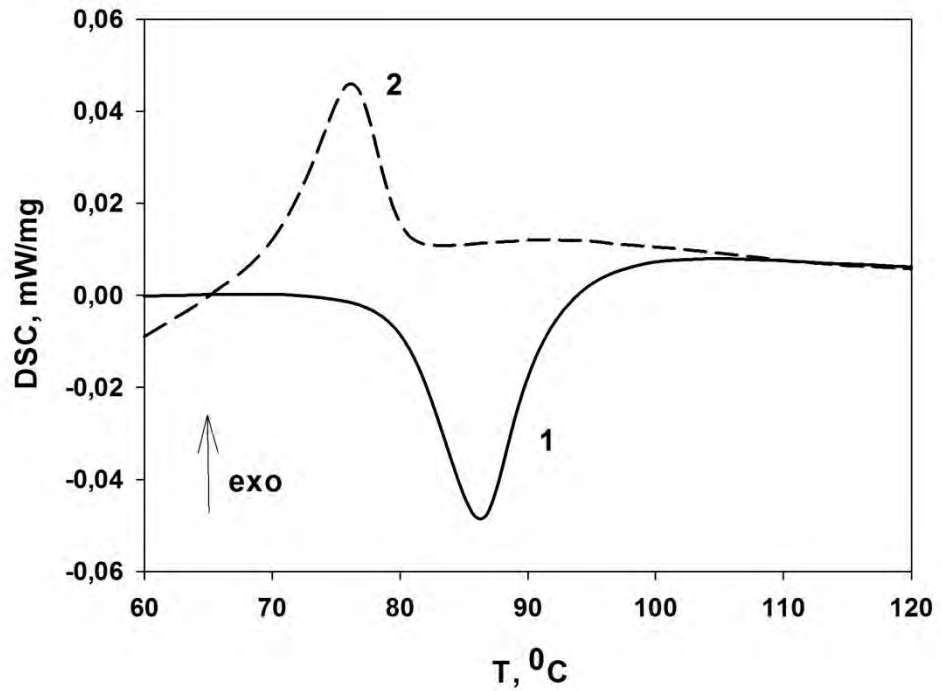


Рисунок 5.3 - Зависимости DSC-сигналов от температуры нагрева (1) и охлаждения (2) сплава Nb-H (11 ат.% H) со скоростью 10 °C/мин.

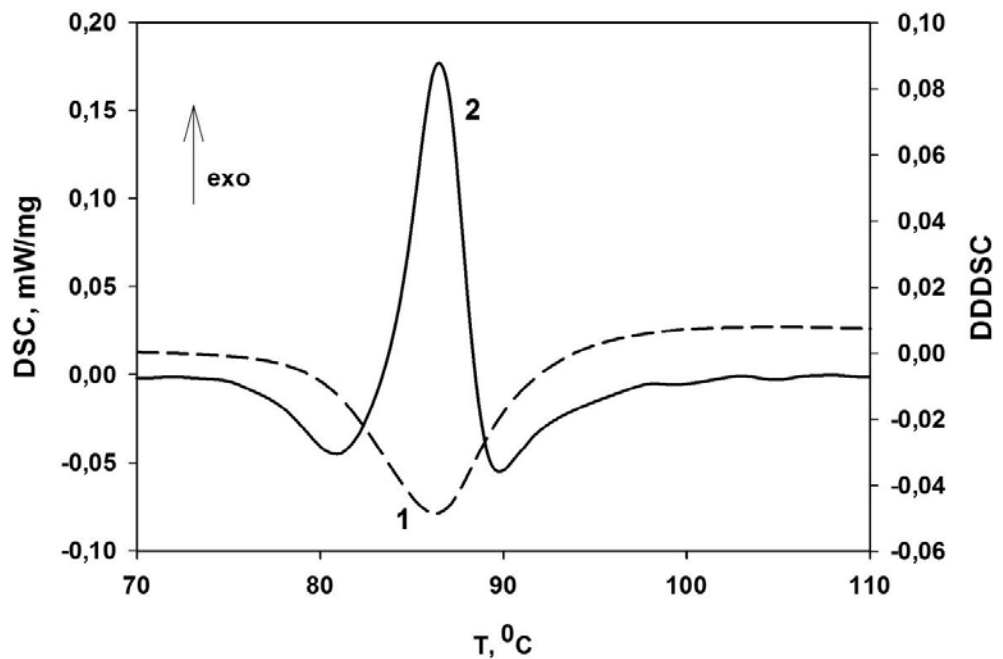


Рисунок 5.4 - Зависимость DSC-сигнала (1) и DDDSC (2) от температуры нагрева со скоростью 10 °C/мин сплава Nb-H (11 ат.% H).

При увеличении концентрации водорода (рисунок 5.5), во-первых, увеличивается гистерезис калориметрических эффектов нагрева и охлаждения, во-вторых, интервалы эндо- и экзо- превращений осуществляются при температурах много выше, а в третьих, увеличивается тепловой эффект поглощаемого при нагреве или выделяемого при охлаждении тепла [106].

Несмотря на то, что тепловой эффект увеличивается при увеличении концентрации водорода, его величина небольшая $\approx 2 - 26$ Дж/г, по сравнению с другими превращениями в содержащих водород сплавах (например, в гидридах титана). Так как превращения в таких системах, в основном, обусловлены перестановкой атомов водорода в окта- и тетра- порах, а атомы металлов почти не перестраиваются, соответственно и тепловые эффекты имеют небольшую величину.

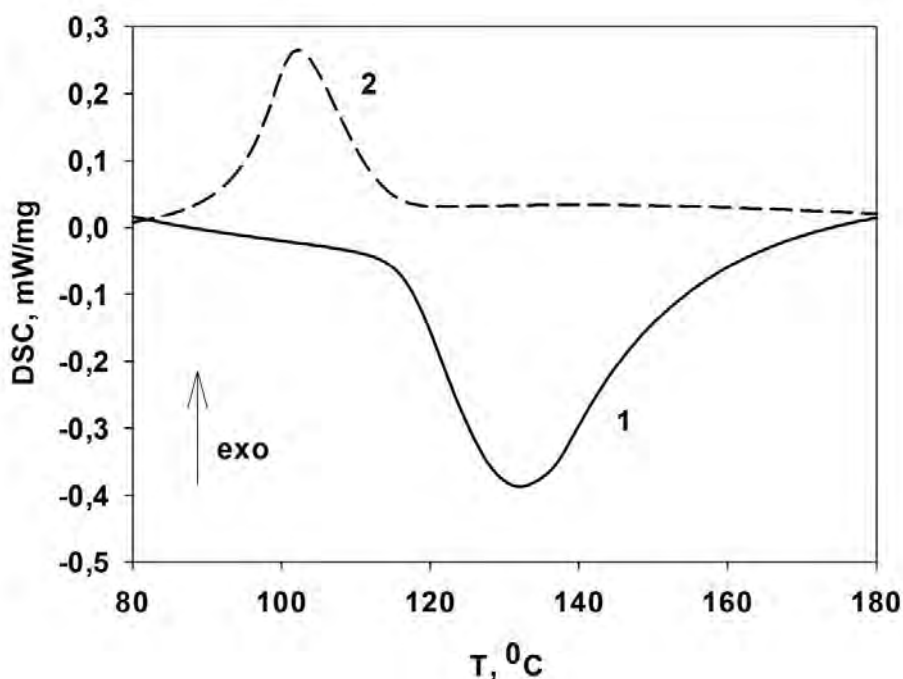


Рисунок 5.5 - Зависимости DSC-сигналов от температуры нагрева (1) и охлаждения (2) сплава Nb-H (22 ат.% H). Скорости нагрева и охлаждения 20 °С/мин

При нагреве сплава с большим содержанием водорода, структура эндотермического пика усложняется (по сравнению с образцом с меньшим содержанием водорода) и описывается наложением двух подпиков, расположенных в близких температурных интервалах (рисунок 5.6).

Максимумы первого и второго подпиков расположены при температурах 125°C и 140°C соответственно.

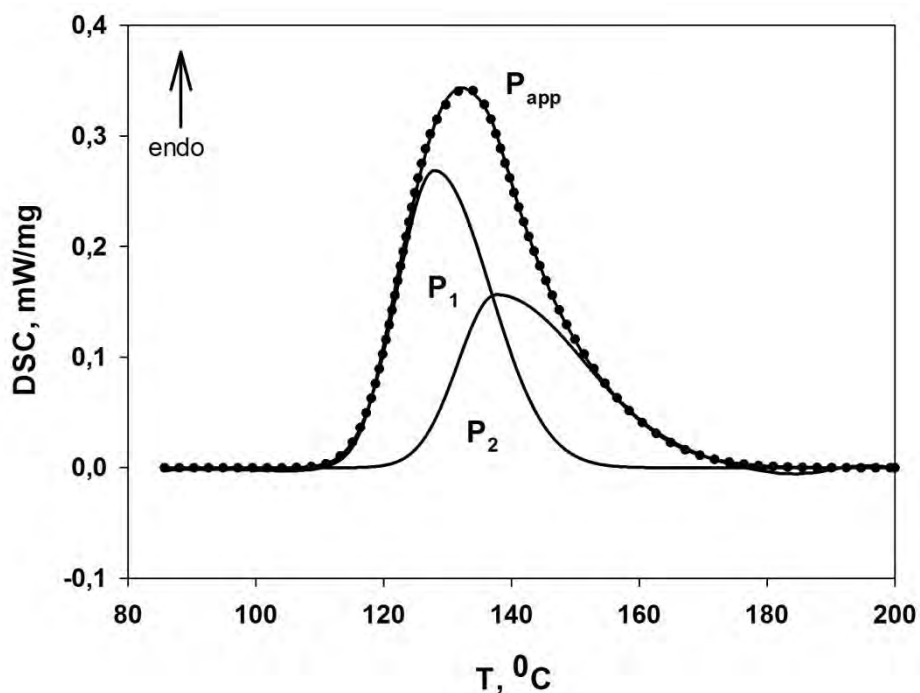


Рисунок 5.6 - Результат аппроксимации (P_{app}) эндотермического пика при нагреве DSC-сигнала двумя подпиками P_1 и P_2 для сплава Nb-H (22 ат.% H). Экспериментальные данные представлены в виде точек.

Экзотермический пик при охлаждении также можно аппроксимировать как суперпозицию из двух частично накладывающихся друг на друга подпиков (рисунок 5.7) с максимумами скорости протекания процессов при температурах 109°C (для подпика P_1) и 100°C (для подпика P_2).

При нагрева образцов с достаточно маленькой скоростью ($5^{\circ}\text{C}/\text{мин}$) регистрируется дифференцирование эндотермических пиков (рисунок 5.8, кривая 1). С увеличением скорости нагрева образцов до $40^{\circ}\text{C}/\text{мин}$ диапазон превращения становится шире, а максимум экзотермического пика фиксируется при более высоких температурах (рисунок 5.8, кривые 2, 3). Энергия активации составляет 191 ± 50 КДж/моль. Еще одной особенностью исследуемых процессов является то, что при термоциклировании тепловые эффекты (по модулю) при охлаждении всегда несколько больше, чем при нагреве [107].

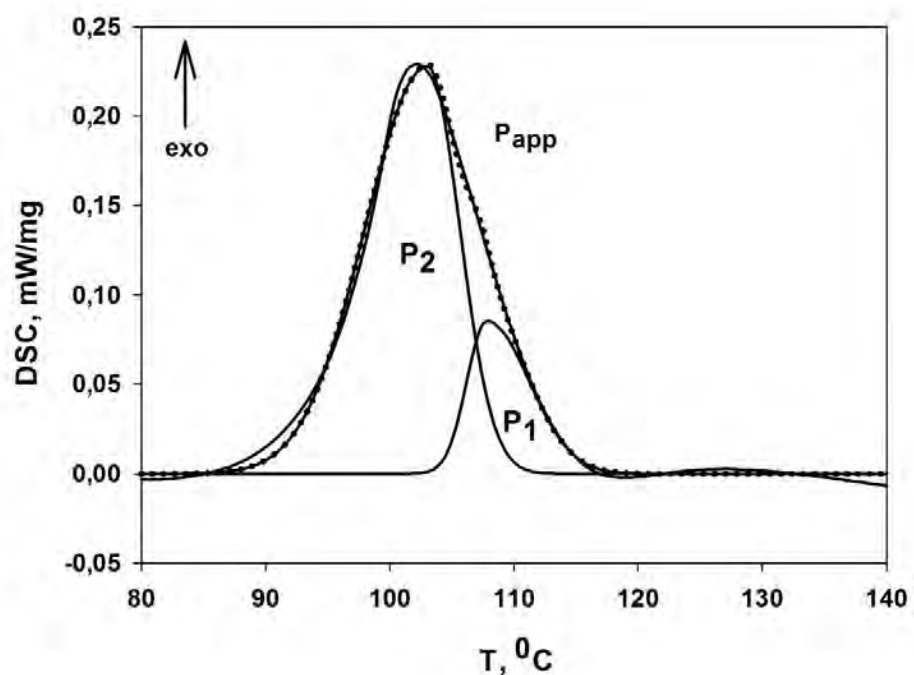


Рисунок 5.7 - Результат аппроксимации (P_{app}) низкотемпературного экзотермического пика DSC-сигнала двумя подпиками P_1 и P_2 для сплава Nb-H (22 ат.% H).

Экспериментальные данные представлены в виде точек.

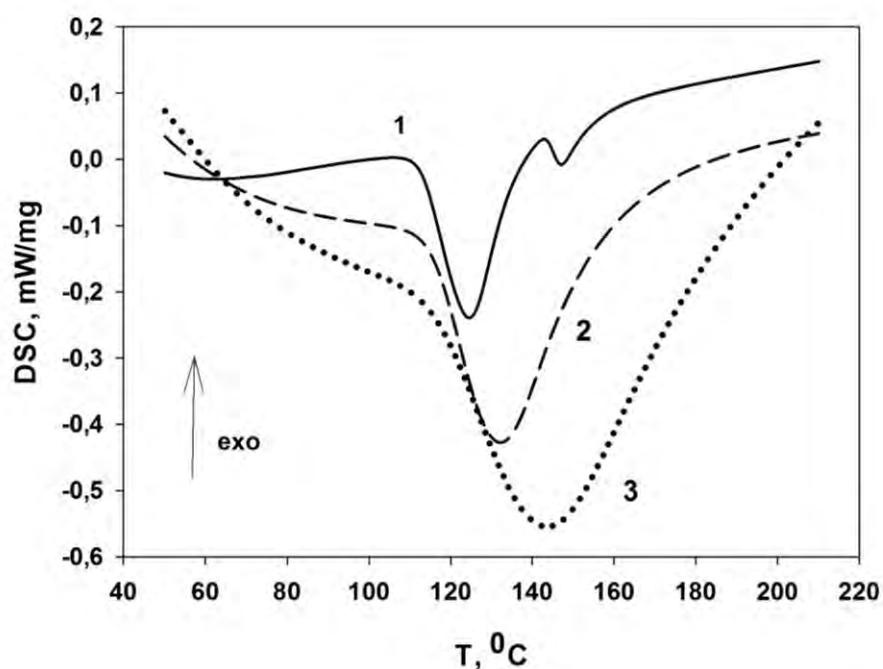


Рисунок 5.8 - Зависимости DSC-сигналов от температуры нагрева сплава Nb-H (22 ат.% H) с разными скоростями: 1 - 5 °C/мин, 2 - 20 °C/мин, 3 - 40 °C/мин.

Как отмечалось ранее, зафиксированные на DSC кривых, калориметрические эффекты [108] характеризуют фазовый переход первого

рода (температуры пиков вторых производных сигнала совпадают с пиком DSC-сигнала). Однако, в данном температурном интервале на ДС происходит только выделение гидридной фазы из твердого раствора, α -фазы, которое, согласно правилу фаз, не является процессом с нонвариантным равновесием, следовательно не должно приводить к каким либо калориметрическим эффектам.

По всей видимости, эти калориметрические эффекты обусловлены процессами образований концентрационных флуктуаций несколько ниже (при нагреве) или выше (при охлаждении) линии ограниченной растворимости гидридной фазы в твердом растворе водорода в этих металлах [109]. Следовательно, сразу поле перехода линии ограниченной растворимости при охлаждении происходит спонтанное образование большого числа новых кристаллов. Следствием развития этого процесса является появления экзотермического эффекта на кривой охлаждения. Дальнейший рост возникших гидридных образований не приводит к заметным калориметрическим эффектам.

5.1.2 Высокотемпературные калориметрические эффекты в сплавах Nb-H

Как говорилось ранее, существование высокотемпературного эндотермического эффекта в районе температур 400 – 700 °С ранее не предполагалось (рисунок 5.2). В районе эндотермического пика на термогравитационных кривых регистрируется потеря массы образца, обусловленная, как мы считаем, выделением водорода из образца (рисунок 5.9, кривая 2).

На рисунке 5.10 представлена первая производная TG сигнала, практически совпадающая по виду с изменением сигнала DSC. Это указывает на сильную взаимосвязь кинетики эвакуации водорода с калориметрическими эффектами при нагреве [63].

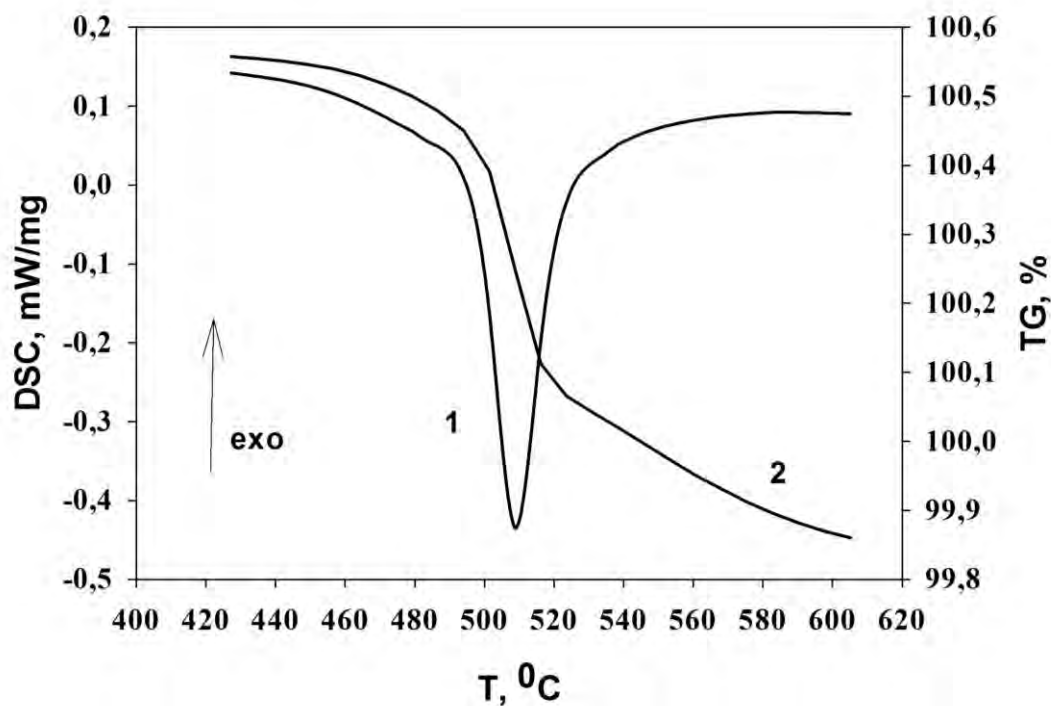


Рисунок 5.9 - Зависимости DSC-сигнала (1) и TG-сигнала (2) от температуры нагрева для сплава Nb-H (с содержанием водорода 22 ат.%). Скорость нагрева 5°C/мин.

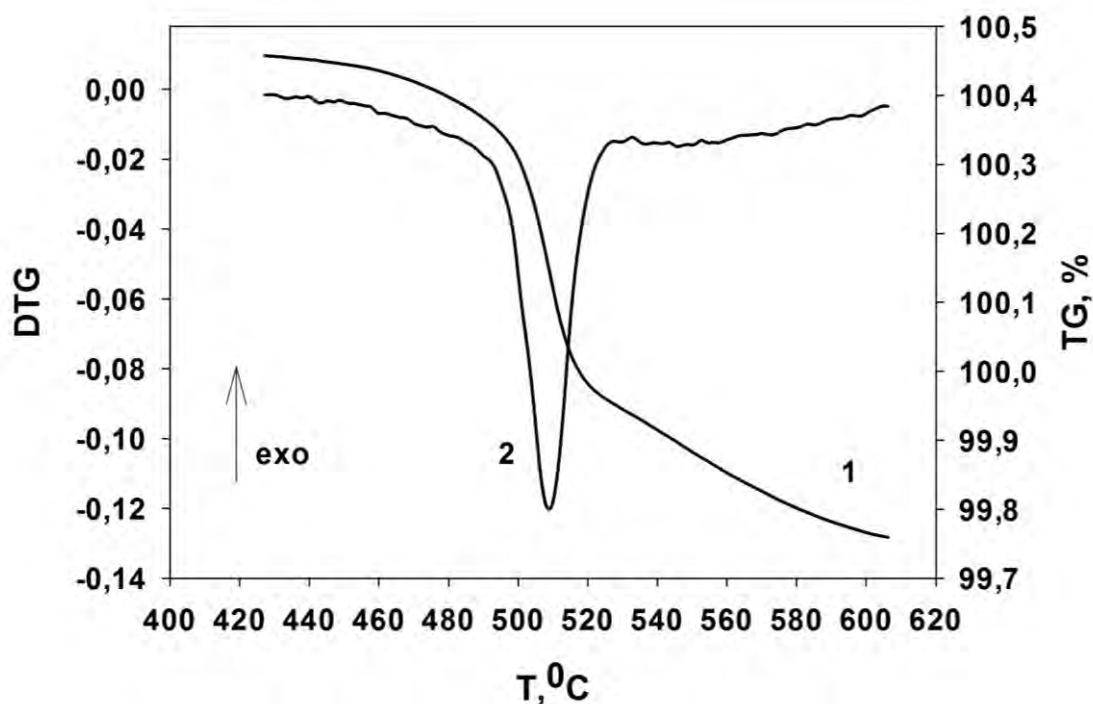


Рисунок 5.10 - Зависимости TG-сигнала (1) и DTG (2) от температуры нагрева для сплава Nb-H (22 ат.% H), при скорости нагрева 5 °C/мин.

По формальным признакам, в частности, по температуре пика второй производной сигнала DSC (рисунок 5.11), данный высокотемпературный эффект обусловлен ФП первого рода. Структура данного эндотермического процесса представляет собой наложение двух подпроцессов с достаточно близкими температурами их реализации (рисунок 5.12).

Такой высокотемпературный эндотермический процесс при нагреве сплавов Nb-H 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.

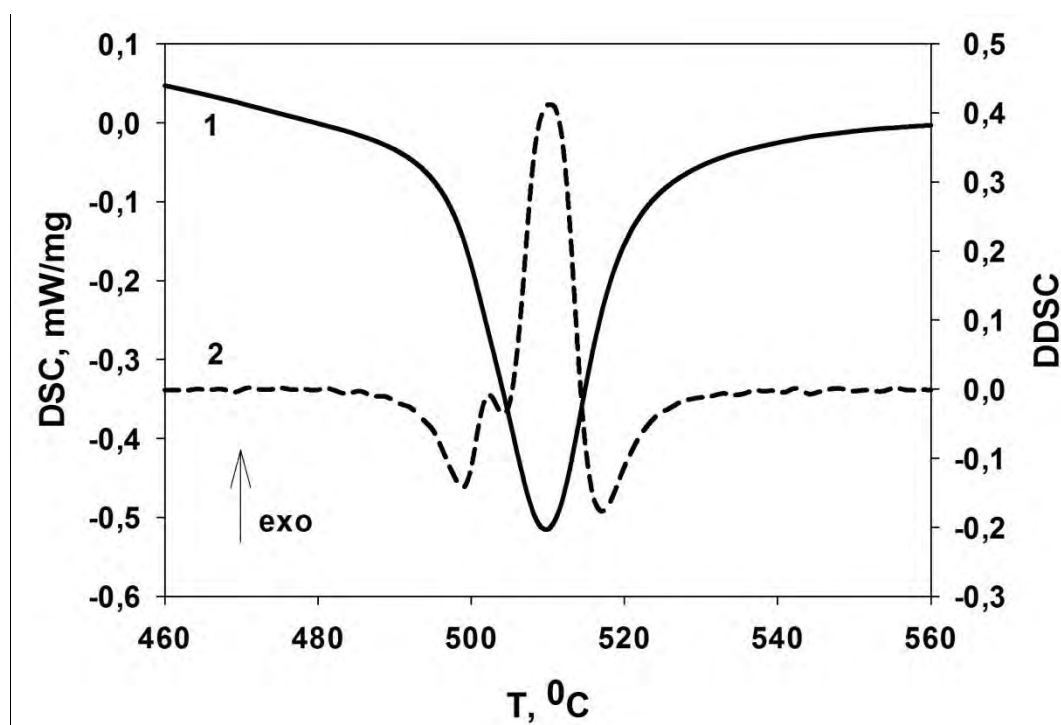


Рисунок 5.11 - Зависимости DSC-сигнала (1) и DDDSC (2) от температуры нагрева для сплава Nb-H (с содержанием водорода ≈ 22 ат.%), при скорости нагрева $5^\circ\text{C}/\text{мин}$

Представленные высокотемпературные процессы не описываются в классических ДС, так как при нагреве выше 400°C не ожидалось никаких превращений. С целью объяснения, появления данного высокотемпературного эндотермического эффекта, можно предположить, что при нагреве на высокие температуры (в среде с низким парциальным давлением водорода) появляется возможность эвакуации водорода из α - фазы [92], что коррелирует с данными полученными авторами в работе [97].

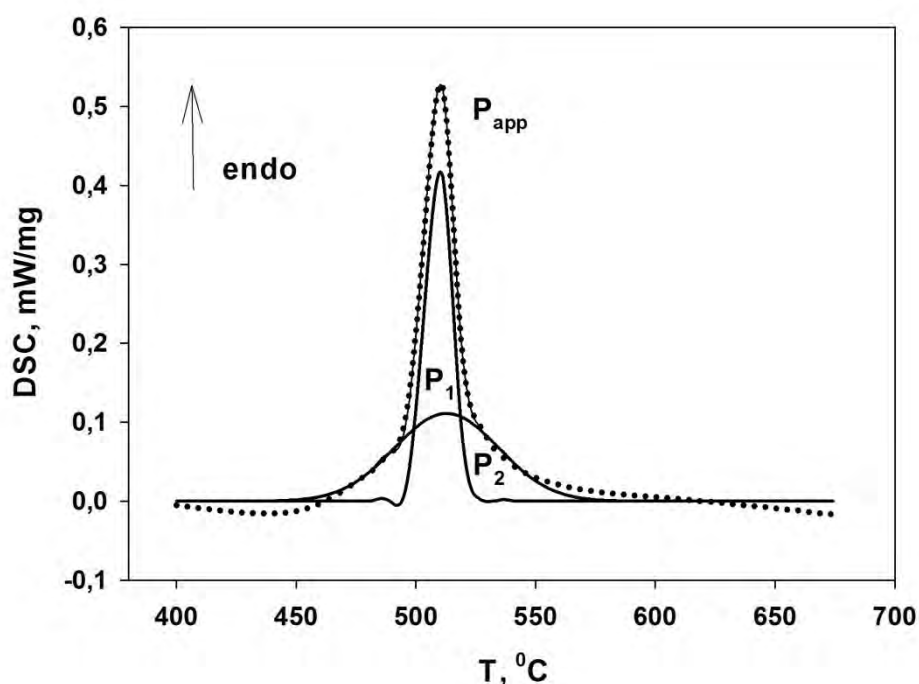


Рисунок 5.12 - Результат аппроксимации (P_{app}) высокотемпературного эндотермического пика DSC-сигнала двумя подпиками P_1 и P_2 для сплава Nb-H (22 ат.-% H).

Экспериментальные данные представлены в виде точек.

По всей видимости, данные высокотемпературные эффекты обусловлены перестройкой частично упорядоченной по водороду структуры квазиоднородного твердого раствора в полностью разупорядоченную по водороду α - фазу, с последующим выходом водорода из образца. Кроме того, при нагреве увеличивается водородопроницаемость окисных пленок, запирающих водород, в сплаве после его электролитического насыщения водородом. 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.

При последующем охлаждении такого сплава не зарегистрированы калориметрические эффекты, обусловленные выделением гидридной фазы из твердого раствора.

5.2 Калориметрические эффекты при термоциклировании сплавов системы Та-Н

С целью определения общих закономерностей калориметрических эффектов в сплавах металлов V группы-водород, рассмотрим характер изменения DSC кривых сплавов системы Та-Н. Диаграмма состояния Та-Н [98] приведена на рисунке 5.13.

На рисунке 5.14 представлена кривая нагрева DSC-сигнала для сплава Та-Н, содержащего 41 ат.% водорода. Аналогично сплавам Nb-Н, на кривой нагрева можно выделить две температурные области с ярко выраженными эндотермическими эффектами: низкотемпературную в интервале 30- 60 °С и высокотемпературную в интервале 600-750 °С.

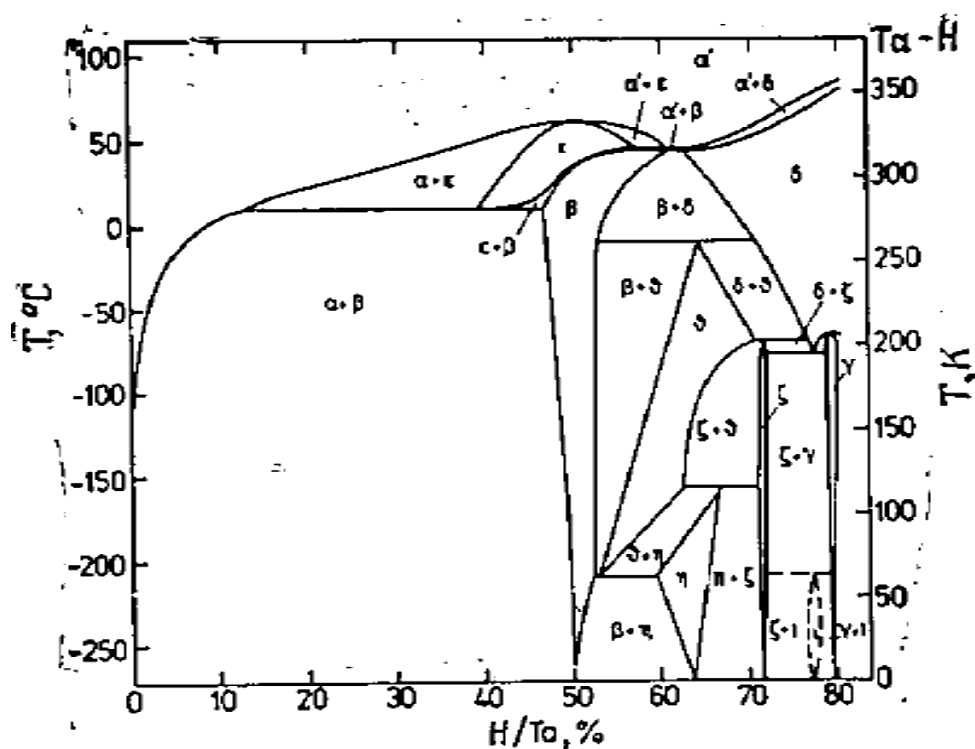


Рисунок 5.13 - Диаграмма состояния Та-Н [98]

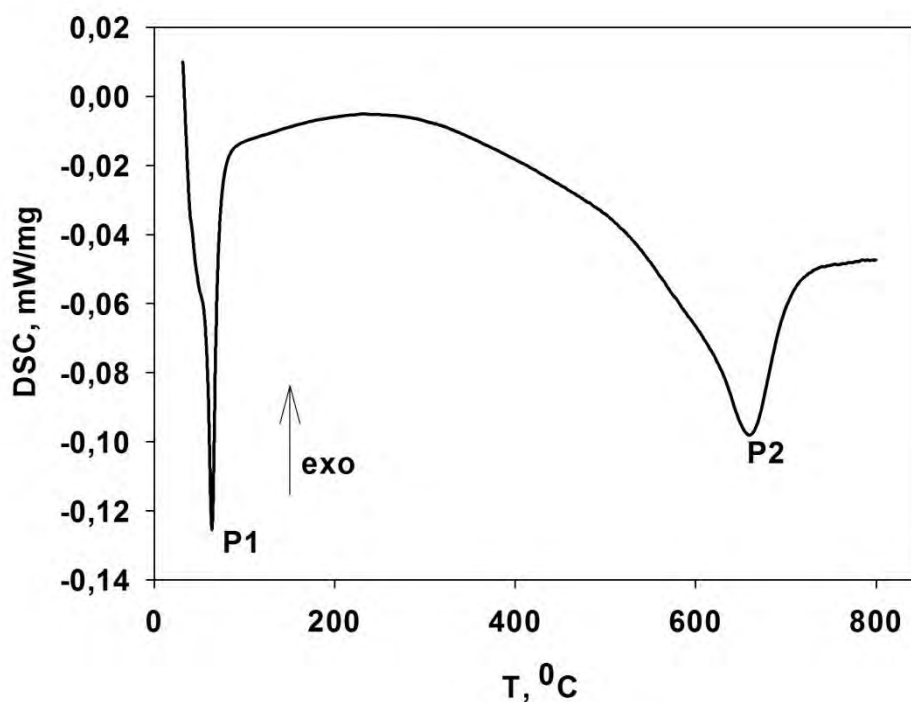


Рисунок 5.14 - Зависимость DSC-сигнала (1) от температуры нагрева для сплава Та-Н (с содержанием водорода 41 ат.%). Пик P1 описывает низкотемпературную область, пик P2 описывает высокотемпературную область. Скорость нагрева 5 °С/мин [109]

5.2.1 Низкотемпературные калориметрические эффекты в сплавах Та-Н

Рассмотрим более подробно первую область температур до 100⁰С, где согласно ДС (рисунок 5.13), происходит растворение (при нагреве) или выделение (при охлаждении) гидридной фазы.

На рисунке 5.15 и рисунке 5.16 представлены кривые изменения низкотемпературных калориметрических эффектов при нагреве и охлаждении сплава Та-Н, а также вторые производные этих DSC-сигналов.

Как было отмечено ранее, низкотемпературный эндотермический процесс, по всей видимости, описывает растворение/выделение ϵ -фазы, согласно ДС. Эндотермический эффект при нагреве появляется намного раньше, чем исчезает ϵ -фаза (рисунок 5.15) и заканчивается при температуре 73 °С, которая расположена в области существования только твердого раствора α -фазы, согласно ДС Та-Н [98].

Вид DDDSC при нагреве указывает на протекание ФП 1 рода и многоступенчатость эндотермического процесса (рисунок 5.15), структуру которого можно представить наложением друг на друга двух подпроцессов (рисунок 5.16).

При увеличении скорости нагрева образца до 40 °С/мин, во-первых, температура пика протекания процесса повышается, во-вторых, расширяется температурный интервал протекания процесса, в-третьих, тепловой эффект протекания процесса уменьшается. Энергия активации, оцененная методом Киссинджера [8-10], составила 160 ± 25 кДж/моль.

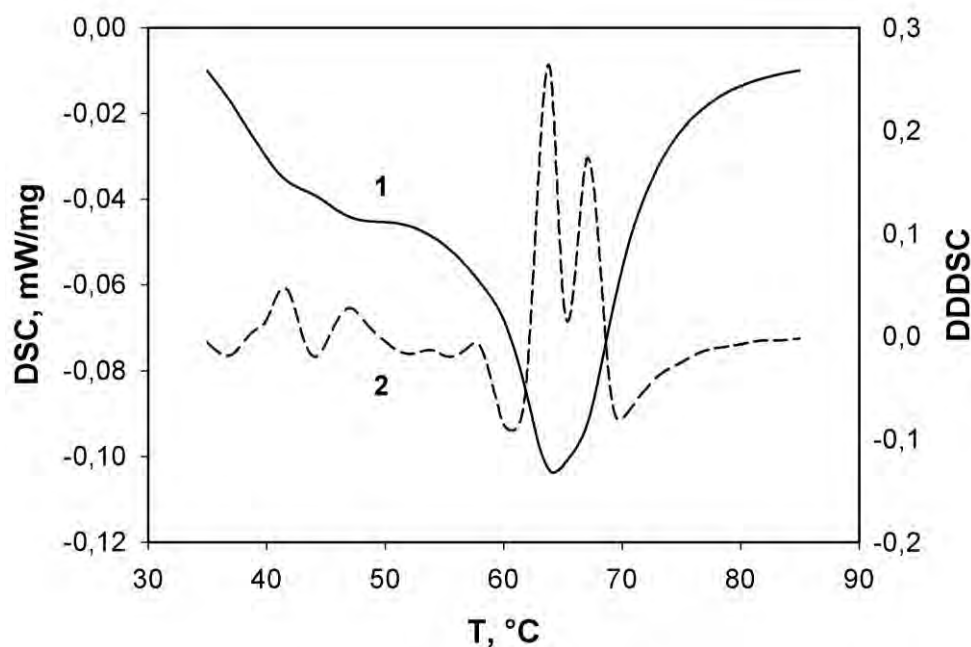


Рисунок 5.15 - Зависимости DSC-сигнала (1) и DDDSC (2) от температуры нагрева для сплава Та-Н (с содержанием водорода 41 ат.%). Скорость нагрева сплава составляла 5 °С/мин

При охлаждении регистрируется экзотермический эффект в интервале температур 55-43 °С (рисунок 5.17). Данный температурный интервал достаточно близок по расположению к линии растворимости на ДС Та-Н. Вторая производная сигнала DSC при охлаждении также имеет сложный характер, температура минимума DDDSC совпадает с максимумом кривой DSC, что является формальным признаком ФП первого рода. Структуру

экзотермического пика можно аппроксимировать двумя накладывающимися друг на друга подпиками (рисунок 5.18).

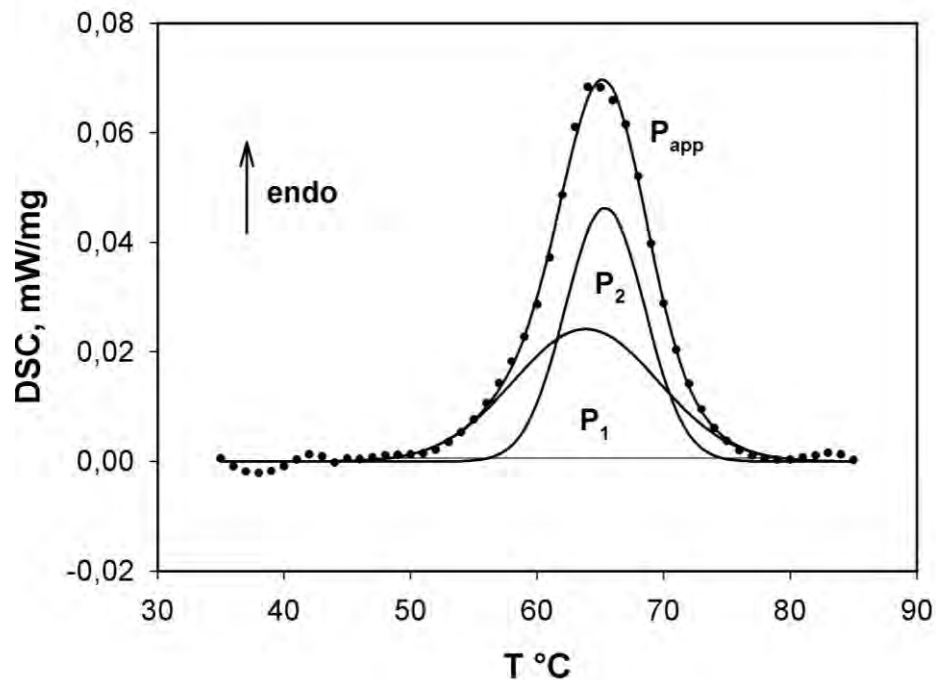


Рисунок 5.16 - Результат аппроксимации (P_{app}) эндотермического пика DSC-сигнала при нагреве двумя подпиками P_1 и P_2 для сплава Та-Н (с содержанием водорода 41 ат.%), экспериментальные данные представлены точками.

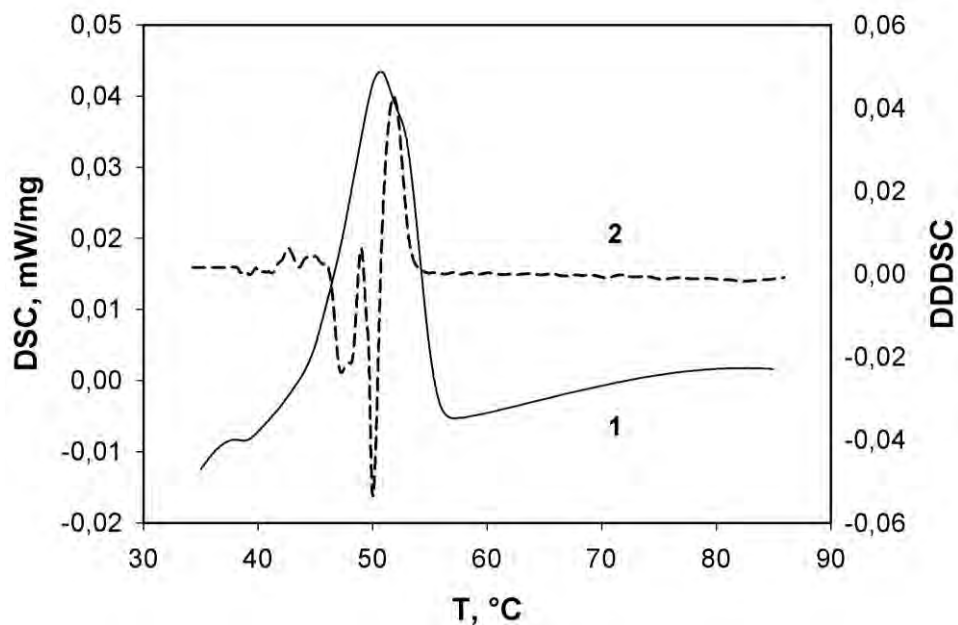


Рисунок 5.17 - Зависимость DSC-сигнала (1) от температуры охлаждения и DDDSC - вторая производная сигнала (2) для сплава Та-Н (с содержанием водорода 41 ат.%). Скорость охлаждения составляла 5 °C/мин

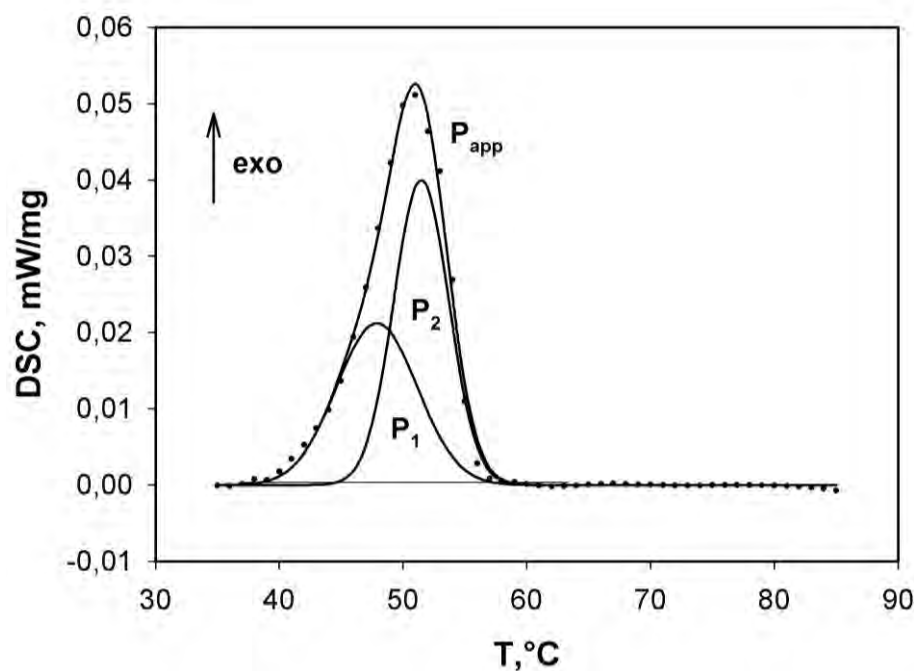


Рисунок 5.18 - Результат аппроксимации (P_{app}) низкотемпературного экзотермического пика при охлаждении DSC-сигнала двумя подпиками P_1 и P_2 для сплава Ta-H (с содержанием водорода 41 ат. %). Экспериментальные данные представлены в виде точек.

Появление экзотермического пика с мультиплетной структурой при охлаждении обусловлено выделением, по всей видимости, некоторой промежуточной гидридной фазы с определенным пространственным расположением атомов водорода. Затем при дальнейшем охлаждении атомы водорода перестраиваются в более устойчивую ϵ -фазу Ta-H. Таким образом, на аппроксимированной кривой DSC-сигнала отчетливо фиксируется двухступенчатая перестройка одного расположения атомов водорода к другому [109].

Двухступенчатый характер аппроксимированной DSC-кривой при нагреве (рисунок 5.16) обусловлен аналогичной перестройкой только в обратном направлении. При нагреве дальний порядок расположения атомов водорода разрушается [109] и образуются области повышенной концентрации водорода, который расположен в них по-новому.

5.2.2 Высокотемпературные калориметрические эффекты в сплавах Ta-H

Рассмотрим высокотемпературную область превращений в сплаве Ta-H, которая описывается эндотермическим эффектом, сопровождающимся потерей массы образца (рисунок 5.19). Как было отмечено в экспериментах сплавов Nb-H, уменьшение массы исследуемого образца при нагреве обусловлено эвакуацией водорода из него. Согласно [110], атомную концентрацию водорода в сплаве Ta-H можно оценить по потере веса образца.

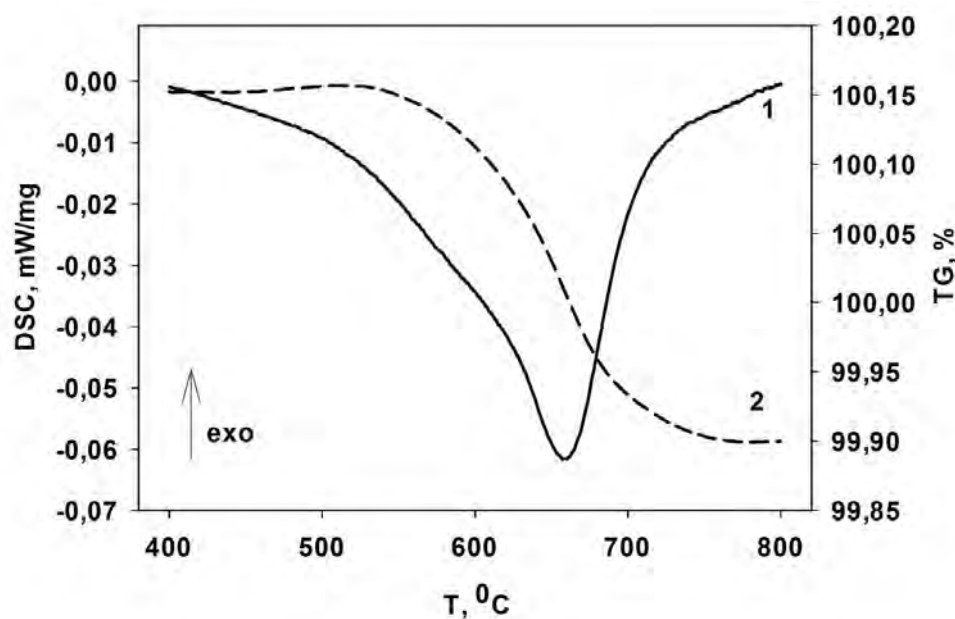


Рисунок 5.19 - Зависимости DSC-сигнала (1) и изменения массы образца TG-сигнала (2) от температуры нагрева для сплава Ta-H (с содержанием водорода 41 ат.%). Скорость нагрева 5°C/мин.

Исходя из данных второй производной DSC-сигнала при нагреве, следует, что данный эндотермический эффект можно отнести к фазовому переходу I рода. Структуру высокотемпературного эндотермического пика можно аппроксимировать двумя подпиками, частично накладывающихся друг на друга (рисунок 5.20). Многоступенчатый характер структуры эндотермического пика, сопровождающийся потерей массы навески [111], характерен как при нагреве сплавов систем Nb-H, так и при разложении гидроксида титана в данном интервале температур.

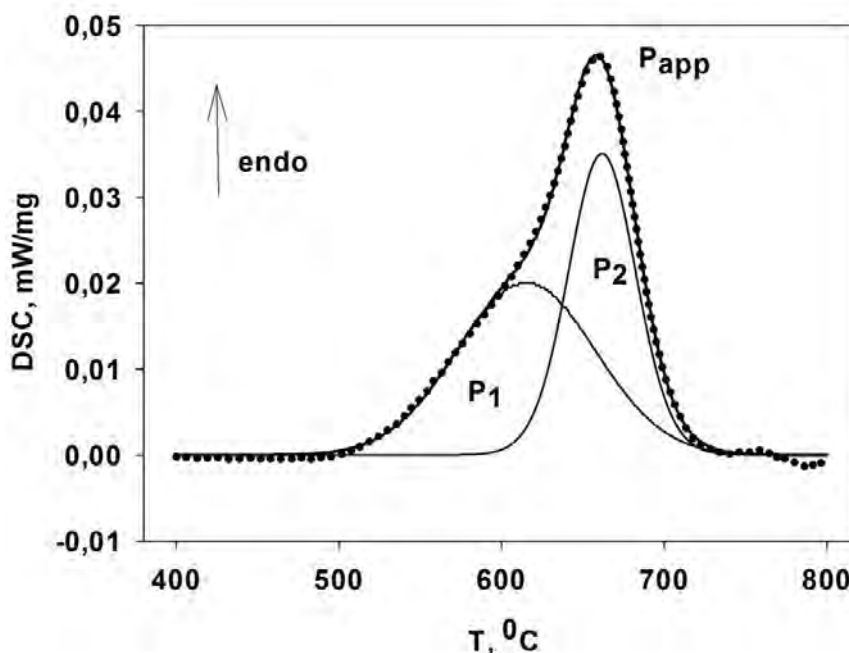


Рисунок 5.20 - Результат аппроксимации (P_{app}) высокотемпературного эндотермического пика DSC-сигнала нагрева двумя подпиками P_1 и P_2 для сплава Nb-H (22 ат.-% H). Экспериментальные данные представлены в виде точек.

При последующем охлаждении такого сплава не зарегистрированы калориметрические эффекты, обусловленные выделением гидридной фазы из твердого раствора, что подтверждает выход значительного количества водорода из образца. При отсутствии, которого выделение гидридной фазы при последующем охлаждении невозможно.

Следует отметить, что при повторном нагреве данного сплава выше $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ не зафиксировано каких-нибудь особенностей на DSC кривых, что также подтверждает отсутствие достаточного количества водорода.

Существенно, что вид первой производной сигнала TG (DTG) почти идентичен изменению сигналу DSC [111] (рисунок 5.21).

Как было предложено для сплавов Nb-H, при нагреве сплава Ta-H возникают участки с повышенным содержанием водорода, обусловленные растворением гидридной фазы и высвобождением водорода. Аналогичная ситуация зафиксирована авторами работ [90, 112] в системе Pd-H.

Когда ослабевают межводородные связи, то он может выходить из сплава при определенных условиях окружающей среды, а также необходимо

увеличение водородопроницаемости поверхностной пленки образца [113], образующейся при насыщении сплавов водородом.

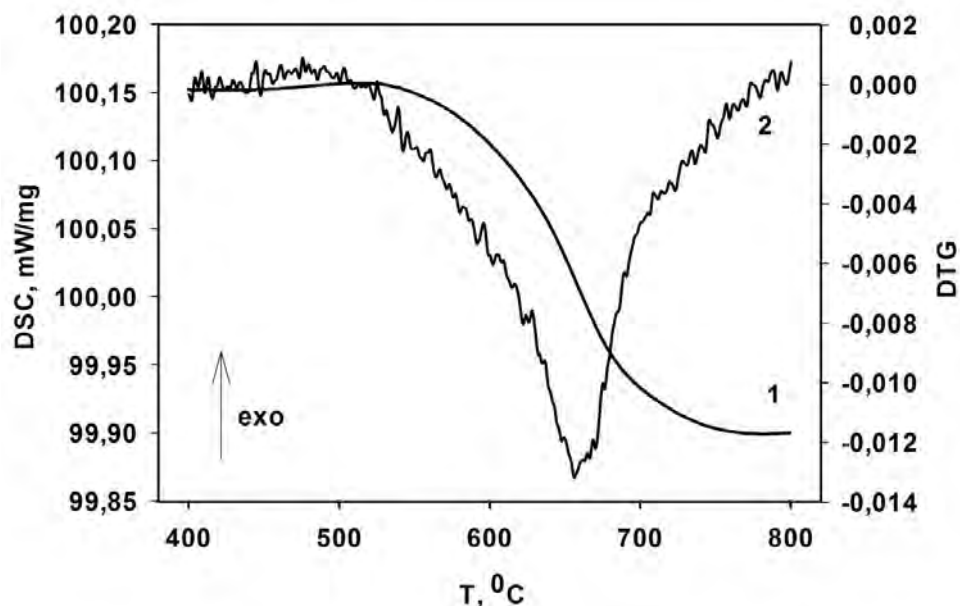


Рисунок 5.21 - Зависимости изменения массы навески TG-сигнала (1) и DTG (2) от температуры нагрева для сплава Та-Н (с содержанием водорода ≈ 41 ат.%). Скорость нагрева $5^\circ\text{C}/\text{мин}$.

Существование двух подпиков в аппроксимированных эндотермических эффектах обусловлено, как мы считаем, образованием нескольких модификаций пространственного расположения атомов водорода в квазиоднородном твердом растворе водорода в тантале [111].

5.3 Калориметрические эффекты в сплавах системы V-H при термоциклировании

Для полноты представлений о поведении при термоциклировании в широком диапазоне температур сплавов металлов V группы – водород, приведем данные, полученные в других работах для сплавов V-H [114, 115]. Классическая диаграмма состояния V-H [98] (рисунок 5.22), показывает что при нагреве выше температур 200°C не должно было быть каких-либо особенностей, но проведенные исследования это не подтвердили.

Полученные в работах [114, 115] DSC-сигналы нагрева образцов ванадия, с различным количеством введенного водорода, приведены на рисунке 5.23. Авторы выделяют три температурных интервала на данных кривых с ярко выраженными эндотермическими эффектами. Кроме того, характер изменения DSC-сигнала меняется при изменении количества водорода в сплаве. Мультиплетный характер эндотермических пиков, сопровождающийся выделением водорода из навески, позволяет отнести данный эффект к типичным для сплавов V группы с водородом.

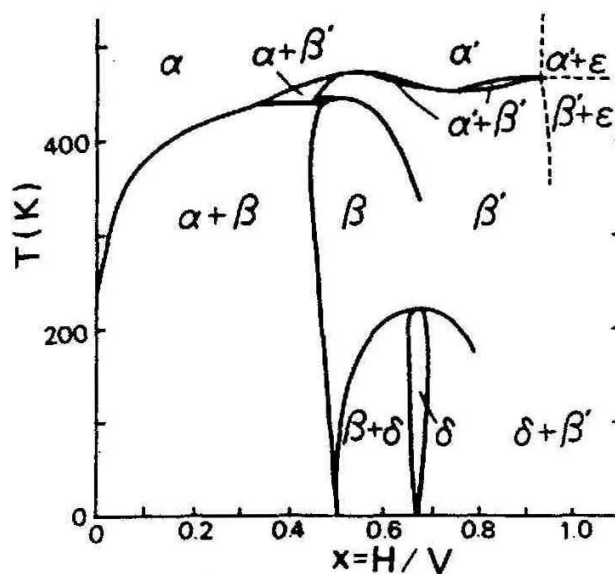


Рисунок 5.22 - Диаграмма состояния V-H [92].

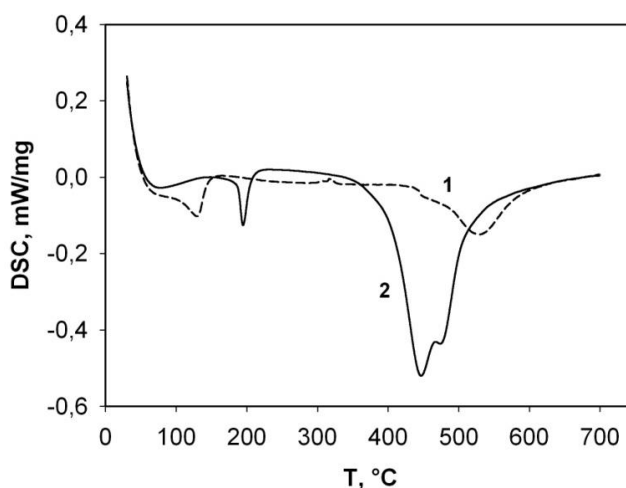


Рисунок 5.23 - Экспериментальные зависимости DSC-сигналов от температуры нагрева для сплавов V-H. 1 – с содержанием водорода 31 ат.%, 2 - 11 ат.% H. Скорость нагрева всех образцов 10 °C/мин.

Таким образом, наблюдается полное совпадение с закономерностями, установленными в настоящей работе для сплавов Nb-H, Ta-H. Это позволяет обобщить результаты DSC анализа по термоциклированию этих трех сплавов.

5.4 Заключение

Методом дифференциальной сканирующей калориметрии сплавов металлов V-группы с введенным в них электролитическим способом водородом (Nb-H, Ta-H) при нагреве зафиксированы два эндотермических эффекта: низкотемпературный, расположенный вблизи линии растворимости, согласно ДС, и высокотемпературный, не ожидаемый по классическим ДС. Оба эффекта носят черты фазового перехода I рода [105].

Низкотемпературные калориметрические эффекты, расположенные в интервале температур 30 – 200 °С, не согласуются с классическими фазовыми диаграммами металлов V группы-водород [106]. По всей видимости, данные низкотемпературные калориметрические эффекты связаны с процессами образований концентрационных флуктуаций вблизи линий растворимости гидридной фазы в твердом растворе водорода в этих металлах [109, 111].

Высокотемпературные эффекты, расположенные в интервале температур 400 – 700 °С, сопровождаются выходом водорода из сплава [107]. По всей видимости, данные высокотемпературные эффекты обусловлены перестройкой частично упорядоченной по водороду структуры квазиоднородного твердого раствора в полностью разупорядоченную по водороду α - фазу, с последующим выходом водорода из образца [108]. Такой эффект схож с DSC-сигналом при разложении гидридной фазы и при нагреве сплавов системы TiNiCu с водородом, которые были рассмотрены ранее.

Глава 6 Дифференциальная сканирующая калориметрия легированных цементуемых и азотируемых сталей

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.

Изученная со времен исследований Д.К. Чернова диаграмма железо-углерод [116-119] есть во всех учебниках по металлосведению, материаловосведению и технологии термической обработки металлов.

Дилатометрия – является наиболее используемым методом исследования структурно-фазовых превращений, протекающих в системах Fe-C. Затем можно выделить термический анализ и, за редким исключением, магнитометрия или анизометрия. Данные методы имеют ряд недостатков: сложно разграничить процессы выделения избыточного феррита или ферритокарбидной смеси, а также определить промежуточное и бездиффузионное превращение [120]. Подобных недостатков лишен метод дифференциальной сканирующей калориметрии. Несмотря на множество преимуществ метода DSC, исследования сталей с его применением достаточно немногочисленны.

В работе [121] методом DSC было установлено, что в заэвтектоидных сталях в температурном интервале $A_m - A_{r1}$, при некоторых условиях, происходит выделение феррита, что противоречит диаграмме состояния Fe-C, согласно которой для заэвтектоидных сталей не должно происходить выделение феррита.

Достаточно интересные наблюдения были зафиксированы методами дифференциальной сканирующей калориметрии при исследовании ФП легированных сталей в работах [122-128]. В частности, впервые был зафиксирован сложный многоступенчатый характер процессов, протекающих при нагреве и охлаждении легированных сталей, которые прежде не фиксировались дилатометрией или анизометрией.

Таким образом, дифференциальная сканирующая калориметрия позволяет расширить наши знания о процессах, протекающих в межкритическом интервале температур. В частности, авторами работы [129] показан двухступенчатый процесс аустенитизации стали 19Х2Г2МНФБА при нагреве. При охлаждении α -фазы, по всей видимости, происходит выделение двух типов мартенсита различной морфологии.

В работе [130] были впервые получены результаты дифференциальной сканирующей калориметрии на сталях У8, стали 50 и Армко железа. В работе показано, что эвтектоидное превращение проходит как минимум в две стадии.

Таким образом, применение DSC позволяет расширить наши представления о структурно-фазовых превращениях в тех системах, которые в настоящее время считаются хорошо изученными. Поэтому с научной и практической точек зрения представлялось целесообразным с использованием, разработанных методик и полученных в работе результатов, изучить методами DSC поведение в межкритическом интервале температур (МКИТ), между точками A_1 и A_3 , легированных сталей, применяемых для цементации и азотирования в ответственном машиностроении. Такие исследования проведены впервые.

6.1 Калориметрические эффекты при термоциклировании стали 12Х2Н4А в МКИТ

Сталь 12Х2Н4А применяется для цементации высоконагруженных деталей в ответственном машиностроении. Рассмотрим первоначально DSC-

кривые нагрева и охлаждения стали 10, с близким к стали 12Х2Н4А содержанием углерода. На рисунке 6.1 приведены DSC-кривые нагрева и охлаждения стали 10. Гистерезис между началом аустенитного и перлитного превращений составляет 52⁰С.

Первый перегиб на кривой нагрева (рисунок 6.2) связан с началом аустенитного превращения при температуре 742⁰С (точка А_{С1}), обусловленного переходом перлита в аустенит. Максимальная скорость протекания превращения зафиксирована при 760⁰С. Окончание процесса аустенитизации зафиксировано при температуре 865⁰С, обусловленное переходом избыточного феррита в аустенит. Следовательно, данная температура соответствует точке А_{С3}, что коррелирует со справочными значениями (А_{С3}=850⁰С) [131]. Общий тепловой эффект процесса составляет Q=-36 Дж/г.

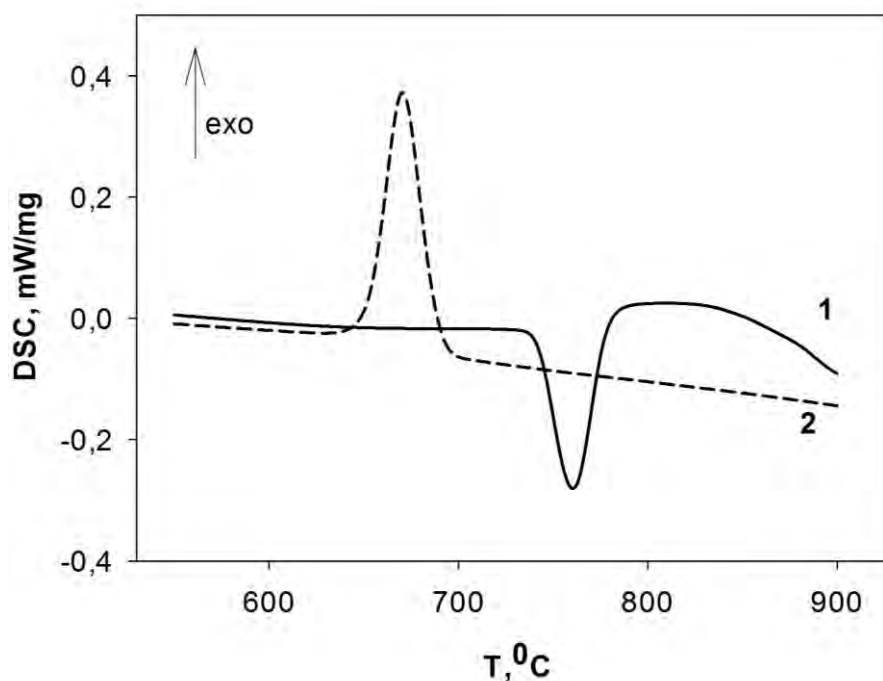


Рисунок 6.1 - Зависимости DSC-сигналов нагрева (1) и охлаждения (2) от температуры для стали 10. Скорость нагрева и охлаждения 10 °С/мин.

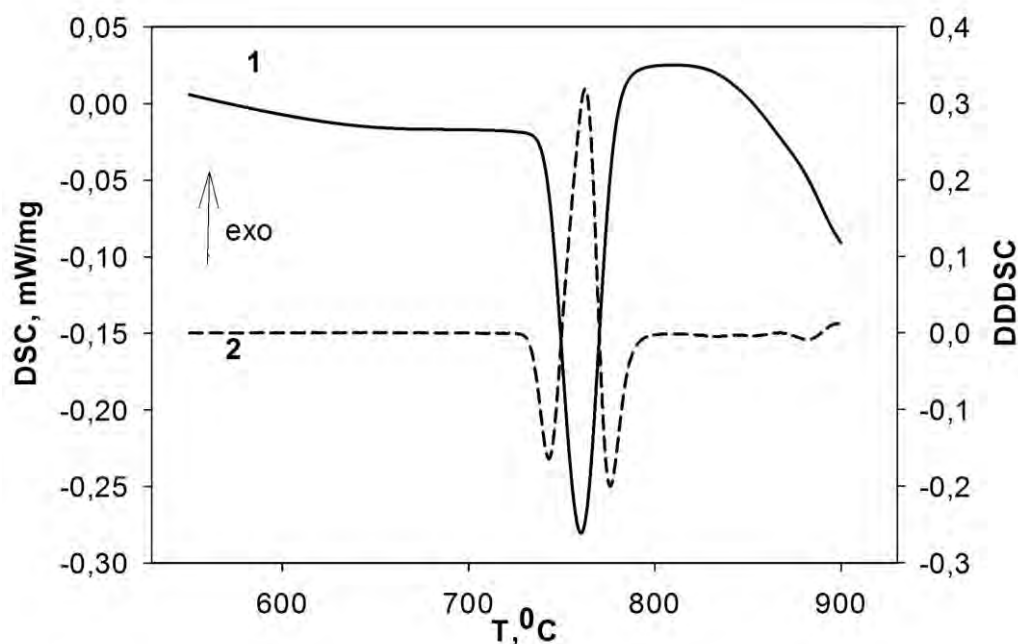


Рисунок 6.2 - Зависимости DSC-сигнала (1) и DDDSC (2) от температуры нагрева стали 10. Скорость нагрева 10 °С/мин.

При охлаждении также как и при нагреве, фиксируется один экзотермический пик (рисунок 6.3). Первый перегиб кривой зафиксирован при температуре 690⁰С, начало перлитного превращения (точка $A_{Г3}$). Максимум скорости превращения достигается при температуре 670⁰С. Окончанию перлитного превращения отвечает температура 652⁰С (точка $A_{Г1}$).

Тепловой эффект превращения $Q = 60$ Дж/г, что достаточно больше эффекта при нагреве. Такая разница тепловых эффектов нагрева и охлаждения обусловлена разным механизмом превращений в этой стали при нагреве и охлаждении. Согласно [130] энергетические затраты на полиморфное превращение при нагреве всегда несколько меньше, чем при охлаждении, так как диффузионная подвижность атомов уменьшается с понижением температуры.

При нагреве и охлаждении совпадение максимумов (минимумов) DSC-сигнала и DDDSC-сигнала отвечает превращению перлита в аустенит (при нагреве) и аустенита в перлит (при охлаждении) при неинвариантном равновесии (фазовый переход I рода).

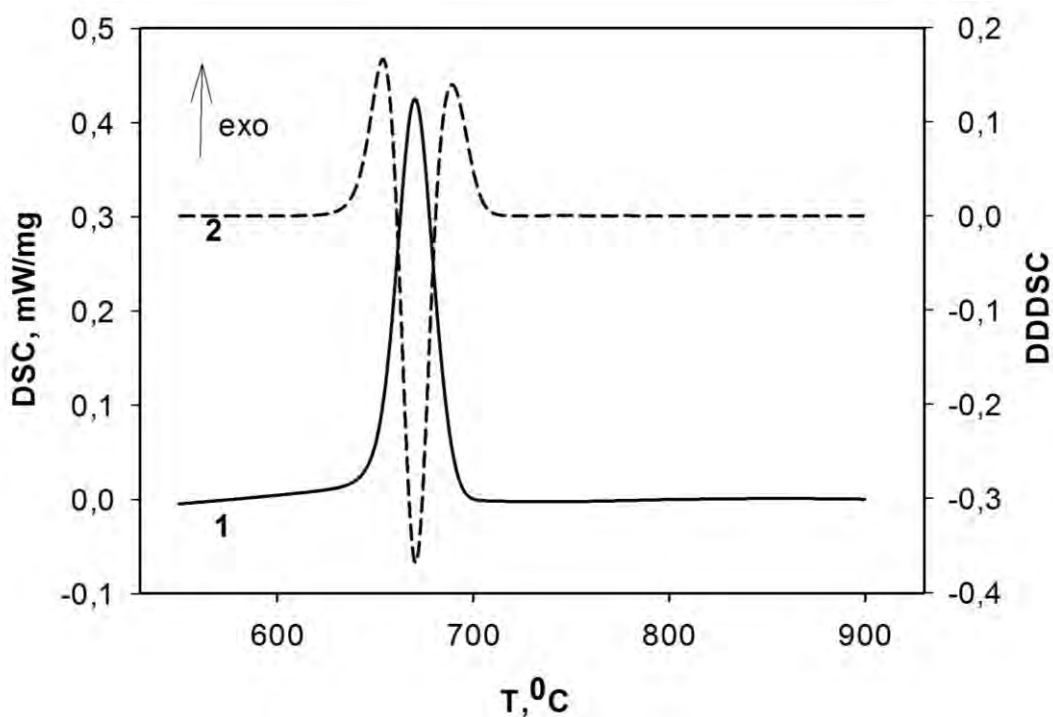


Рисунок 6.3 - Зависимости DSC-сигнала (1) и DDDSC (2) от температуры охлаждения стали 10.

На рисунке 6.4 представлены DSC-сигналы нагрева и охлаждения стали 12X2H4A. Следует отметить, что первый цикл нагрева и охлаждения реализован с измерением DSC и рассматривался как операция по устранению последствий наклепа и других нежелательных воздействий перед тестовыми измерениями. Поэтому для анализа были использованы данные, полученные с DSC-сигналов при повторном нагреве.

Отличительной чертой DSC кривых легированной стали 12X2H4A является наличие, в отличие от углеродистой стали 10, двух пиков на DSC зависимостях нагрева и охлаждения.

Двухступенчатый эндотермический процесс на DSC кривой нагрева обусловлен переходом в аустенитное состояние исходной феррито-цементитной структуры (рисунок 6.4, кривая 1). Началу этого процесса отвечает температура 735°C (точка A_{C1}), завершение (точка A_{C3}) зафиксировано при 820°C . Тепловой эффект превращения $Q = - 6,5$ Дж/г. Таким образом, в

МКИТ наблюдается активный двухступенчатый эндотермический процесс, который отсутствует при нагреве углеродистой стали 10.

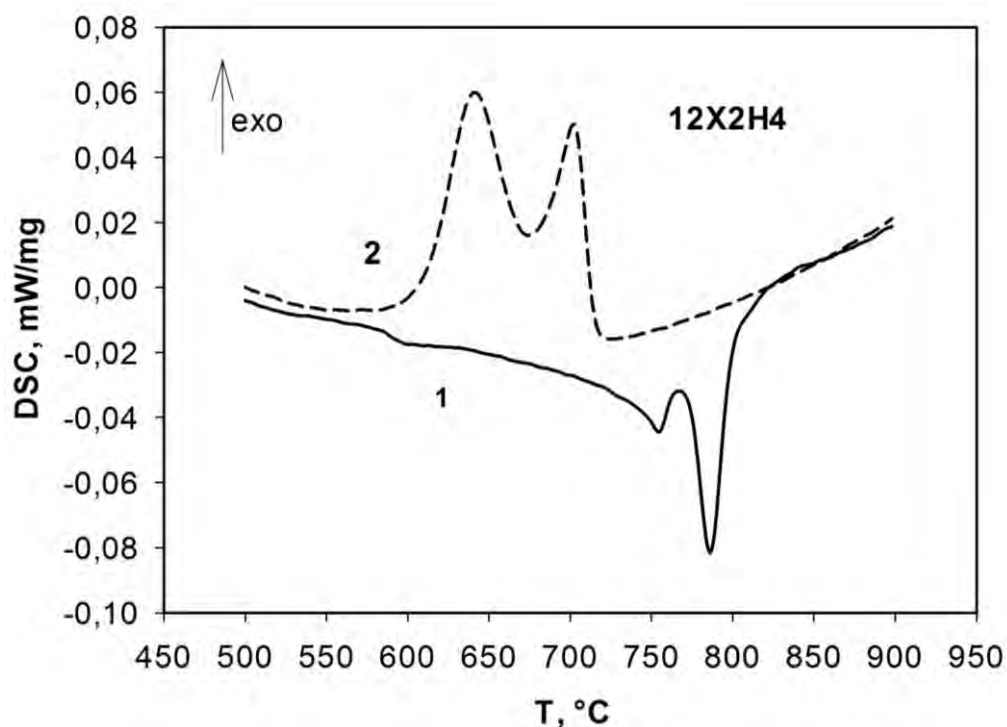


Рисунок 6.4. - Зависимости DSC-сигналов от температуры нагрева (1) и охлаждения (2) стали 12X2H4A. Скорость нагрева и охлаждения 10 °C/мин.

Сложный характер изменения второй производной DSC-сигнала при нагреве (рисунок 6.5, кривая 2) указывает, что при нагреве протекают несколько сменяющих друг друга процесса, обусловленных переходом перлита в аустенит (первый пик около 750°C) и некоторым обособленным процессом в МКИТ такой легированной стали (пик около 790°C). Как было отмечено авторами работ [122-128], процесс аустенитизации в легированных низкоуглеродистых сталях протекает в несколько стадий. Однако природа их достоверно не установлена. Согласно общим представлениям при нагреве в МКИТ происходит рост аустенита за счет ферритной составляющей. По всей видимости, данный пик (около 790°C) отвечает за растворение избыточного феррита.

Эндотермические пики при нагреве можно аппроксимировать двумя последовательно следующими друг за другом процессами (рисунок 6.6), таким

образом, процесс перехода в аустенитное состояние осуществляется в две стадии [132].

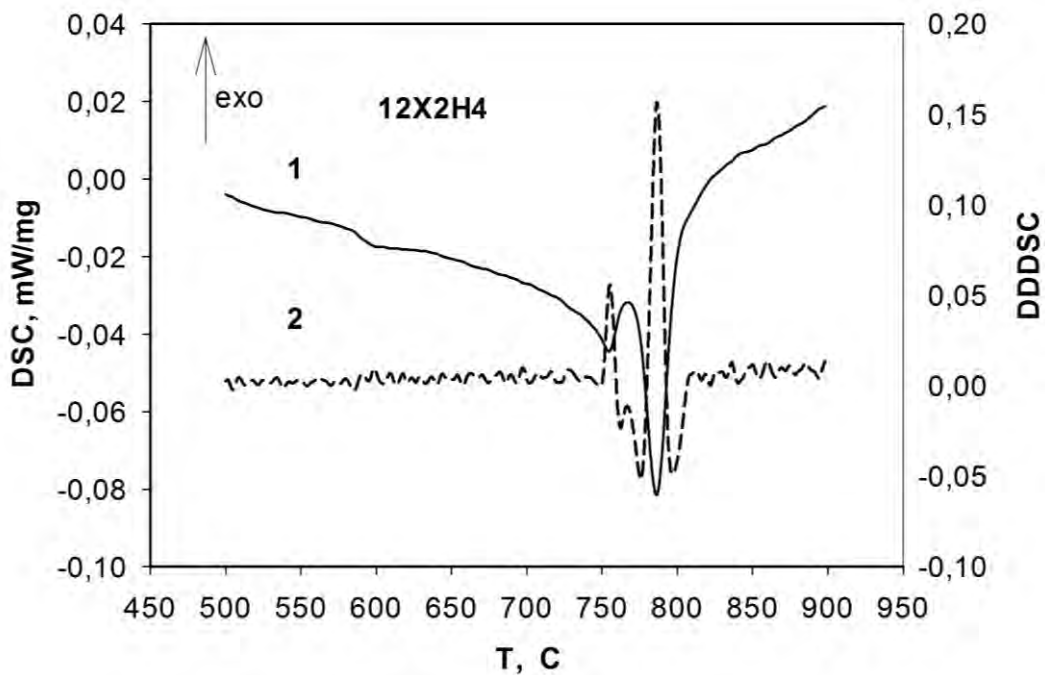


Рисунок 6.5. - Зависимости DSC-сигнала (1) и DDDSC (2) от температуры нагрева стали 12X2H4A. Скорость нагрева 10 °С/мин.

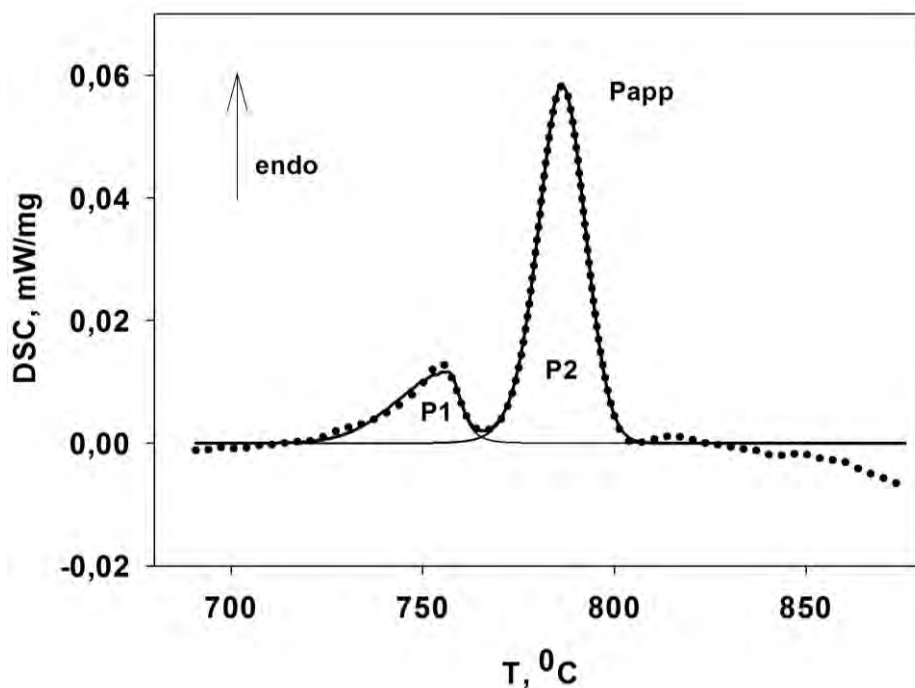


Рисунок 6.6 - Результат аппроксимации (P_{app}) эндотермического пика DSC-сигнала нагрева двумя подпиками P_1 и P_2 стали 12X2H4A. Экспериментальные данные представлены в виде точек.

Более высокие значения критических точек по сравнению со сталью 10 обусловлены легированием стали.

Соответственно, из данных DSC следует, что оптимальной температурой аустенитизации данной стали является 830-850 °С. Нагрев до этих температур гарантирует в стали получение гомогенного аустенита, что согласуется со справочными данными, согласно которым, аустенитизация заканчивается выше 800°С.

При охлаждении (рисунок 6.4, кривая 2) наблюдается расщепление экзотермического эффекта на высокотемпературный (первый), максимум скорости которого наблюдается при 700 °С, и низкотемпературный (второй) с максимумом скорости протекания при 640 °С.

Первый из них (высокотемпературный), по всей видимости, связан с парциальным характером выделения избыточного феррита из аустенита, так как не зафиксирован максимум на DDDSC-второй производной сигнала DSC (рисунок 6.7). Для этого процесса характерен скачок скорости выделения тепла при переходе точки A_{r3} . Классическая ДС Fe-C такого эффекта не предполагает.

Второй пик (рисунок 6.7) связан с образованием феррито-цементитной смеси (перлита) из сохранившегося к этой температуре аустенита. Этой реакции должно отвечать неинвариантное равновесие. Об этом свидетельствует практически полное совпадение температуры максимума на DSC зависимости и минимума второй производной (DDDSC) в этом интервале температур. Поэтому, 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°С, а его завершению (точка A_{r1}) температура 610 °С. Начало перлитного превращения регистрируется при температурах ниже, чем у нелегированной стали 10, что обусловлено медленной скоростью превращения аустенита и соответственно

устойчивостью аустенита во всем перлитном интервале превращения при легировании одновременно хромом и никелем [133].

Тепловой эффект превращения распределен следующим образом: для первого экзотермического пика $Q = 2,5$ Дж/г, для второго $Q = 19,7$ Дж/г.

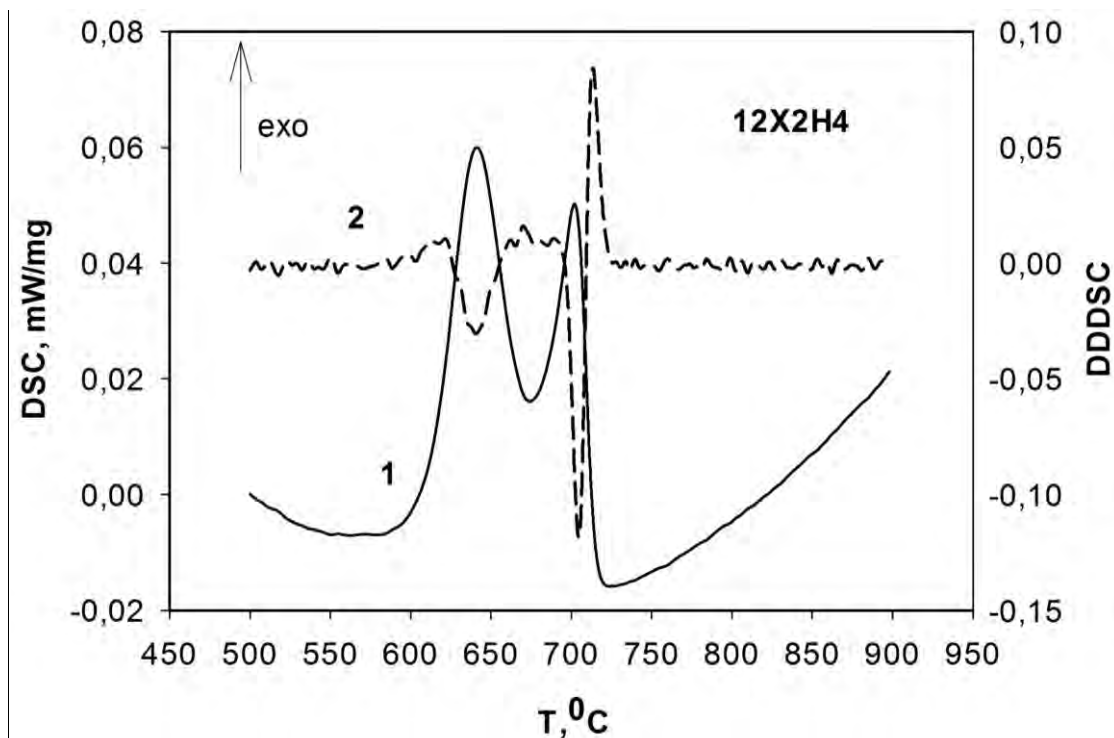


Рисунок 6.7 - Зависимости DSC-сигналов (1) и DDDSC (2) от температуры охлаждения стали 12X2H4A. Скорость охлаждения 10 °C/мин.

Столь большое различие в величинах эндотермического (нагрев) и экзотермического (охлаждение) эффектах фазовых превращений связано, по-видимому, с различным механизмом происходящих фазовых трансформаций: кооперативным при нагреве (структурная наследственность) и диффузионным при охлаждении [133].

Так как, сталь 12X2H4A применяется в химико-термической обработке как хорошо цементуемая сталь, для понимания процессов, рассмотрим закономерности превращений при нагреве и охлаждении в цементованном слое стали 12X2H4A.

Образцы прошли цементацию на слой $0,9-1,2$ мм, затем с поверхности была снята стружка глубиной $0,05$ мм. Микроструктура после цементации и

высокого отпуска приведена на рисунке 6.8. Микроструктура в исследуемой области представляла собой заэвтектоидную зону в виде перлита и единичных карбидов на фоне остаточного аустенита.



Рисунок 6.8 - Микроструктура цементованного слоя стали 12X2H4A после цементации и высокого отпуска.

На рисунке 6.9 приведены DSC-кривые нагрева и охлаждения цементованного слоя стали 12X2H4A.

При анализе кривой нагрева цементованного слоя и ее второй производной (рисунок 6.10) не зафиксировано признаков неинвариантного 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 (т.к. содержание углерода в цементованном слое соответствует 0,8-0,9%). Тепловой эффект реакции составляет 30 Дж/г. За точку A_{c3} следует принять температуру 907 °С.

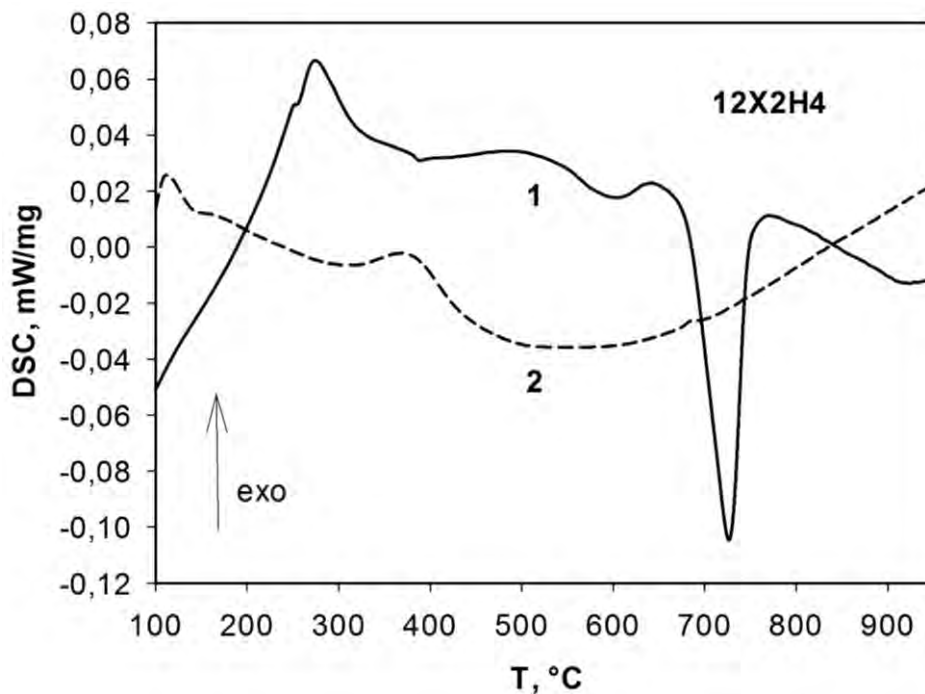


Рисунок 6.9 - Зависимости DSC-сигналов от температуры нагрева (1) и охлаждения (2) для цементованного слоя стали 12X2H4A.

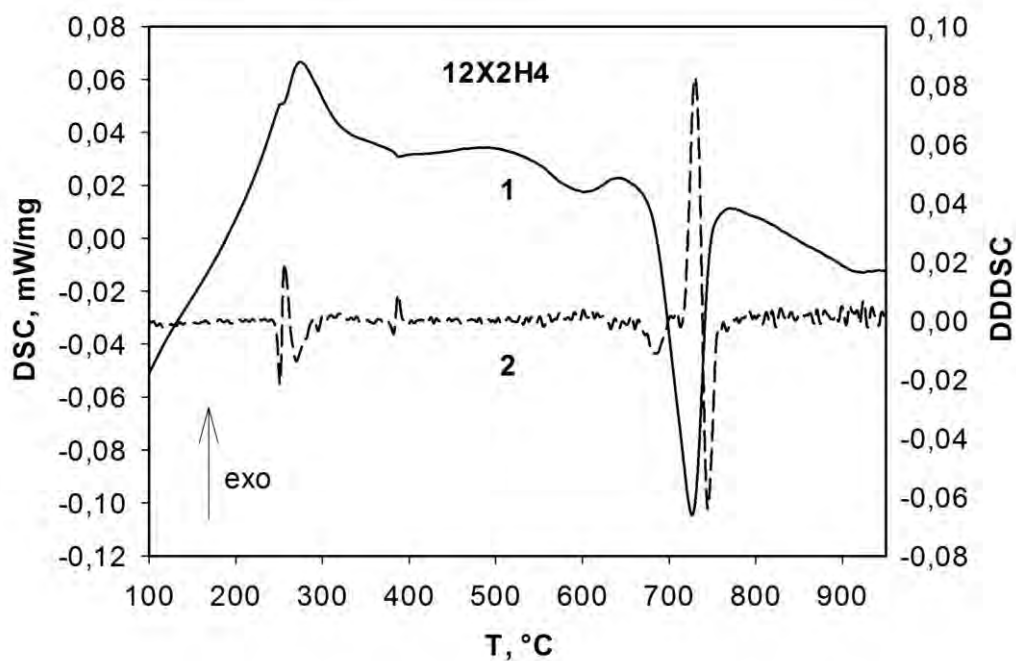


Рисунок 6.10 - Зависимости DSC-сигнала (1) и DDDSC (2) от температуры нагрева цементованного слоя стали 12X2H4A.

При охлаждении цементованного слоя стали со скоростью 10 °С/мин (рисунок 6.11), на кривой охлаждения зафиксировано подавление перлитного превращения. Первой производной DSC-сигнала зафиксирован лишь отголосок перлитного превращения при температуре 685⁰С, не имеющий общих черт с ФП I рода. При температурах 457⁰С – 314⁰С зафиксировано, как предполагается мартенситное (бейнитное) превращение, что коррелирует со справочными данными для этой стали ($M_n=438^0\text{C}$). Тепловой эффект реакции составляет 11,5 Дж/г.

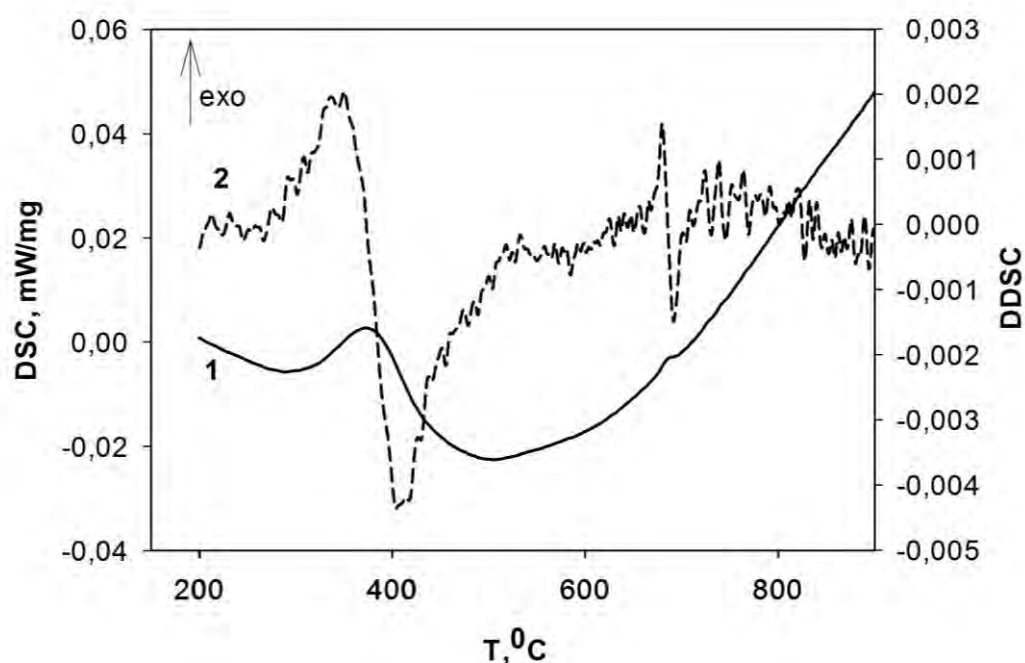


Рисунок 6.11 – Зависимости DSC-сигнала (1) и DDSC (2) от температуры охлаждения цементованного слоя стали 12X2H4A.

Логичным будет далее сравнить калориметрические эффекты, протекающие при нагреве и охлаждении в стали, содержащей аналогичное количество углерода, как в стали 12X2H4AA после цементации на примере стали У12 (рисунок 6.12).

Как видно из рисунка 6.12 процессы нагрева и охлаждения протекают в одну стадию, без усложнения характера вторых производных DSC-сигнала при

нагреве и охлаждении в МКИТ. Характерно, что прямому и обратному перлитному превращению для углеродистой стали отвечают близкие по температурам регистрации соответствующие экстремумы на кривых DSC и DDDSC.

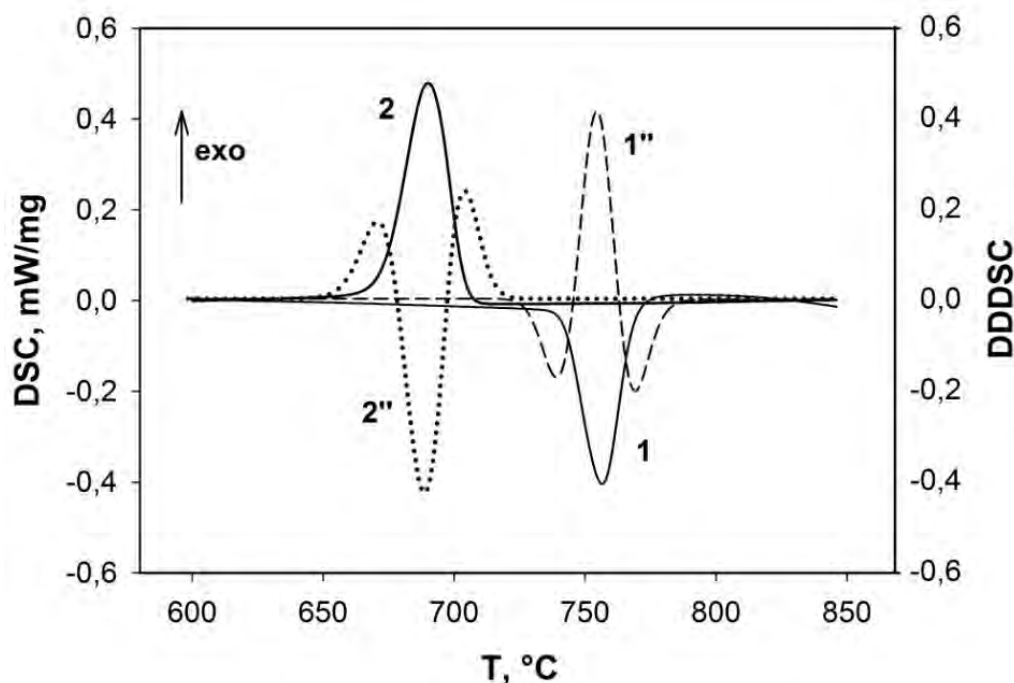


Рисунок 6.12 - Зависимость DSC-сигналов от температуры нагрева (1) и охлаждения (2) стали У12. 1'' и 2'' – вторые производные сигналов (DDDSC). Скорость нагрева и охлаждения 10 °С/мин.

Таким образом, цементация приводит к значительным изменениям в калориметрических эффектах при нагреве и охлаждении стали 12Х2Н4АА. И наблюдаемые эффекты не коррелирует с поведением углеродистой стали с таким же содержанием углерода.

6.2 Калориметрические эффекты при термоциклировании стали 20Х3МВФ в МКИТ

Аналогично предыдущим исследованиям, рассмотрим для начала превращения, происходящие при нагреве и охлаждении в углеродистой стали 20. На рисунке 6.13 представлены DSC-кривые нагрева и охлаждения для этой стали.

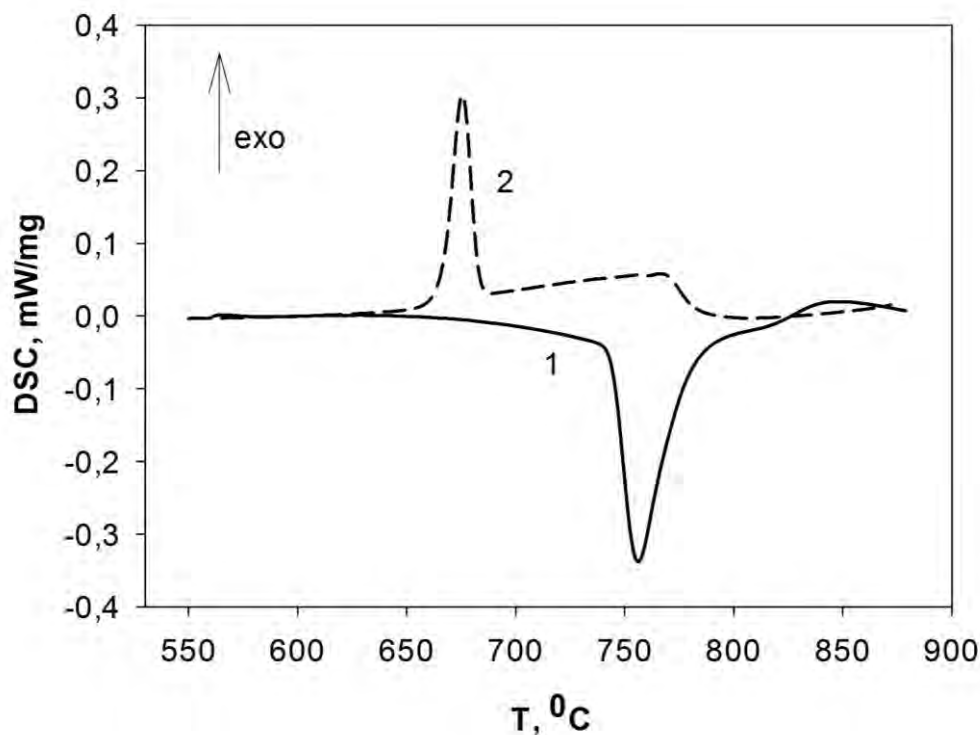


Рисунок 6.13 - Зависимости DSC-сигналов от температуры нагрева (1) и охлаждения (2) стали 20. Скорость нагрева и охлаждения 10 °С/мин.

Первый перегиб на кривой нагрева (рисунок 6.14) связан с началом аустенитного превращения при температуре 745⁰С (точка А_{С1}). Максимальная скорость протекания превращения зафиксирована при 756⁰С. Окончание процесса аустенитизации зафиксировано при температуре 838⁰С, следовательно, данная температура соответствует точке А_{С3}. Общий тепловой эффект процесса составляет Q= -23 Дж/г. По характеру второй производной DSC-сигнала (рисунок 6.14) можно предположить, что данный эндотермический эффект реализуется двумя механизмами.

Рассмотрим превращения, происходящие при охлаждении (рисунок 6.15) в стали 20. Первый перегиб кривой зафиксирован при температуре 784⁰С, который можно соотнести с началом выделения феррита из аустенита (точка А_{Г3}). Максимум скорости превращения достигается при температуре 675,4⁰С. Ему отвечает минимум (675,6⁰С) на DDDSC. Окончанию перлитного превращения отвечает температура 663⁰С (точка А_{Г1}).

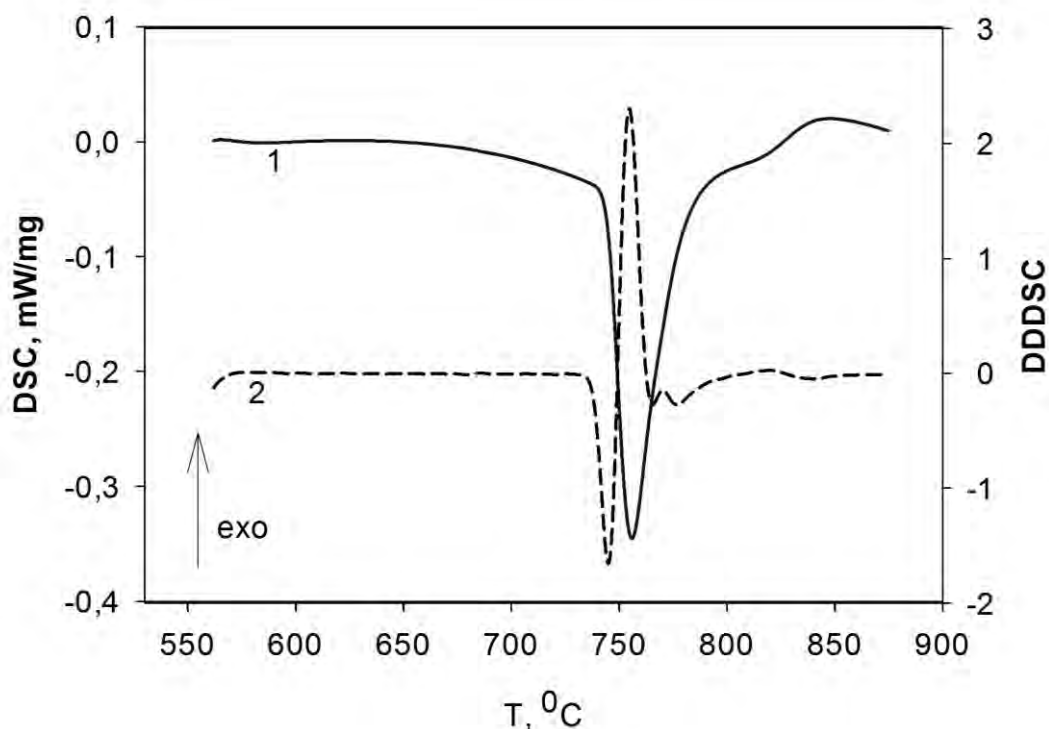


Рисунок 6.14 - Зависимости DSC-сигнала (1) и второй производной сигнала DSC (2) от температуры нагрева стали 20.

Тепловой эффект при охлаждении в два раза выше, чем при нагреве и составляет 45 Дж/г, что обусловлено разными механизмами превращений при нагреве и охлаждении. Кроме того, перлитному превращению при охлаждении (рисунок 6.15) отвечает минимум DDDSC по температуре. С чисто формальной точки зрения это свидетельствует о протекании фазового перехода I рода [133]. Известно, что перлитное превращение характеризуется неинвариантным равновесием и в этом случае оно может быть отнесено к такому типу фазового превращения.

Далее рассмотрим кривые DSC при нагреве и охлаждении легированной стали с аналогичным содержанием углерода 20X3MBФ (рисунок 6.16). Процессы нагрева и охлаждения данной стали протекают по более сложным механизмам и имеют по два четко выраженных пика на DSC-сигналах при нагреве и охлаждении, по сравнению с нелегированной сталью 20.

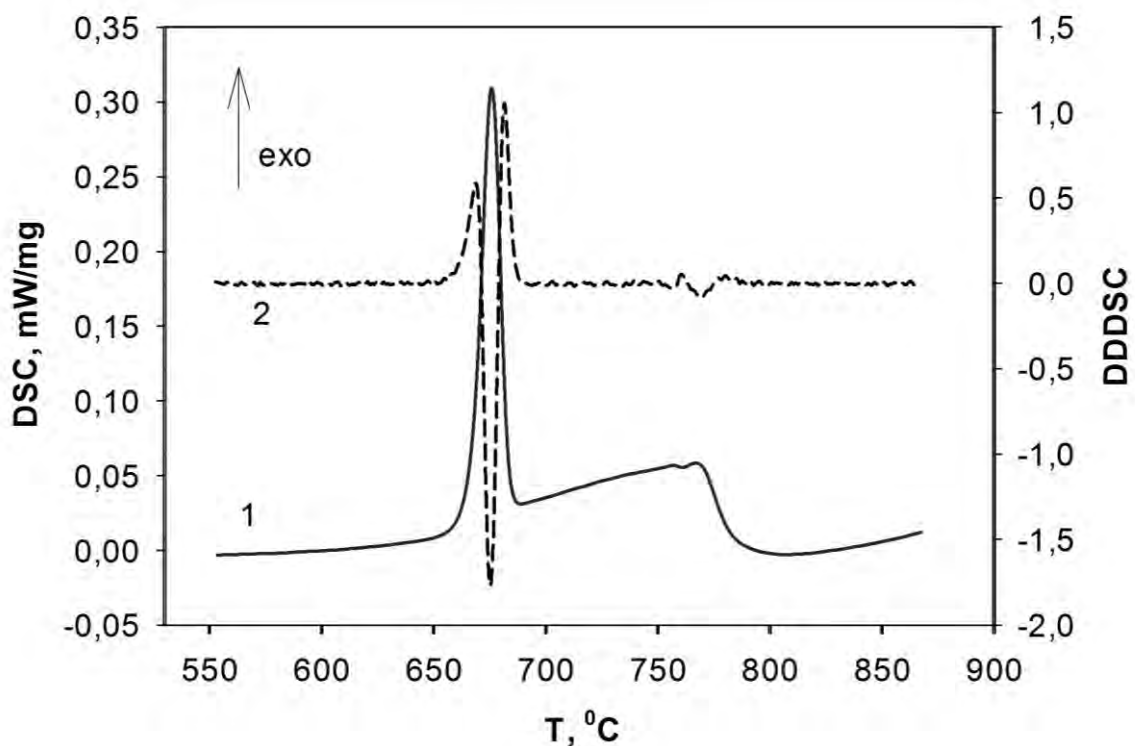


Рисунок 6.15 – Зависимости DSC-сигнала и второй производной сигнала DSC (2) от температуры охлаждения (1) стали 20.

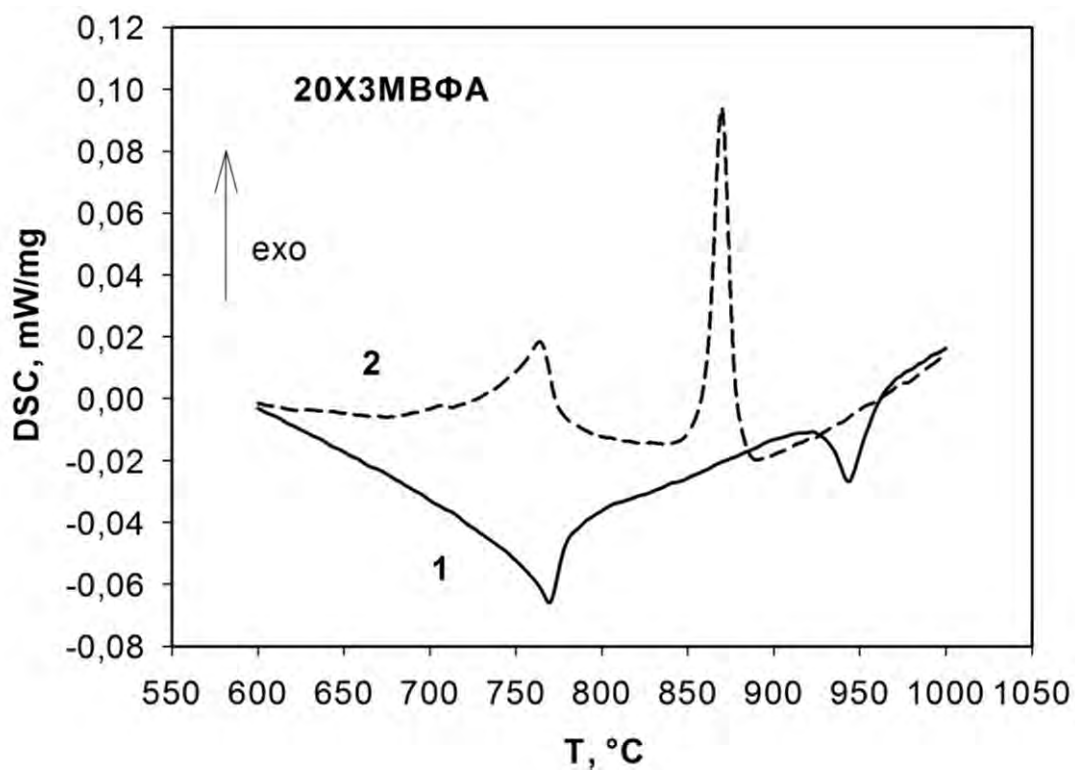


Рисунок 6.16 - Зависимости DSC-сигналов от температуры нагрева (1) и охлаждения (2) стали 20X3MBФ. Скорость нагрева и охлаждения 10 °С/мин.

При нагреве наблюдается расщепление эндотермического эффекта (рисунок 6.16) на «низкотемпературный», максимум скорости которого наблюдается при 769 °С, и «высокотемпературный» с максимумом скорости протекания при 943 °С.

Сложный характер второй производной сигнала свидетельствует о нескольких стадиях при нагреве в области низкотемпературного пика (рисунок 6.17). Низкотемпературный пик можно аппроксимировать двумя последовательно сменяющимися друг друга процессами, происходящими при аустенитизации стали (рисунок 6.18). По всей видимости, данный пик отвечает за аустенитное превращение.

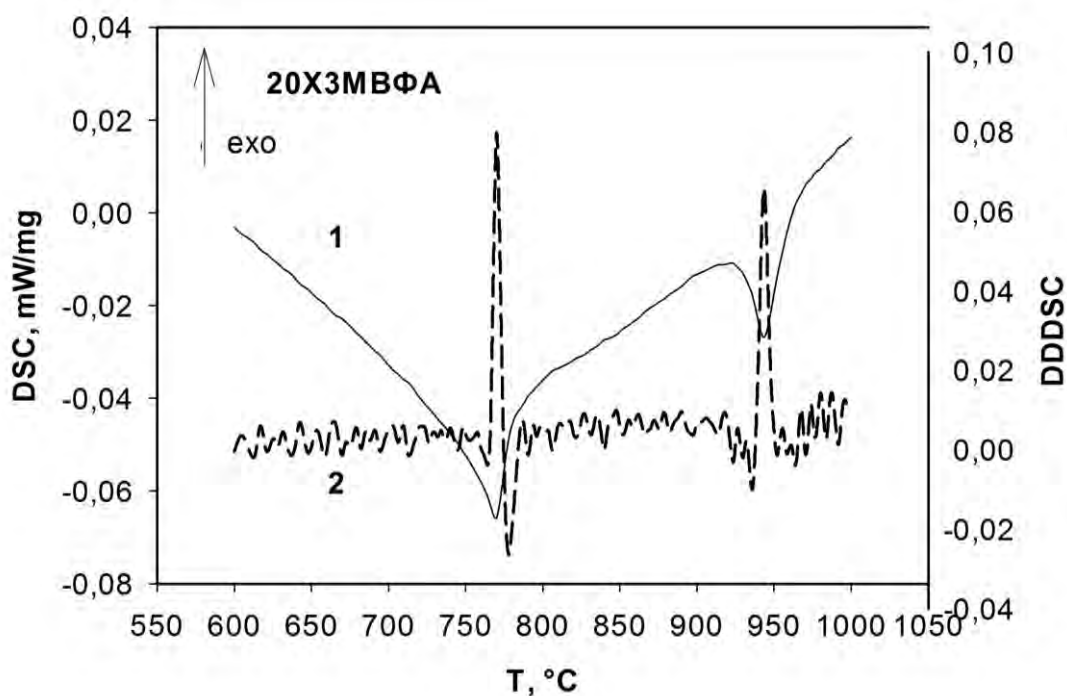


Рисунок 6.17 - Зависимости DSC-сигнала (1) и второй производной сигнала DSC (2) от температуры нагрева стали 20X3MBFA.

Высокотемпературный пик, как мы предполагаем, связан с растворением избыточного феррита, для этого процесса характерен скачок скорости выделения тепла при переходе точки A_{c3} (рисунок 6.17). С формальной точки зрения ответственным за второй эндотермический пик следует считать вклад теплового эффекта от фазового перехода I рода. Следовательно, образование

аустенита идет в три стадии, что совпадает с полученными результатами исследований в работах [122-128].

Согласно полученным данным, началу превращения при нагреве этой стали (точка A_{c1}) отвечает температура 727°C , а его завершению (точка A_{c3}) температура 964°C .

Тепловой эффект превращения распределен следующим образом: для первого эндотермического пика $Q = -10,9$ Дж/г, для второго $Q = -4,2$ Дж/г.

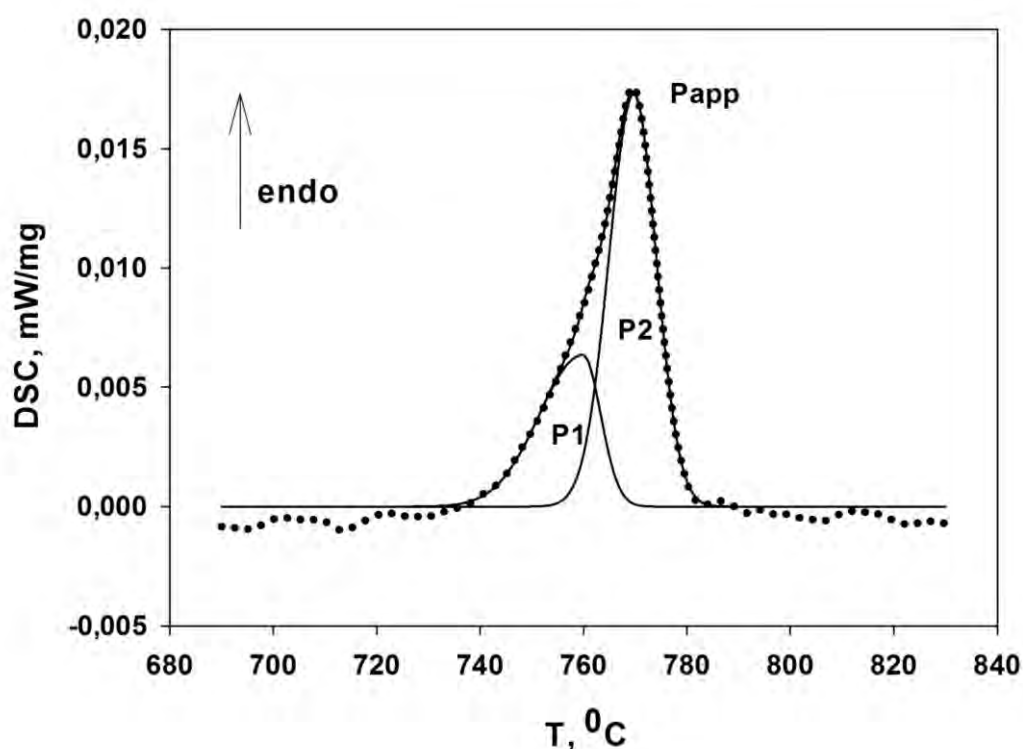


Рисунок 6.18 - Результат аппроксимации (P_{app}) первого эндотермического пика DSC-сигнала нагрева двумя подпиками P_1 и P_2 стали 20X3MBФ. Экспериментальные данные представлены точками.

При охлаждении этой стали (рисунок 6.19) экзотермический эффект также расщепляется на два пика: низко- и высокотемпературный. Первый (высокотемпературный пик) процесс локализуется в районе 850°C и по виду второй производной DSC-сигнала также может быть отнесен к ФП I рода. Данный пик, по-видимому, отвечает за выделение избыточного феррита из аустенита.

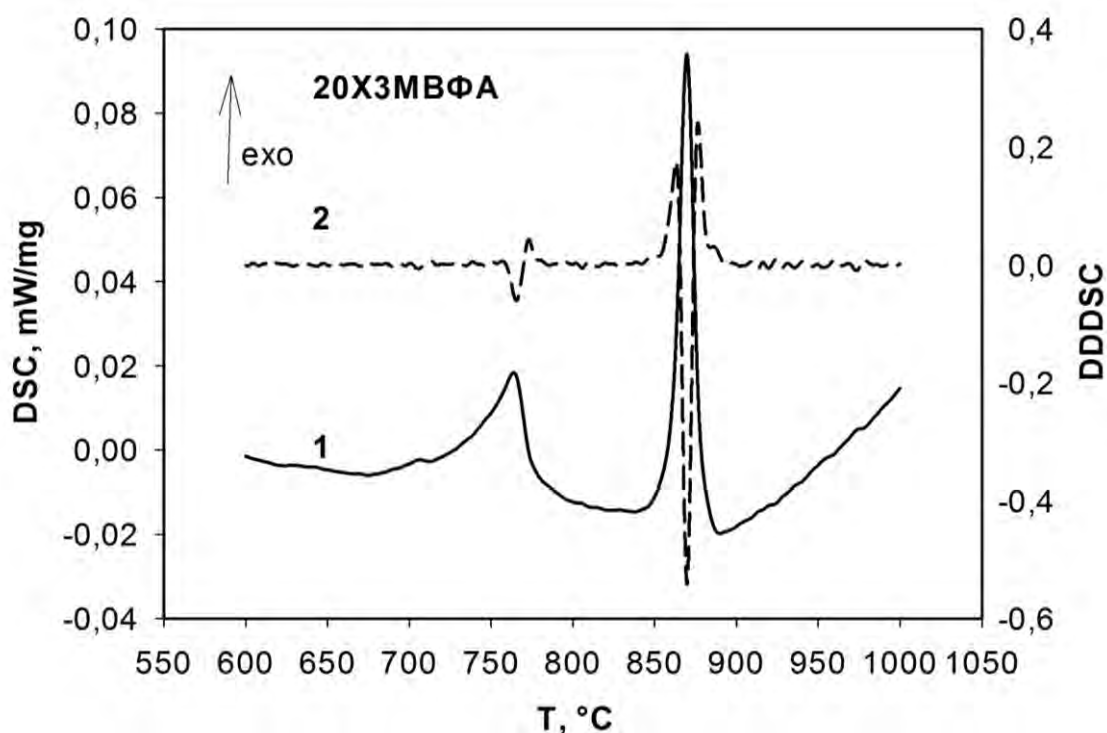


Рисунок 6.19 - Зависимости DSC-сигнала (1) и DDDSC (2) от температуры охлаждения стали 20X3MBFA.

Второй экзотермический пик, как видно из анализа разложения пика (рисунок 6.20), представляет собой две сменяющие друг друга стадии образования феррито-перлитной смеси, без признаков нонвариантного равновесия (фазового перехода I рода).

Началу превращения (точка A_{r3}) отвечает температура 878 °С, максимальная скорость процесса достигается при 870 °С, завершению процесса отвечает температура 743°С (точка A_{r1}). Для первого пика характерен тепловой эффект ($Q = 8,3$ Дж/г), для второго $Q = 6,9$ Дж/г.

Как следует из данных DSC, оптимальной температурой аустенитизации данной стали является температура 970-980 °С. Именно в этом интервале температур достигается превращение всего количества феррито-цементитной смеси в аустенит и его гомогенизация.

Низкие значения тепловых эффектов фазовой трансформации этой стали при нагреве и охлаждении, по-видимому, обусловлены заметным вкладом

кооперативных механизмов фазовой перестройки в стали данного химического состава.

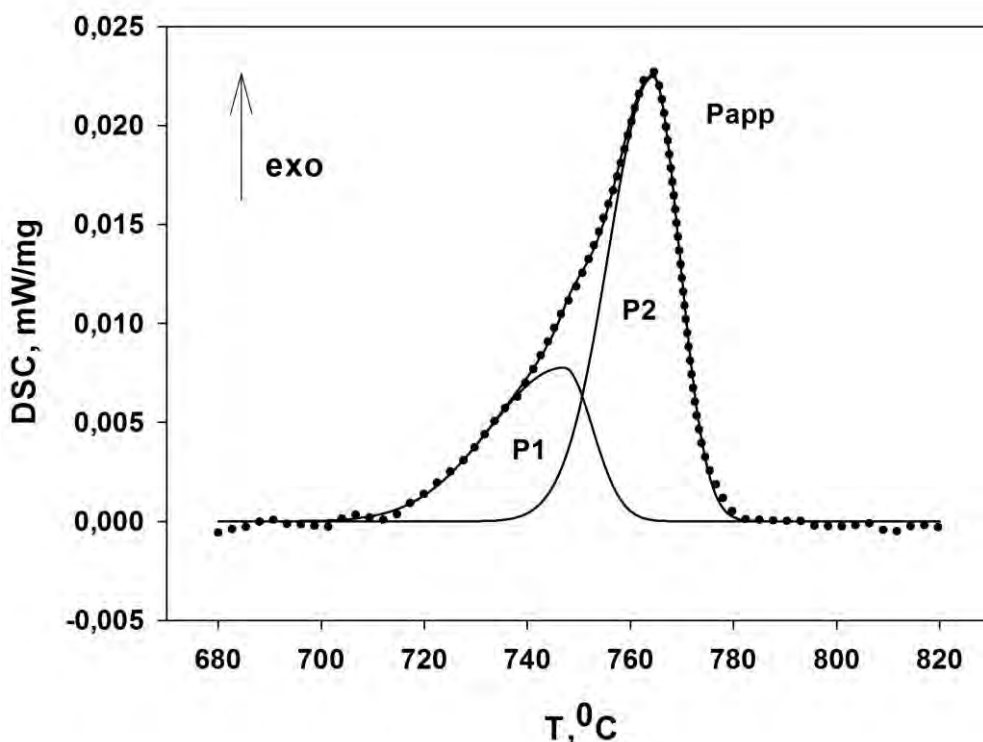


Рисунок 6.20 - Результат аппроксимации (P_{app}) низкотемпературного экзотермического пика двумя подпиками P_1 и P_2 при охлаждении стали 20X3MBФ. Экспериментальные данные представлены точками.

При сравнении кривых нагрева и охлаждения стали 20 и стали 20X3MBФ, можно выделить следующее:

- все превращения в стали 20X3MBФ сдвигаются в область более высоких температур;

- в МКТИ при нагреве фиксируется активный эндотермический процесс, отсутствующий при нагреве углеродистой стали с таким же содержанием углерода;

- характер вторых производных DSC-сигналов в стали 20X3MBФ демонстрирует мультиплетный характер фазовых переходов при нагреве и охлаждении.

Так как сталь 20Х3МВФ применяется в химико-термической обработке как цементуемая сталь, для понимания процессов, рассмотрим закономерности превращений при нагреве и охлаждении в цементованном слое стали 20Х3МВФ. При цементации возникает сталь такого же типа легирования, но заэвтектоидная.

Образцы прошли цементацию на слой 0,9-1,2 мм, затем с поверхности была снята стружка глубиной 0,05 мм. Содержание углерода в цементованном слое составляет 1,1-1,2%. Микроструктура цементованного слоя после цементации и высокого отпуска представлена на рисунке 6.21. Микроструктура в исследуемой области представляла собой заэвтектоидную зону в виде перлита и карбидной сетки.

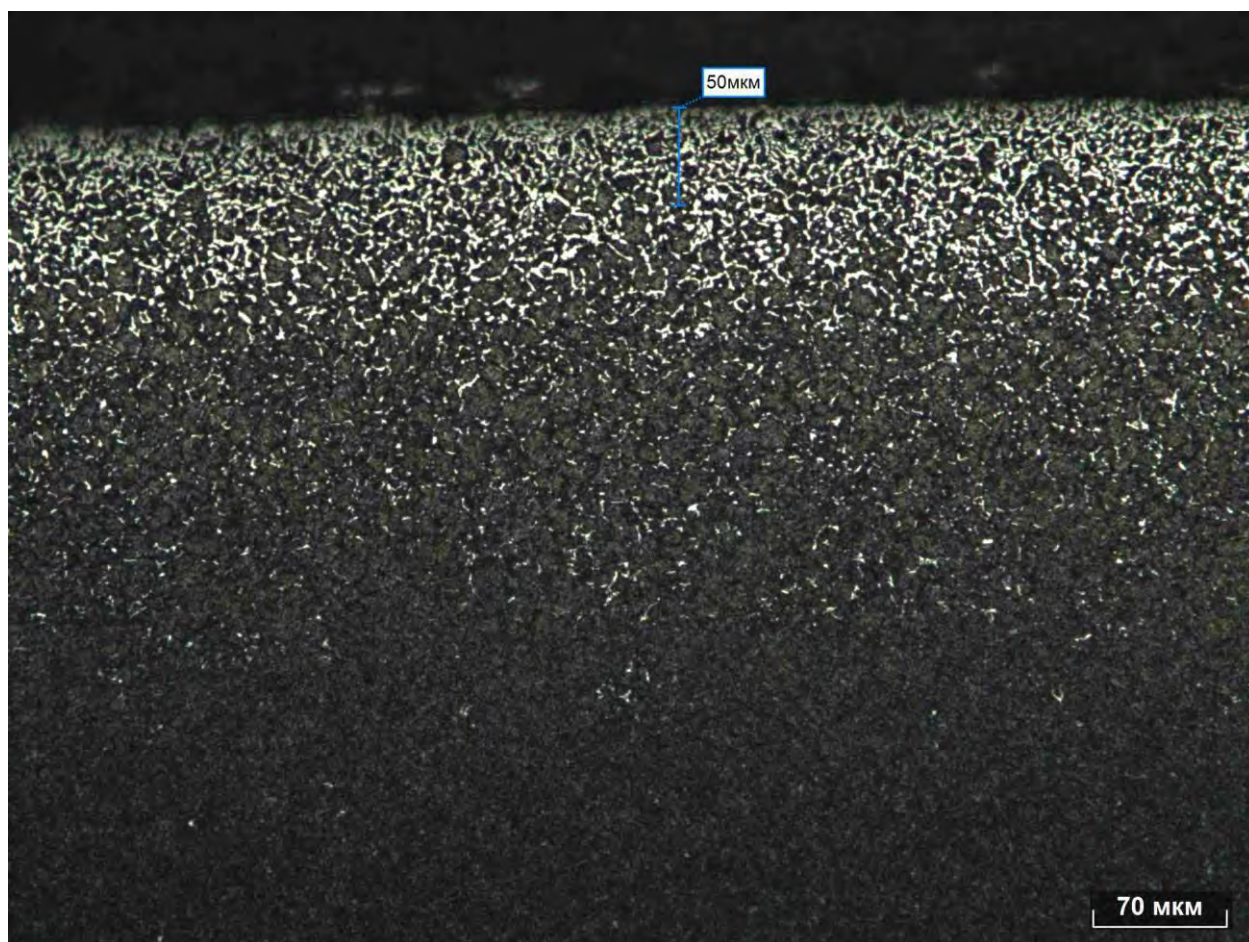


Рисунок 6.21 - Микроструктура цементованного слоя стали 20Х3МВФ после цементации и высокого отпуска.

На рисунке 6.22 приведены DSC-кривые нагрева и охлаждения цементованного слоя стали 20Х3МВФ. При нагреве регистрируются два эндотермических участка на DSC зависимости. Один, весьма слабо выраженный, в районе 650 °С. Ему соответствует некоторая потеря веса образца. Выяснение природа этой аномалии выходит за рамки проводимого исследования.

При анализе второго эндотермического эффекта (рисунок 6.22) нет явных свидетельств наличия фазового превращения I рода, поскольку не фиксируется максимум DDDSC в интервале температур регистрации этого эффекта (рисунок 6.23). Нагрев образцов во время эксперимента проводился до 1100⁰С. По всей видимости, образующиеся при цементации спецкарбиды, также оказывают влияние на калориметрические эффекты. Тепловой эффект эндотермической реакции составляет 28 Дж/г [134].

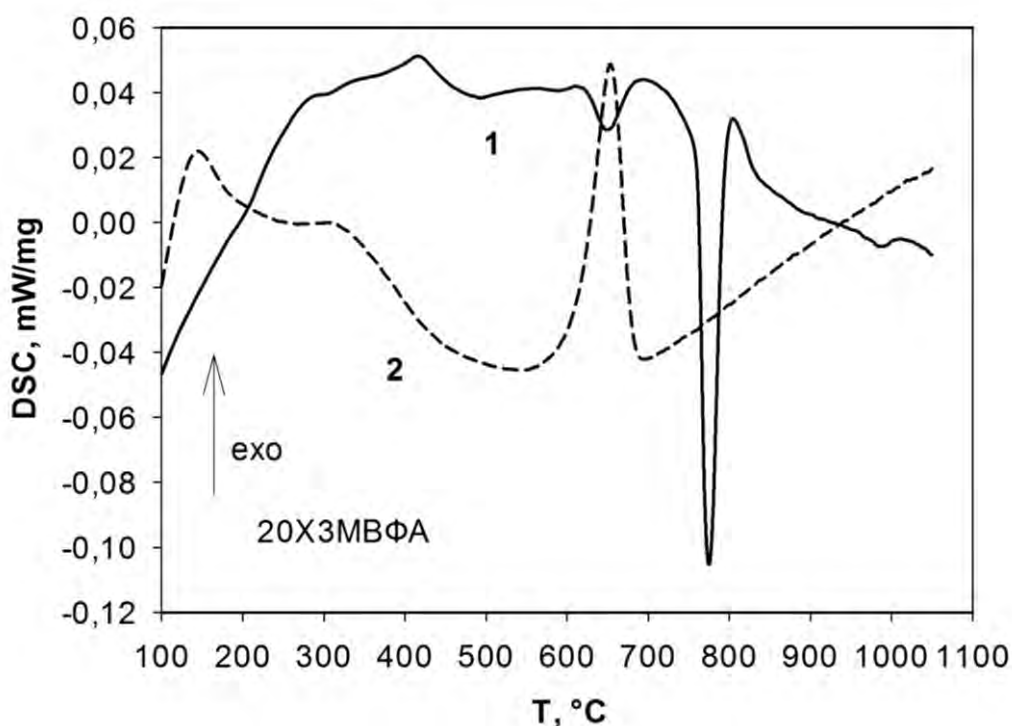


Рисунок 6.22 - Зависимости DSC-сигналов от температуры нагрева (1) и охлаждения (2) цементованного слоя стали 20Х3МВФ. Скорость нагрева и охлаждения 10 °С/мин.

Изменение сигнала DSC при нагреве и охлаждении цементованного слоя принципиально отличается от того, что было зарегистрировано ранее при термоциклировании этой стали. С одной стороны это не удивительно,

поскольку цементация переводит эту сталь из доэвтектоидной в заэвтектоидную. С другой стороны в данном случае отсутствует прямая корреляция с поведением заэвтектоидной стали на ДС Fe-C.

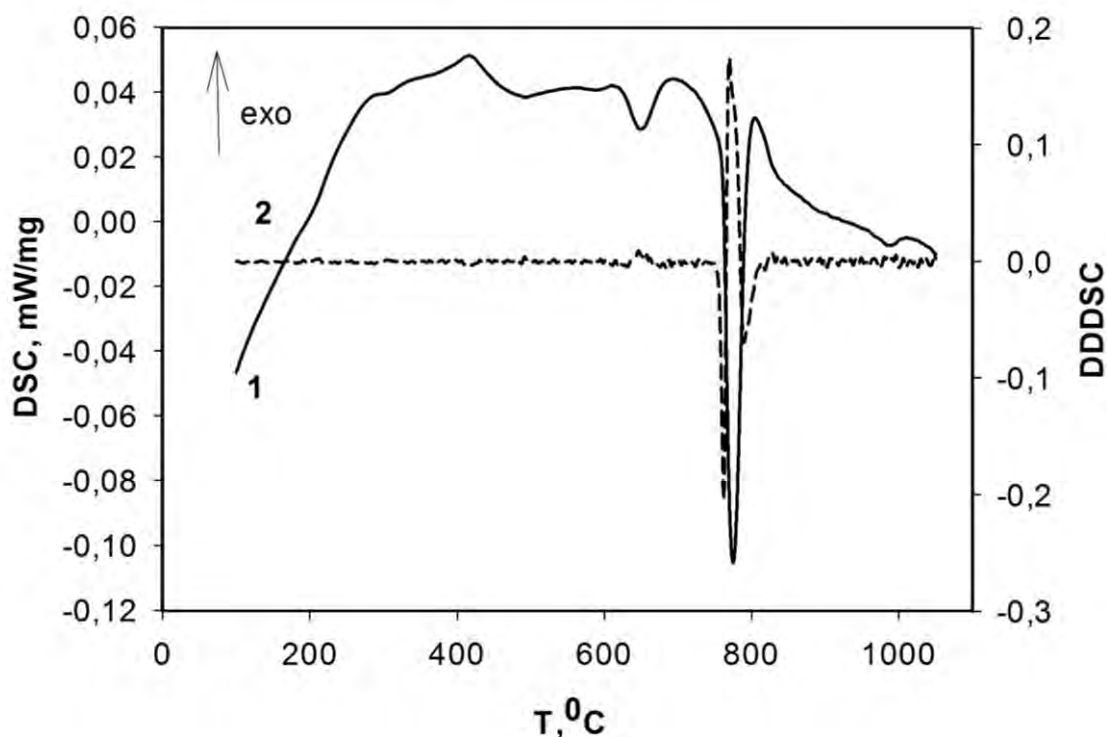


Рисунок 6.23 - Зависимости DSC-сигнала (1) и второй производной сигнала DSC (2, штриховая) от температуры нагрева цементованного слоя стали 20X3MBФ.

Эндотермический максимум сигнала DSC при нагреве цементованного слоя расположен при существенно более низких температурах, чем в стали 20X3MBФ. Этот процесс нельзя интерпретировать как ФП I рода с формальной точки зрения – по виду DDDSC. И поэтому происходящие в цементованном слое превращения нельзя отнести к чисто аустенитному превращению, переход перлита в аустенит, для которого характерно неинвариантное равновесие.

Разложением второго эндотермического пика при нагреве (рисунок 6.24) установлено, что при нагреве превращение происходит по двум механизмам, один протекает во всем интервале температур эндотермического эффекта, а другой лишь в начале этого процесса.

При охлаждении фазовые переходы в цементованном слое фиксируются при более низких температурах (рисунок 6.25), чем в стали без цементации. Но

этот процесс нельзя полностью отнести ФП I рода. Аппроксимация экзотермического пика при охлаждении показала двухступенчатый процесс, представленный двумя подпиками (рисунок 6.26).

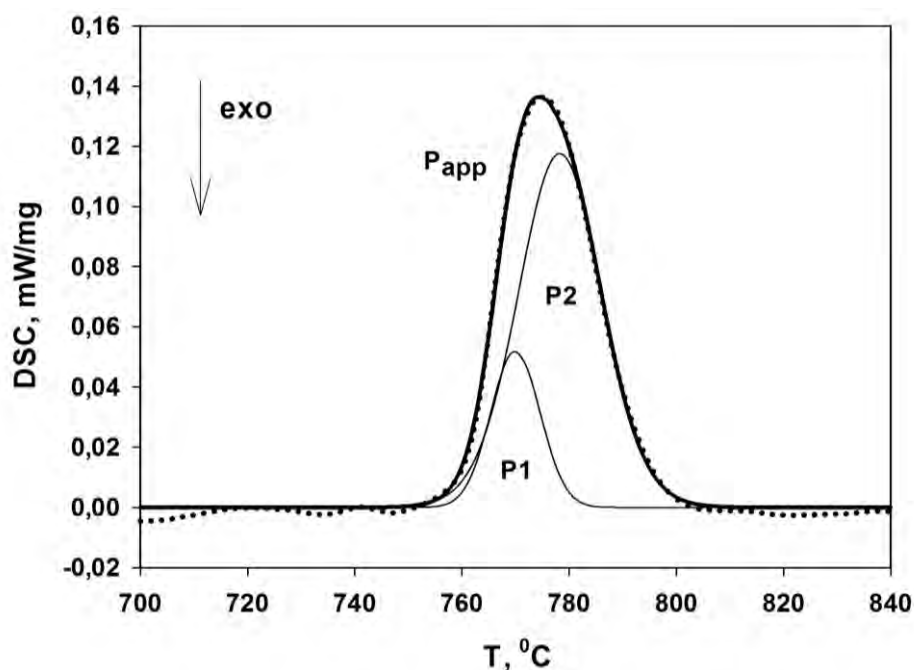


Рисунок 6.24 - Результат аппроксимации (P_{app}) эндотермического пика нагрева двумя подпиками P_1 и P_2 для цементованной стали 20X3МВФ. Экспериментальные данные представлены точками.

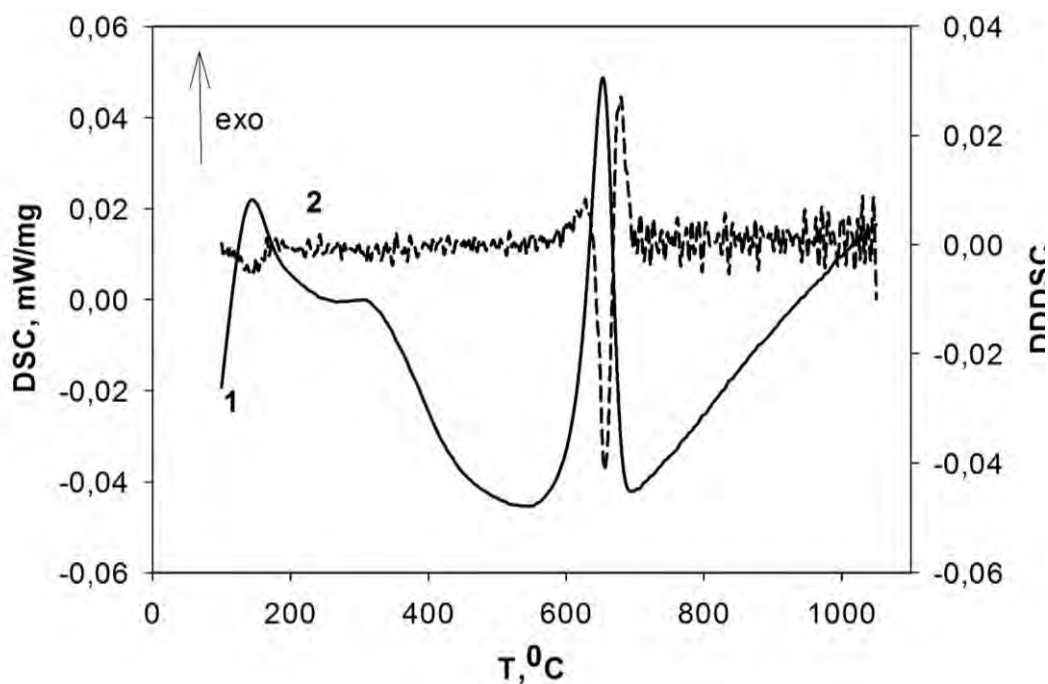


Рисунок 6.25 - Зависимости DSC-сигнала (1) и второй производной сигнала DSC (2) от температуры охлаждения цементованного слоя стали 20X3МВФ.

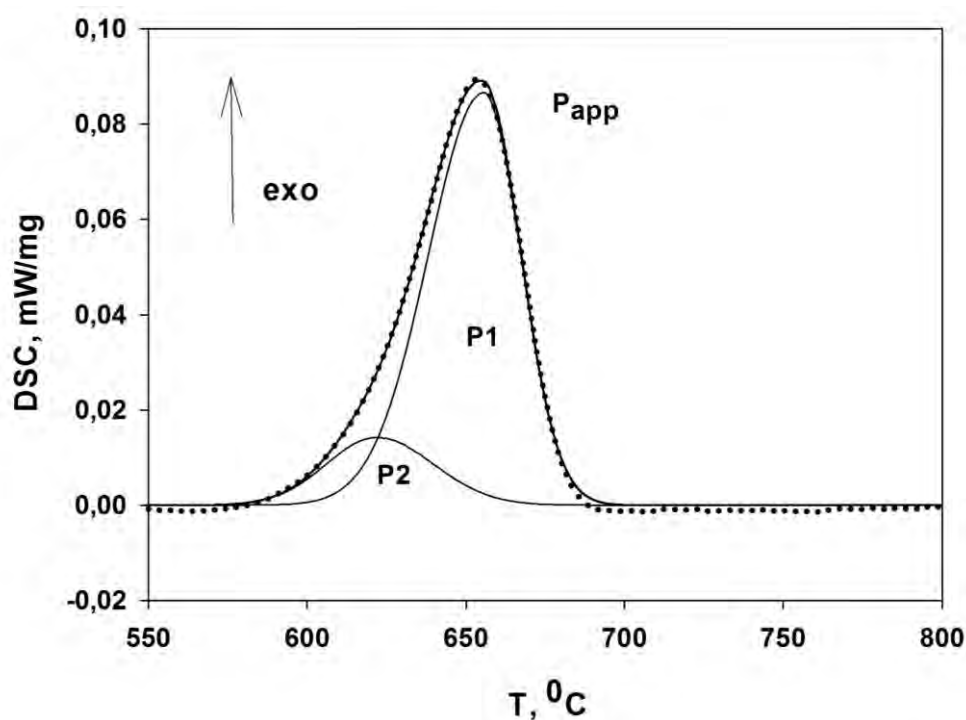


Рисунок 6.26 - Результат аппроксимации (P_{app}) экзотермического пика охлаждения двумя подпиками P_1 и P_2 для цементованной стали 20X3MVФ. Экспериментальные данные представлены точками.

Таким образом, цементация приводит к значительным изменениям в калориметрических эффектах при нагреве и охлаждении этой стали. Полученные данные, не коррелируют с поведением углеродистой заэвтектоидной стали при ее термоциклировании в МКИТ.

6.3 Калориметрические эффекты при термоциклировании стали 38X2MЮА в МКИТ

Аналогично, как и с предыдущими сталями, рассмотрим первоначально калориметрические эффекты в нелегированной стали 40.

На рисунке 6.27 приведены DSC-кривые нагрева и охлаждения стали 40.

При температуре 740°C зафиксировано первое изменение DSC-сигнала при нагреве (рисунок 6.28), обусловленное началом аустенитного превращения. Следовательно, данная температура перегиба соответствует точке A_{C1} . При

температуре 770°C зафиксировано окончание аустенитного превращения (точка A_{C3}). Тепловая энергия, выделившаяся на данном этапе, составляет -32 Дж/г.

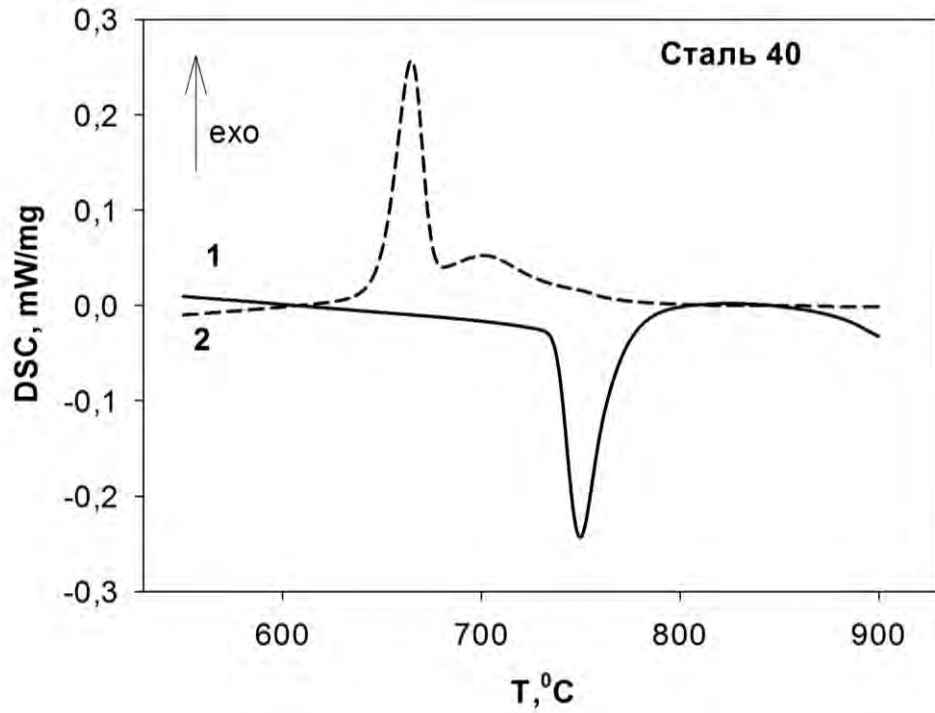


Рисунок 6.27 - Зависимости DSC-сигналов от температур нагрева (1) и охлаждения (2), полученные для стали 40. Скорость нагрева и охлаждения $10^{\circ}\text{C}/\text{мин}$.

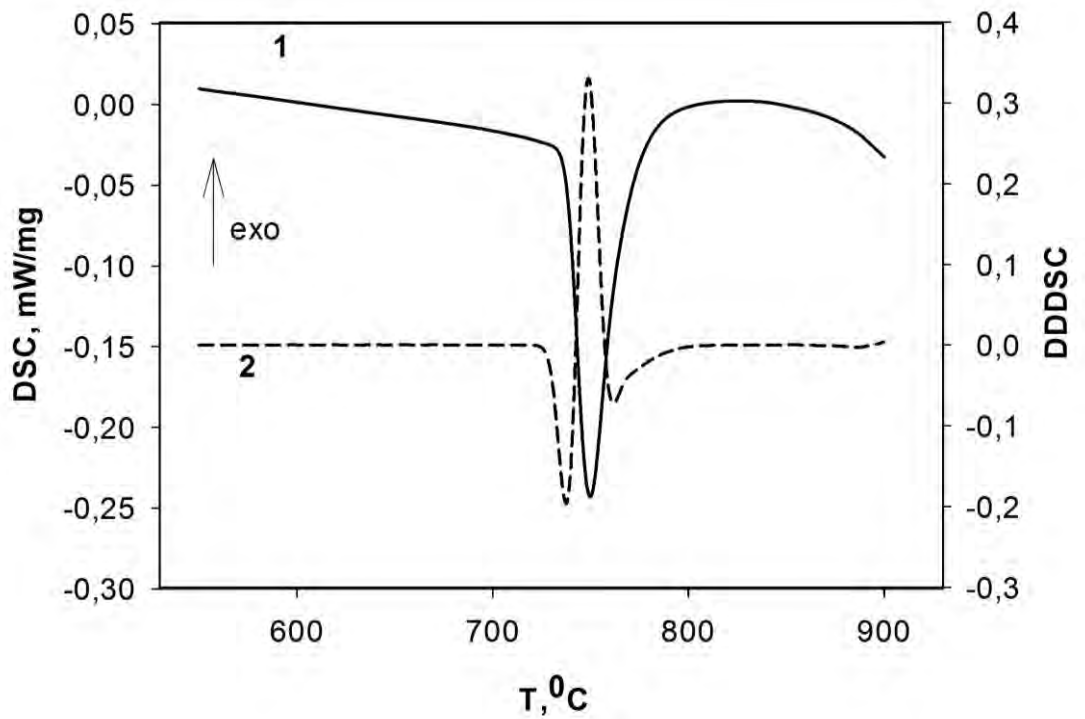


Рисунок 6.28 - Зависимости DSC-сигнала (1) и второй производной сигнала DSC (2) от температуры нагрева стали 40.

При последующем охлаждении на DSC-кривой регистрируются два экзотермических пика (рисунок 6.29). Первоначальное изменение DSC-сигнала обусловлено, по всей видимости, началом выделения избыточного феррита при температуре 726°C (точка A_{r3}). Этот экзотермический эффект простирается на весь температурный интервал выделения феррита из аустенита (рисунок 6.29). Второй экзотермический пик отвечает за выделение из аустенита феррито-цементитной смеси (образование перлита из аустенита). Максимальная скорость процесса достигается при температуре 665°C . Окончанию перлитного превращения отвечает температура 649°C (точка A_{r1}).

Тепловой эффект превращения $Q = 34$ Дж/г, что практически совпадает с тепловым эффектом при нагреве. Характер изменения DDDSC в интервалах температур регистрации эндотермических и экзотермических эффектов (рисунки 6.28 и 6.29) позволяет отнести по формальному признаку эти превращения к ФП I рода. Об этом же, в частности, свидетельствует аппроксимация экзотермического пика одним гауссовским пиком (рисунок 6.30).

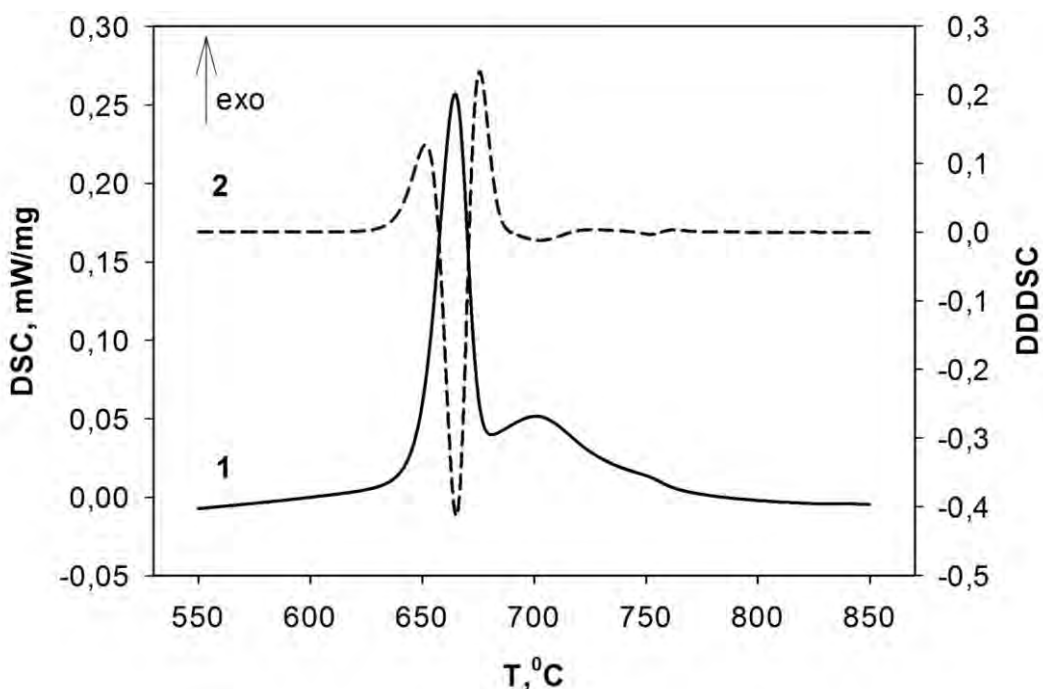


Рисунок 6.29 - Зависимости DSC-сигнала (1) и второй производной сигнала DSC (2) от температуры охлаждения стали 40.

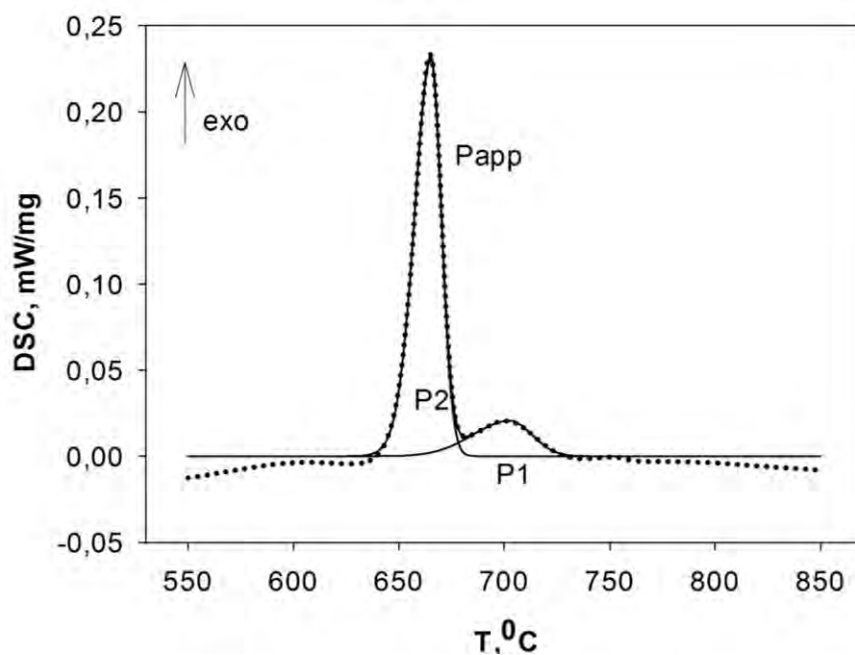


Рисунок 6.30 - Результат аппроксимации (P_{app}) экзотермических пиков двумя подпиками P_1 и P_2 при охлаждении стали 40. Экспериментальные данные представлены в виде точек.

Рассмотрим кривые DSC при нагреве и охлаждении легированной стали 38X2MЮА (рисунок 6.31). Процессы нагрева данной стали, по данным DSC анализа, протекают по более сложным механизмам, чем в нелегированной стали 40.

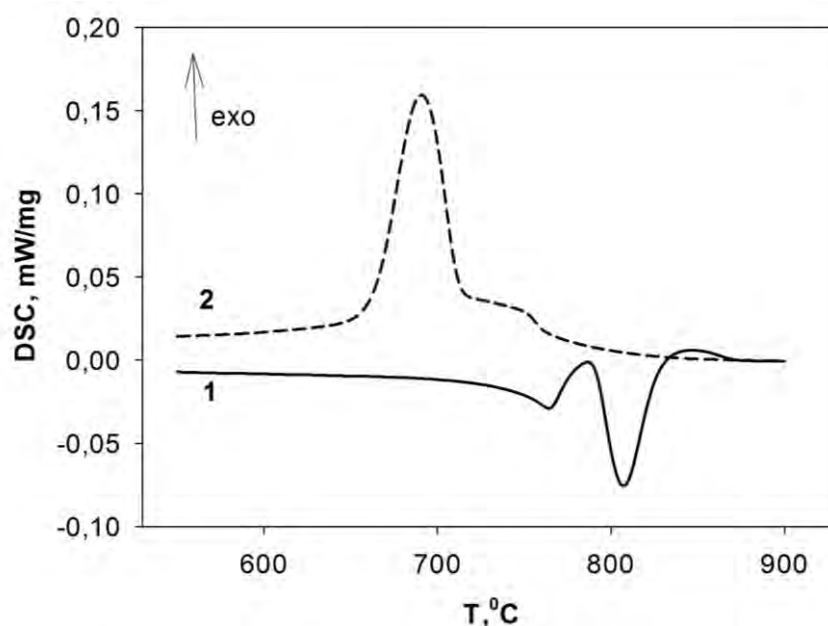


Рисунок 6.31 - Зависимости DSC-сигналов от температуры нагрева (1) и охлаждения (2) стали 38X2MЮА.

На рисунке 6.32 представлена зависимость DSC-сигнала от температуры при нагреве и его вторая производная стали 38X2МЮА.

На этой зависимости можно выделить два эндотермических участка. Первый из них должен отвечать процессу перехода перлита в аустенит. Вторым – некоторому экзотермическому процессу в МКИТ. Следует отметить, что такой вид DSC-сигнала при нагреве этой стали в качественном плане похож и на калориметрические эффекты при нагреве стали 07X3ГНМ и 10X3Г3МФ [124, 125, 127].

При термоциклировании углеродистой стали Ст40 такие особенности в МКИТ не наблюдаются.

При дальнейшем повышении температуры на DSC зависимости регистрируется (рисунок 6.32) хорошо выраженный локализованный эндотермический эффект, который, по всей видимости, и связан, как говорилось ранее, с растворением избыточного феррита при нагреве стали в МКИТ.

По данным калориметрического анализа температура начала развития этого процесса 786°C и его завершения 873°C .

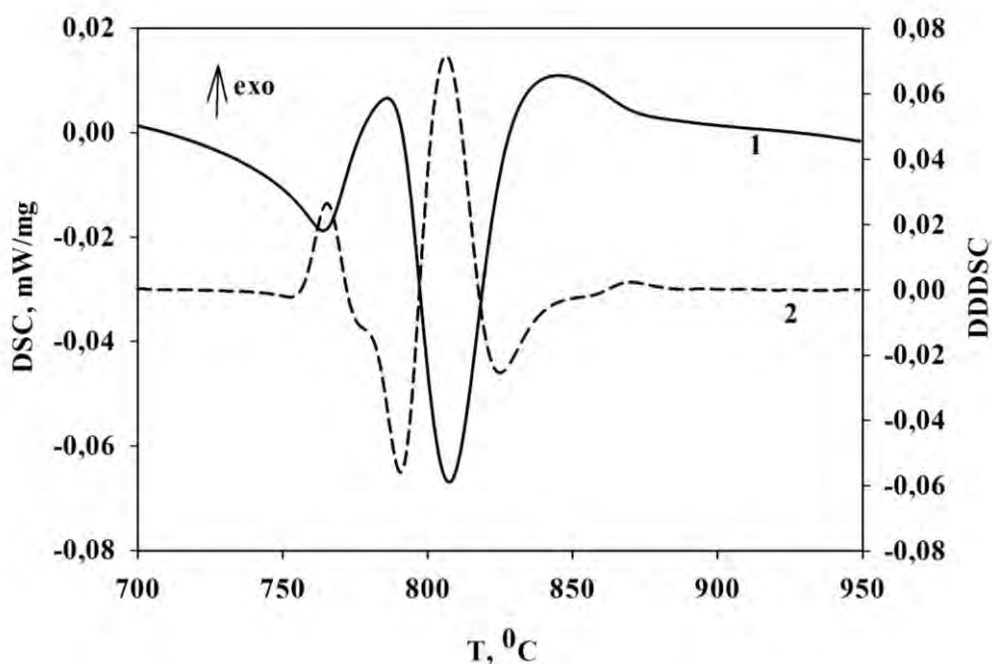


Рисунок 6.32 - Зависимости DSC-сигнала (1) и вторая производная сигнала DSC (2) от температуры нагрева стали 38X2МЮА.

Так как, в стали 38X2МЮА меньше избыточного феррита [135], чем в стали 12X2Н4А и 20X3МВФ, соответственно площадь второго пика меньше.

При охлаждении (рисунок 6.33) на DSC зависимости фиксируется особенность, связанная с началом выделения из аустенита феррита (точка A_{r3}). По данным DSC этот процесс начинается при 764°C . Справочные значения A_{r3} для этой стали 740°C . При дальнейшем охлаждении начинает развиваться активный экзотермический процесс, связанный, как мы предполагаем, с переходом сохранившегося аустенита в перлит. Он заканчивается при 663°C . Справочное значение A_{r1} для этой стали дается как 665°C [136]. Отвечающее этому экзотермическому пику изменение сигнала DDDSC свидетельствует о возможности протекания в этом температурном интервале ФП I рода [137].

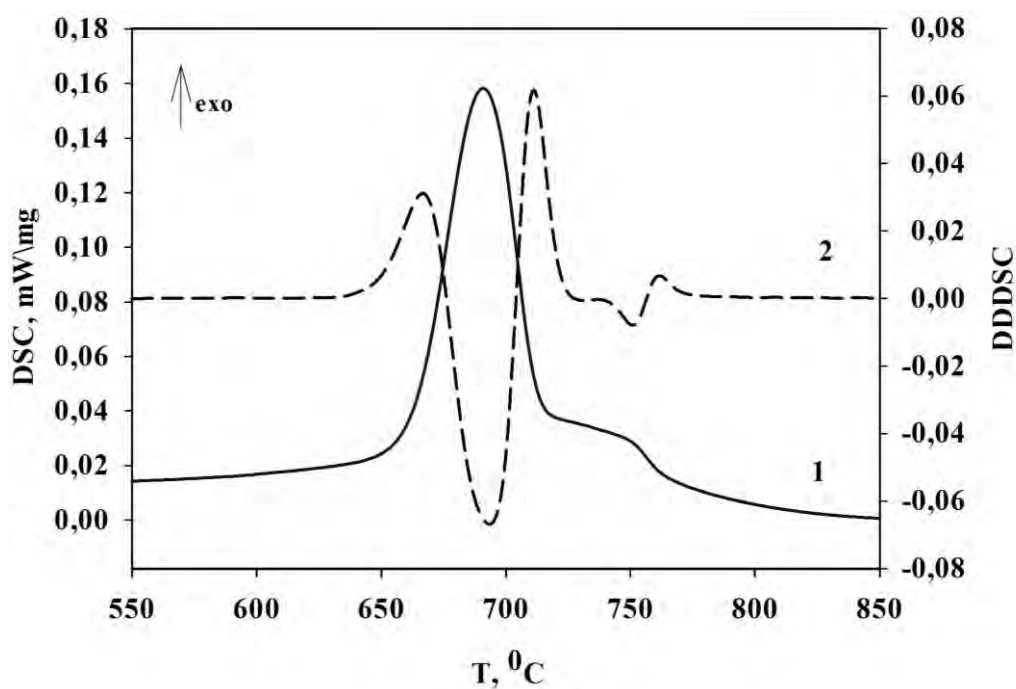


Рисунок 6.33 - Зависимости DSC-сигнала (1) и второй производной сигнала DSC (2) от температуры охлаждения стали 38X2МЮА.

Следует отметить, что количество поглощаемой теплоты при переходе стали в аустенитное состояние составляет ≈ 24 Дж/г, что достаточно меньше, чем выделяющаяся теплота при обратном превращении аустенита (≈ 37 Дж/г) [135]. Максимальная скорость процесса достигает при температуре 689°C .

При сравнении кривых нагрева и охлаждения стали 40 и стали 38X2MЮА, можно выделить следующее:

-все превращения сдвигаются в область более высоких температур;

-характер вторых производных DSC-сигналов в стали 38X2MЮА демонстрирует мультиплетный характер фазовой трансформации (рисунки 6.32, 6.33).

-обнаружен неизвестный ранее эндотермический эффект при аустенизации легированной стали в МКИТ. Аналогичная ситуация характерна и для ранее рассмотренных сталей 12X2H4AA и 20X3MBФ. Существующие теории аустенизации пока не дают объяснение этому необычному эффекту [124, 128].

Сталь 38X2MЮА применяется в промышленности как азотируемая. Поэтому необходимо рассмотреть калориметрические эффекты в азотированном слое стали 38X2MЮА. Образцы прошли азотирование на глубину 0,55-0,65 мм, затем с поверхности была снята стружка глубиной 0,03 мм. Микроструктура азотированного слоя представлена на рисунке 6.34 и характеризуется в исследуемой нами области ϵ , γ' -фазами и браунитом - γ ($\alpha + \gamma'$).

На рисунке 6.35 приведены DSC-кривые нагрева и охлаждения азотированного слоя стали 38X2MЮА.

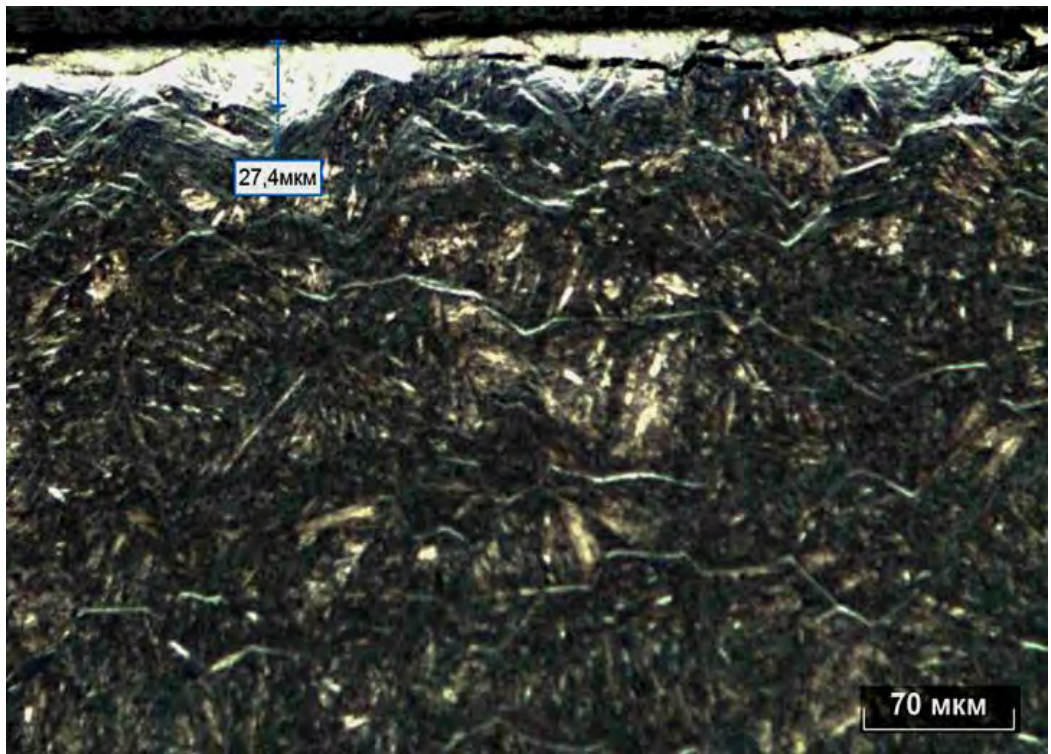


Рисунок 6.34 - Микроструктура азотированного слоя стали 38X2МЮА

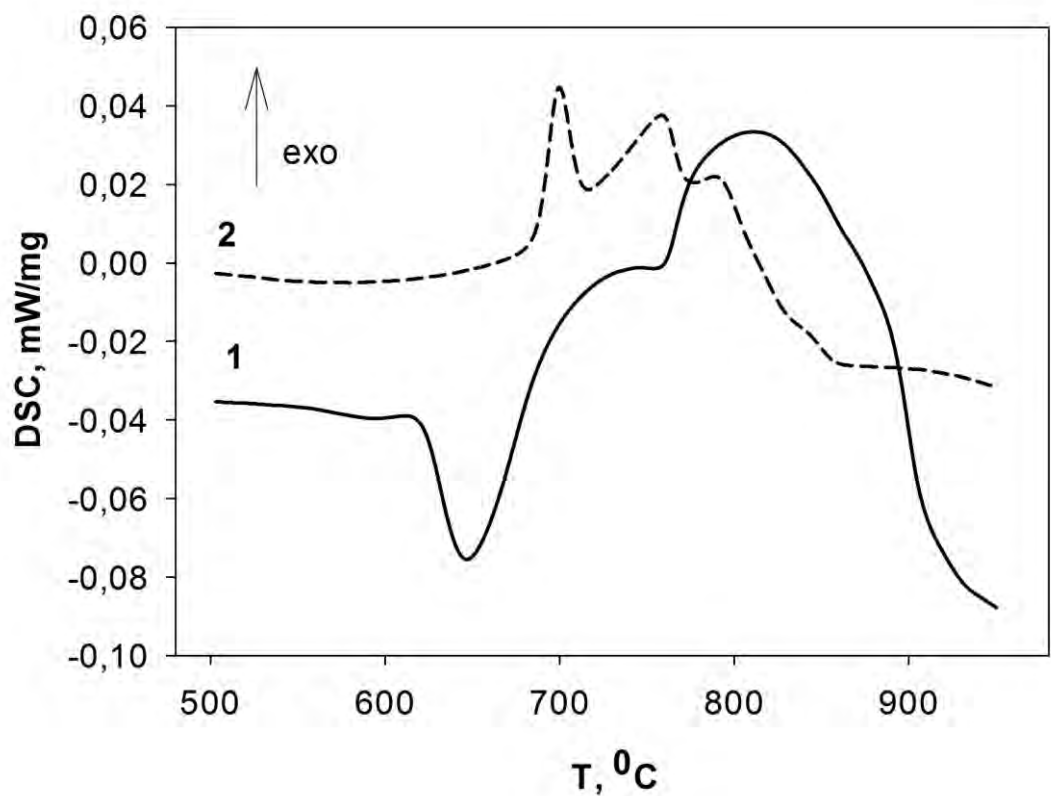


Рисунок 6.35 - Зависимости DSC-сигналов от температуры нагрева (1) и охлаждения (2) азотированного слоя стали 38X2МЮА.

На рисунке 6.36 приведены DSC кривая нагрева и ее вторая производная азотированного слоя стали 38X2МЮА. Началу процесса аустенитизации предшествует появление на DSC зависимости некоторой эндотермической особенности, которая, как мы предполагаем, связана с протеканием эвтектоидной реакции в системе Fe-N, а именно $\epsilon \rightarrow \gamma + \gamma'$, температура которой составляет 650°C [136]. Косвенным подтверждением этому может служить регистрация в этой температурной области на DDDSC (вторая производная DSC-сигнала) зависимости максимума с близкими к DSC температурами соответствующих друг другу экстремумов на этих зависимостях.

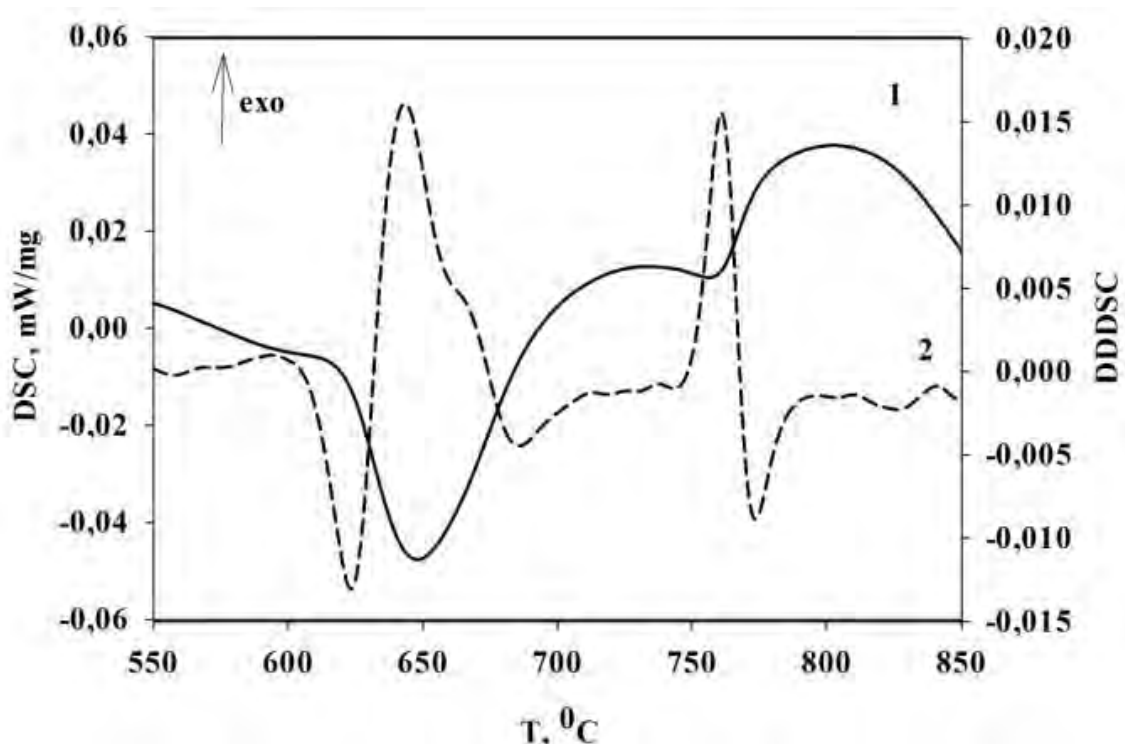


Рисунок 6.36 - Зависимости DSC-сигнала (1) и второй производной сигнала DSC (2) от температуры нагрева азотированного слоя стали 38X2МЮА.

При дальнейшем нагреве во всем исследуемом температурном интервале, отсутствуют на DSC кривой особенности, которые можно отнести к протеканию обратного перлитного (браунит) превращения и растворению избыточного феррита [138].

Особенно следует отметить, что при нагреве, начиная приблизительно с 620°C , наблюдается заметная потеря веса образцом (рисунок 6.37), которая

продолжается вплоть до температуры 1000 °С, то есть даже в чисто аустенитной области. Вполне обосновано отнести эту потерю веса за счет выхода азота из стали.

При этом следует обратить также внимание на сильную взаимосвязь кинетики выхода азота с калориметрическими эффектами при нагреве. Это подтверждается первой производной TG-сигнала, которая повторяет зависимость DSC-сигнала (рисунки 6.36, 6.37). Из полученных термографических данных, можно оценить количество вышедшего из стали азота. В данном конкретном случае весовое содержание вышедшего азота из стали лежит в интервале 1,9-2,2 вес %.

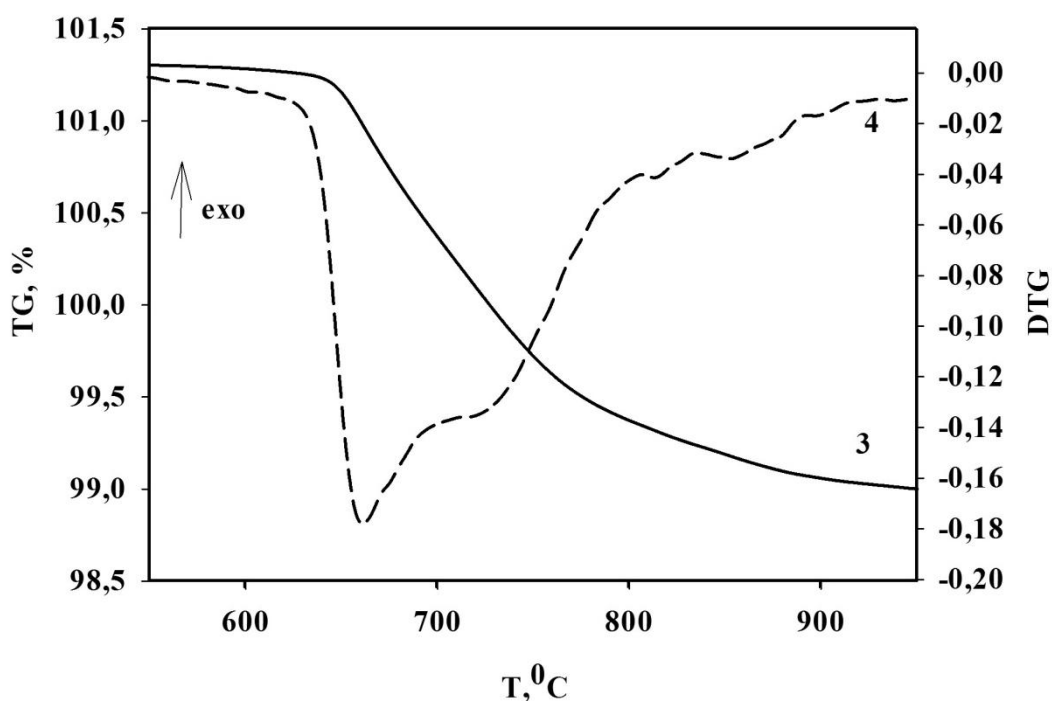


Рисунок 6.37 - Изменение массы навески при нагреве азотированного слоя стали 38X2МЮА. 3-потеря массы образца (TG), 4-первая производная сигнала TG.

Как и предполагалось, DSC зависимости при охлаждении будут иметь свои особенности (рисунок 6.38). На них можно отметить область температур начала превращения в МКИТ при охлаждении из аустенитного состояния (около 856 °С) и интервал температур развития перлитного превращения. Вид изменения DDDSC носит признаки ФП I рода, что указывает на протекание в данном интервале перлитного превращения. Однако температура завершения

процесса перехода определяется неоднозначно (рисунок 6.38). Судя по всему, она близка к 620 °С.

Тепловой эффект превращения при охлаждении азотированной стали оказался равным 36 Дж/г, что практически совпадает с тепловым эффектом при охлаждении этой стали, не подвергавшейся азотированию. Максимальная скорость процесса регистрируется при 700 °С [138].

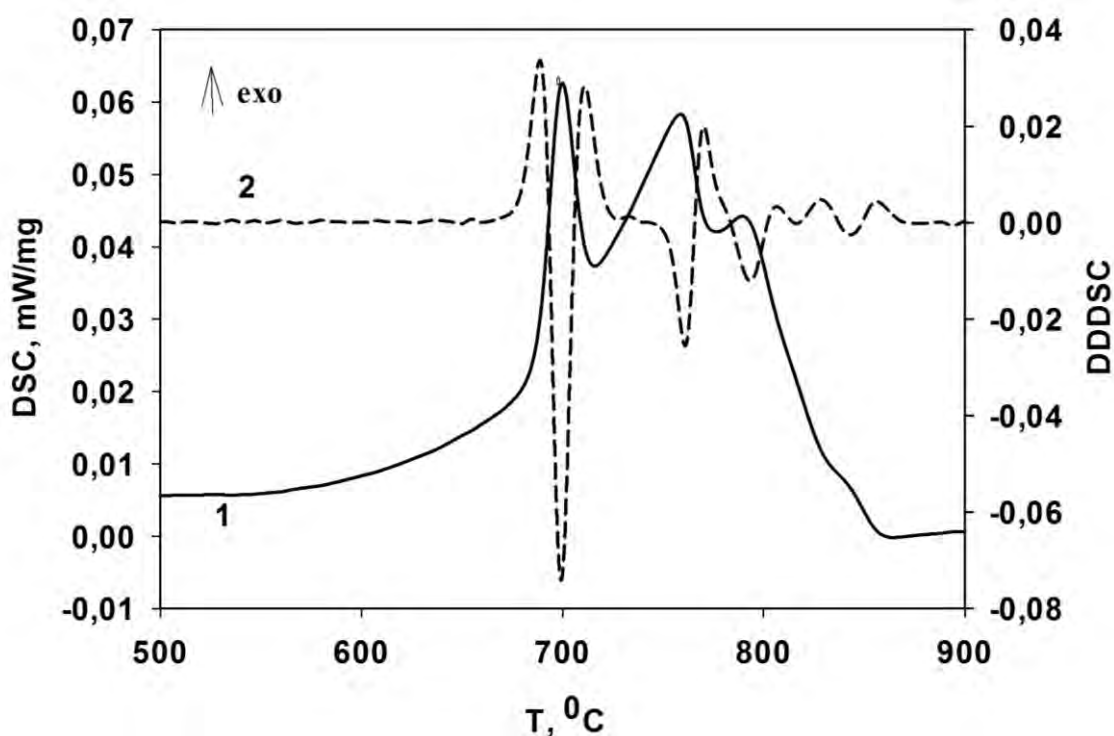


Рисунок 6.38 - Зависимости DSC-сигнала (1) и DDDSC (2) от температуры охлаждения азотированного слоя стали 38X2МЮА.

При повторном нагреве азотированного слоя (рисунок 6.39) (после выхода азота) не наблюдаются калориметрические эффекты, характерные для стали 38X2МЮА до азотирования.

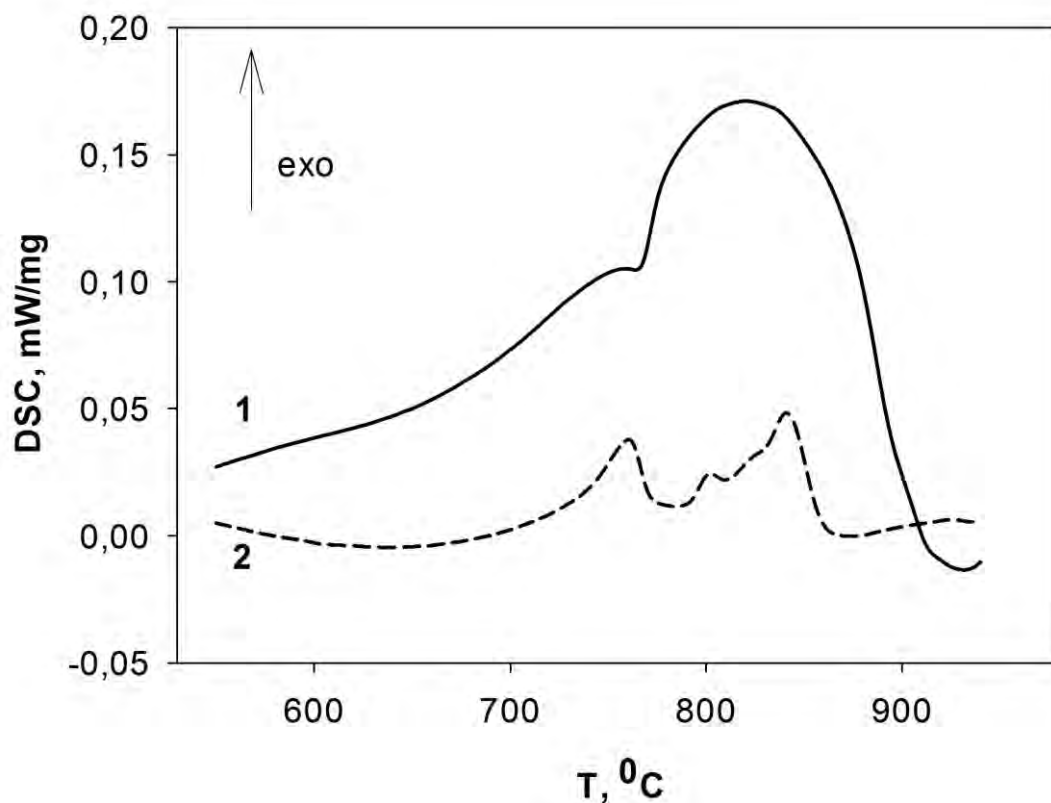


Рисунок 6.39 - Зависимости DSC-сигнала от температуры нагрева (1) и охлаждения (2) азотированного слоя стали 38X2MЮА после повторного нагрева (после выхода азота).

Таким образом, в образце (после выхода азота из образца) сохраняется частичное подавление фазового превращения при нагреве. Потеря массы навески в этом случае не наблюдается.

6.4 Заключение

Впервые осуществлено прецизионное определение методами DSC критических точек и тепловых эффектов при нагреве и охлаждении в низкоуглеродистых легированных сталях 12X2Н4А, 20X3МВФА и стали 38X2МЮА. Обнаружены локализованные эндотермические и экзотермические эффекты в МКИТ с присущими фазовому переходу I рода особенностями при растворении или выделении избыточного феррита [132, 138].

При аустенизации в МКИТ обнаружен выраженный эндотермический эффект, появление которого не вытекает из существующих представлений об аустенитном превращении.

Обнаружен скачкообразный характер выделения тепловой энергии при переходе точки A_{r3} при охлаждении сталей. Это наблюдалось ранее в системах металлов V группы-водород (см. Глава 5).

Обнаружено заметное влияние введенного в сталь углерода при цементации на фазовые трансформации при нагреве цементованного слоя, а именно, отсутствие на DSC кривой особенностей, которые можно отнести к протеканию прямого, перлит→аустенит, превращения. Это обычно сопровождается выделением аномально большого количества тепла [134].

Влияние углерода при цементации также отмечено на фазовые трансформации при охлаждении цементованного слоя, а именно, отсутствие на DSC кривой особенностей, которые можно отнести к протеканию обратного, аустенит→перлит, превращения [134].

Впервые обнаружено заметное влияние содержащегося в стали азота на фазовые трансформации при нагреве азотированного слоя стали 38X2MЮА, а именно, отсутствие на DSC кривой особенностей, которые можно отнести к протеканию обратного перлитного (браунит) превращения и растворению избыточного феррита [138].

Зафиксирована потеря веса азотированного образца при нагреве, обусловленная выходом азота из стали [138].

После аустенизации и выходе азота из стали, при ее последующем охлаждении не происходит полного возврата к состоянию, типичному для не содержащей азота стали, температурная область фазовых превращений расширяется, а температуру завершения процесса определяется неоднозначно.

Не всегда наблюдается соответствие между температурами критических точек исследованных сталей, определенными из данных DSC, и справочными данными.

Обнаруженные эффекты, при анализе фазовых превращений в цементованных или азотированных слоях, не вполне соответствуют привычным представлениям о структурно-фазовых превращениях при нагреве и охлаждении данных легированных сталей в МКИТ.

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 (Приложение А).

Выводы

1. Показано, что введение в аморфные сплавы водорода усложняет процессы расстеклования аморфной матрицы во всех исследованных сплавах и увеличивает тепловой эффект перехода из аморфного состояния в кристаллическое [43, 44]. С увеличением содержания водорода, происходит трансформация экзотермических эффектов кристаллизации по интенсивности своего проявления и температурам регистрации, а также образование гидридных и гидридоподобных фаз, деструкция которых сопровождается эндотермическим эффектом и потерей массы образца [60, 62].

При изучении состояния поверхности аморфных сплавов до кристаллизационной обработки обнаружены особенности, которые предположительно связаны с присутствием мартенситных кристаллов, ориентированных нормально к поверхности аморфной ленты. Такая структура поверхности аморфных лент способствует спонтанному характеру их кристаллизации и, как следствие, возникновению наноструктурного состояния после кристаллизации содержащих водород сплавов [55, 56].

Изучение состояния поверхности аморфных сплавов после кристаллизационного отжига, показало, что предполагаемые мартенситные кристаллы имеют различную морфологию и ориентированы нормально к поверхности.

Введение в аморфные сплавы водорода и последующее сохранение его воздействия после его эвакуации позволяет варьировать температуру мартенситного превращения.

Легирование сплавов гафнием приводит к расширению температурного интервала протекания процессов расстеклования и усложнению процесса кристаллизации [59, 61].

2. С помощью DSC и TG методов исследования показано, что разложение гидроксида титана происходит в три этапа. Предложена схема

разложения гидрида титана: $TiH_2 \rightarrow \alpha + TiH_x$ (β -фаза) $\rightarrow \alpha + \alpha' \rightarrow \alpha = \alpha Ti + \uparrow H$, где $1 < x < 2,0$ [63].

При термической деструкции гидрида титана происходит дискретный переход одной модификации (с высокой концентрацией H_2) [84, 87] к другой модификации гидрида титана (с низкой концентрацией H_2).

3. Калориметрические эффекты в двухфазных сплавах металлов V группы с водородом при термоциклировании до температур $700\text{ }^\circ\text{C}$ можно разделить: на низкотемпературный, расположенный вблизи линии растворимости, согласно ДС, и высокотемпературный, не ожидаемый по классическим ДС. Оба эффекта носят черты фазового перехода I рода [105, 106].

Низкотемпературные эффекты связаны с процессами образований концентрационных флуктуаций вблизи линий ограниченной растворимости гидридной фазы в твердом растворе водорода в металле [109].

Высокотемпературные эффекты обусловлены перестройкой частично упорядоченной по водороду структуры квазиоднородного твердого раствора в полностью разупорядоченную по водороду α - фазу, с последующим выходом водорода из образца [108, 111].

4. Впервые осуществлено прецизионное определение критических точек и тепловых эффектов при нагреве и охлаждении на сталях 12Х2Н4А, 20Х3МВФА и 38Х2МЮА [84]. Обнаружены локализованные эндотермические и экзотермические эффекты в МКИТ с присущими фазовому переходу I рода особенностями при растворении или выделении избыточного феррита [132, 138].

При введении в стали 12Х2Н4А и 20Х3МВФА углерода при цементации, калориметрические эффекты при аустенизации значительно отличаются по температурам регистрации и величине тепловых эффектов от имеющих место в заэвтектоидных углеродистых сталях [134].

Обнаружено заметное влияние содержащегося в стали азота на фазовые трансформации при нагреве азотированного слоя стали 38Х2МЮА: потеря веса образца и отсутствием на DSC кривой особенностей, которые можно отнести к протеканию превращения браунит→аустенит и растворению избыточного феррита.

При нагреве азотированной стали обнаружен эндотермический эффект, обусловленный развитием обратного эвтектоидного превращения в соответствии с диаграммой состояния Fe-N [138].

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 (Приложение А).

Системы металл-водород могут рассматриваться как модельные при исследовании структурно-фазовых превращений в твердых растворах и присутствующих в них фаз внедрения. Это, в частности, 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 применения метода DSC позволяет обнаружить и исследовать *in situ* неизвестные ранее особенности при структурно-фазовых превращениях в металлических сплавах различной этимологии.

Библиографический список:

1. Глезер А.М. Аморфные и нанокристаллические структуры: сходства, различия, взаимные переходы // Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И.Менделеева), 2002, т. XLVI, №5 – С. 57-63
2. Судзуки К., Фудзимори Х., Хасимото К. Аморфные металлы. М.: Металлургия, 1987.
3. Satoshi Matsumoto, Tatsuya Tokunaga, Hiroshi Ohtani, Mitsuhiro Hasebe Thermodynamic Analysis of the Phase Equilibria of the Nb–Ni–Ti System // Materials Transactions, Vol. 46, No. 12 (2005) pp. 2920 - 2930
4. Masumoto T., Maddin R.: Mater. Sci. Eng. Vol. 19 (1979) №1
5. Herold U., Koster U.: Proc. 3rd Intern. Conf. on Rapidly Quenched Metals, The Metals Society (London), Vol. 1 (1978), p. 288.
6. Naka M. and Masumoto T.: Sci. Rep. RITU, №27, (1979), p. 118
7. Buchwitz M., Adlwarth-Dieball R., Ryder P.L. Kinetics of the crystallization of amorphous Ti₂Ni // Acta Metall. - 1993. - V. 41. - P. 1885-1892.
8. Kissinger H.E. Variation of peak temperature with heating rate in differential thermal analysis // J. Res. Nat. Bur. Stand. - 1956. - V. 57. - P. 217-221.
9. Kissinger H.E. Reaction kinetics in differential thermal analysis. Analytical Chemistry. 1957. Vol. 29. P. 1702-1706.
10. Уэндландт У. Термические методы анализа. М.: Мир, 1978. С. 526
11. Schloßmacher P., Boucharat N., Rösner H., Wilde G., and Shelyakov A.V. Crystallization Studies of amorphous melt-spun Ti₅₀Ni₂₅Cu₂₅ // FEICOMAT '02. 2002.
12. Louzguine D. V., Inoue A. J. Structural basis for supercooled liquid fragility established by synchrotron-radiation method // Mater. Sci. – 2000. - V. 35. - P. 4159-4164.

13. Rösner H., Shelyakov A.V., Glezer A.M., Feit K., and Schlossmacher P. A study of an amorphous-crystalline structured Ti-25Ni-25Cu (at.%) shape memory alloy // Materials Science and Engineering. – 1999. - A273-275. - pp.733-737.
14. Rösner H., Schlossmacher P., Shelyakov A.V. Glezer A.M. The influence of coherent TiCu plate-like precipitates on the thermoelastic martensitic transformation in melt-spun Ti50Ni25Cu25 shape memory alloys // Acta Materialia. - 2001. - V. 49. - P. 1541-1548.
15. Кареев С.И., Глезер А.М., Шеляков А.В., Термодеформационные параметры быстрозакаленного сплава $Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$ при циклировании в интервале мартенситного превращения // ДАН. – 2007. - Т.413. - №6. - с.758-761.
16. Пушин А. В., Попов А. А., Пушин В. Г. Влияние отклонения химического состава от стехиометрического на структурные и фазовые превращения и свойства быстрозакаленных сплавов $Ti_{50+x}Ni_{25-x}Cu_{25}$ // ФММ. – 2012. - Т. 113. - № 3. - С. 299–311
17. Винтайкин Е.З., Голиков В.А., Носова Г.И., Шеляков А.В., Третьякова С.М. Мартенситные превращения в быстрозакаленной ленте никелида титана, легированного гафнием // ФММ. - 2000. - т.90. - №4. - с.85-90.
18. A.Shelyakov, A.Gulyaev, P.Potapov, E.Svistunov, D.Hodgson, N.Matveev, and J.Cederstrom, "Rapidly quenched high temperature shape memory NiTiHf alloys", - in Proc. of Int. Conf. on Shape Memory and Superelastic Technologies (SMST-97), Pacific Grove, CA (USA), 2-6 March 1997, (A.R.Pelton, D.Hodgson, S.M.Russel and T.Duerig, Eds.), SMST, Santa Clara, CA, 1997, pp.89-94.
19. Schlossmacher P., H.Rösner, A.V.Shelyakov, and A.M.Glezer, «Microstructures and thermal stability of heat-treated TiHfNiCu melt-spun ribbons», - in Proc. of Int. Conf. on Shape Memory and Superelastic Technologies:

(SMST-2000), Pacific Grove, CA (USA), 30 April-4 May 2000, (S.M.Russel and A.R.Pelton, Eds.), SMST, 2001, pp.123-130

20. Кареев С. И., Глезер А. М., Шемяков А. В. Микроструктура и эффект памяти формы быстрозакаленных сплавов системы Ti-Ni-Hf // Деформация и разрушение материалов. – 2007. - №7. - с.22-26.

21. Resnina N., Belyaev S., Shelyakov A., Martensitic transformation in amorphous-crystalline Ti-Ni-Cu and Ti-Hf-Ni-Cu thin ribbons // The European Physical Journal - Special Topics, Vol. 158, Number 1, May 2008, P.21-26.

22. Resnina N., Belyaev S., Shelyakov A. Influence of the dynamic crystallization conditions on the martensitic transformations in the $Ti_{40.7}Hf_{9.5}Ni_{39.8}Cu_{10}$ shape memory alloy // Int. J. of Materials Research, 2009, Vol. 100, Number 3, March 2009, P.356-358.

23. Пушин А. В., Попов А. А., Пушин В. Г. Влияние отклонения химического состава от квазибинарного разреза TiNi–TiCu на структурные и фазовые превращения и свойства быстрозакаленных сплавов // ФММ. – 2013. - Т. 114. - № 8. - С. 753–764.

24. Матвеева Н.М., Пушин В.Г., Шемяков А.В., Быковский Ю.А., Волкова С.Б., Крапошин В.С. Влияние условий кристаллизации аморфных сплавов системы TiNi–TiCu на структуру и эффект памяти формы // ФММ. – 1997. - Т.83. - вып.6 (1997). - с.82-91.

25. Shelyakov A.V., Vykovsky Yu.A., Matveev N.M. and Kovneristy Yu.K. Formation of two-way shape memory effect in rapid-quenched TiNiCu alloys // J. de Phys.IV, Coll.C8, Vol.5, (1995), pp.713-716.

26. Куранова Н.Н., Пушин А.В., Пушин В.Г., Королев А.В., Коуров Н.И. Структурно-фазовые превращения и свойства квазибинарных сплавов системы TiNi–TiCu // Письма в ЖТФ. – 2016. - том 42. - вып. 7. - С. 37-41.

27. Pushin V.G., Kourov N.I., Kuntsevich T.E. et al. Nanocrystalline TiNi-based shape-memory materials produced by ultrarapid quenching from melt // Phys. Met. Metal. - 2002. - V. 94. - Suppl. 1. - P. 107-118.

28. Пушин В.Г., Куранова Н.Н., Пушин А.В. и др. Формирование нанокристаллической структуры в аморфном сплаве $Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$ при интенсивном механотермическом воздействии и размерный эффект термоупругого мартенситного превращения B2 - B19 // ФММ. - 2012. - Т. 113. - № 3. - С. 286-298.
29. Marcio Andreato Batista Mendes, Claudio Shyinti Kiminami, Walter José Botta Filho, Claudemiro Bolfarini, Marcelo Falcão de Oliveiras, Michael Joseph Kaufman Crystallization Behavior of Amorphous $Ti_{51.1}Cu_{38.9}Ni_{10.0}$ Alloy // Materials Research. – 2015. - 18(Suppl 2). - P. 104-108
30. Спивак Л. В. Калориметрические эффекты при кристаллизации аморфного сплава $Nb_{60}Ni_{40}$ // Вестник пермского университета. Серия: Физика. - 2015. - Вып. 3 (28). - С 60-62
31. Спивак Л.В. Синергетические эффекты деформационного отклика в термодинамически открытых системах металл-водород // УФН. – 2008. - том 178. - № 9. - С.897-922.
32. Скрыбина Н.Е., Спивак Л.В., Шеляков А.В. Влияние водорода на модуль сдвига квазибинарных сплавов системы $TiNi-TiCu$ // Письма в ЖТФ. – 2004. - том 30. - вып. 7, - С.38-52.
33. Спивак Л. В., Скрыбина Н. Е., Шеляков А.И. Влияние водорода на электросопротивление сплавов системы $Ti-Ni-Cu-Zr-Hf$ // Тезисы докладов VIII Международной школы-семинара «Эволюция дефектных структур в конденсированных средах» г. Барнаул, Россия, 18-21 октября 2005.
34. Спивак Л. В., Скрыбина Н. Е., Шеляков А.И. Влияние водорода на электросопротивление сплавов системы $Ti-Ni-Cu-Zr-Hf$ // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. - 2005. - Т.2. - №.2. - С.105-107.
35. Скрыбина Н.Е., Спивак Л.В., Шеляков А.В. Влияние водорода на ползучесть и электросопротивление быстрозакаленных сплавов системы $Ti-Ni-Cu-Hf-Zr$ // Вестник Пермского университета. Физика. – 2006. - вып.1. - с. 83-86.

36. Спивак Л.В., Малинина Л.Н., Шемяков А.В. Некоторые аспекты взаимодействия водорода с быстрозакаленными сплавами квазибинарной системы TiNiCu // Альтернативная энергетика и экология (ISJAEE). - 2007. - №1. - С. 33-37.
37. Спивак Л.В., Малинина Л.Н., Шемяков А.В. Некоторые аспекты взаимодействия водорода с быстрозакаленными сплавами системы Ti-Ni-Cu-Hf-Zr // Вестник Пермского университета. Физика. - 2007. - Вып.1. - С.106-110.
38. Скрыбина Н.Е., Спивак Л.В., Шемяков А.В. Влияние водорода на модуль сдвига квазибинарных сплавов системы TiNi-TiCu // Письма в ЖТФ. – 2004. - том 30. - вып. 19. С 45-49.
39. Спивак Л. В., Скрыбина Н. Е., Фрушар Д. и др. Влияние водорода на структуру и свойства быстрозакаленных сплавов системы TiNi-TiCu с эффектом памяти формы // Известия РАН. Серия физическая. - 2005. - Т. 69. - № 9. - С. 1302-1306.
40. Skryabina N.E., Fruchart D., Shelyakov A.V. Hydrogenation effect on the crystallization of alloys leading to the development of nanostructured states // Chem. Met. Alloys. - 2008. - Vol.1. - P. 102-104.
41. Спивак Л.В., Щепина Н.Е. Калориметрия фазовых превращений в металлических сплавах // Монография. ПГНИУ. – 2019. - с.264.
42. Спивак Л.В., Шемяков А.И. Тепловые эффекты при кристаллизации аморфных сплавов системы TiNi-TiCu с водородом // Альтернативная энергетика и экология. - 2009. - № 7. - С. 8-12.
43. Спивак Л. В., **Куликова М. А. (Дышлюк М.А.)**, Шемяков А. В. Влияние водорода на калориметрические эффекты при кристаллизации аморфных сплавов системы TiNi – TiCu // Строение и свойства металлических и шлаковых расплавов: сб. ст. XII Российской конф., Екатеринбург, 12 – 16 сент. 2011г. – С.141 – 144.
44. Спивак Л. В., **Куликова М. А. (Дышлюк М.А.)**, Шемяков А. В. Общие закономерности влияния водорода на процессы кристаллизации

аморфных сплавов на базе системы TiNiCu // Вестник пермского университета. Серия: Физика. - 2012. - №2. - С.69-71.

45. Stepura E., Rosenband V., Gany A. Investigation of high temperature self-propagating combustion synthesis of titanium hydride // Third European Combustion Meeting; ECM 2007. China: Crete. Greece. P. 1-6

46. Metijasevic-Lux B., Banhart J., Fiechter S. et al. Modification of titanium hydride for improved aluminum foam manufacture // Acta Materialia. - 2006. - Vol. 54. - P. 1887-1900.

47. Спивак Л. В., Шеляков А. В. Процессы кристаллизации в содержащих водород аморфных сплавах на базе систем TiNiCuHf // Вестник пермского университета, серия: Физика. – 2010. - вып. 1(38). – С. 107 - 110.

48. Спивак Л. В., Куликова М. А (Дышлюк М.А.) Калориметрия процессов распада и образования твердых растворов в системе Al-Cu // Вестник пермского университета. Серия: Физика. - 2017.-№1.-С.14-18.

49. Савяк М.П., Уварова И.В., Тимофеева И.И., Литвиненко В.Ф., член-корреспондент НАН Украины Ю.М. Солонин Взаимодействие механически активированного гидрида титана с азотом и кислородом // Доповіді Національної академії наук України. – 2008. - №1. – С. 95 – 100.

50. Качественный и количественный рентгеноструктурный анализ фазового состава титановых сплавов // Методическая рекомендация. ВИЛС, 1975.

51. Матвеева Н. М., Ковнеристый Ю. К., Быковский Ю. А., А. В. Шеляков, Костяная О. В. Исследование температурных интервалов и характера мартенситного превращения в сплавах TiNi – TiCu, полученных сверхбыстрым охлаждением расплава // Металлы. – 1989. - №4. – С. 171 - 175.

52. Кунцевич Т. Э., Пушин В. Г. Микроструктура и свойства быстрозакаленных бинарных сплавов TiNi, обогащенных титаном, с эффектом памяти формы // Физика металлов и металловедение. – 2008. - том 105. - №1. - С. 62 - 69.

53. Блинова Е. Н., Глезер А. М., Шахпазов Е. Х., Шеляков А. В. Размерный эффект при мартенситном превращении (начало) // Материаловедение. - 2007. - №12. - С. 3 – 9.

54. Блинова Е. Н., Глезер А. М., Шахпазов Е. Х., Шеляков А. В. Размерный эффект при мартенситном превращении (окончание) // Материаловедение. - 2008. - №1. - С. 3 – 9.

55. 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.

56. Спивак Л.В., Лунегов И.В., **Куликова М.А. (Дышлюк М.А.)**, Шеляков А. В. Структура поверхности сплава $Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$ // XX Петербургские чтения по проблемам прочности: сб. ст., Санкт – Петербург, 10 – 12 апреля 2012г. – С.52 – 59.

57. Кондратьев В. В., Муслов С. А., Пушин В. Г. и др. Структура и свойства В2-соединений титана. Предмартенситная устойчивость ОЦК (В2) - решетки // ФММ. - 1988. - Т.66. - № 2. - С. 359-369.

58. Спивак Л. В., Шеляков А. В. Аномальные тепловые эффекты при кристаллизации аморфных сплавов системы $TiNi - TiCu$ с водородом // Письма в ЖТФ. – 2009. - том 35. - вып. 24. – С. 28 – 34.

59. 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.

60. Спивак Л. В., **Куликова М. А. (Дышлюк М. А.)** Стабильность структурного состояния сплавов $TiNiCuHf$ после насыщения водородом // Инновационные технологии в машиностроении: сб. ст. международ. научно – практич. конф., Пермь, 24 – 25 мая 2012 г. – С. 89 – 94.

61. Спивак Л.В., Сидоров Д.И., **Куликова М. А. (Дышлюк М. А.)**, Шеляков А.В. Влияние водорода на кристаллизацию аморфного сплава

Ti_{40.7}Ni_{41.8}Hf_{9.5}Cu_{8.0} // XX Петербургские чтения по проблемам прочности: сб. ст., Санкт – Петербург, 10 – 12 апреля 2012г. – С.200 – 202.

62. Спивак Л. В., Куликова М. А. (Дышлюк М. А.) Калориметрические эффекты при кристаллизации содержащих водород сплавов системы TiNiCuHf // «КоМУ – 2011»: тез. докл. всерос. конф., Ижевск, 7 – 10 ноября 2011г. – С. 45 – 46.

63. 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.

64. Зырянов Г.Г., Могутнов Б.М., Шварцман Л.А. Кинетика термической диссоциации гидридов переходных металлов // Доклады АН СССР. - 1973. - Т. 208. - № 4. - С. 888-891.

65. Соловецкий Ю.И., Чернявский П.А., Лунин В.В. Кинетика выделения водорода из гидридов на основе титана и циркония // Журнал физической химии. - 1982. - Т. 56. - Вып. 7. - С. 1634-1638.

66. Lindler D. L. Mechanism for isothermal decomposition of iron titanium hydride // Inorganic Chemistry. - 1978. - V. 12. - No. 12. - P. 3721–3722.

67. Лунин В.В., Соловецкий Ю.И. Общие закономерности кинетики термического разложения гидридов переходных металлов // Журнал физической химии. -1985. - Т. 59. - № 9. - С. 2113-2123.

68. Fokin V. N., Fokina E. E., Tarasov B. P., Shilkin S. P. Synthesis of the tetragonal titanium dihydride in the ultradispersed state // International Journal of Hydrogen Energy. - 1999. -V.14 - P. 24 111-114.

69. Trefilov, V. I. Timofeev I. I., Klochenkov I. I., Klochenkov I. A., Morozov I. A., Morozov R. A. Effects of temperature change and hydrogen content on titanium hydride crystal lattice Volume // International Journal Hydrogen Energy. - 1996. - V. 21. - P. 1101-1103.

70. Schur D. V., Zaginaichenko S.Y., Adejeve V. M., Voitovich V. B., Lyashenko A. A., Trefilov V. I. Phase transformations in titanium hydrides. International // Journal Hydrogen Energy. - 1996. - V. 21. - P. 1121-1124.

71. Zeppelin F., Hirscher M., Stanzick H., Banhart J. Desorption of hydrogen from blowing agent used for foaming metals // *Composites Science and Technology*. - 2003. - V. 63. - P. 2293–2300.
72. Fromm E. Kinetics of gas-metal interactions at low temperatures. // Berlin: Springer; 1998.
73. Mizuno Y., King F.K., Yamauchi Y., Homma T., Tanaka A., Takakuwa Y., Momose T. Temperature dependence of oxide decomposition on titanium surfaces in ultrahigh vacuum // *J. Vac. Sci. Technol. A*. – 2002. - V. 20. –P. 1716–1721
74. Hirooka Y. Thermal decomposition of titanium hydride and its application to low pressure hydrogen control // *Vac. Sci. Technol. A*. - 1984. - Vol. 2, - Issue 1. - P. 16–21.
75. Chen Y, Williams J.S. Formation of metal hydrides by mechanical alloying. // *Journal of Alloys and Compounds*. –1995. - V. 217. - No. 2. - P. 181-184.
76. Лавренко В.А., Шемет В.Ж., Долуханян С.К., Калиниченко А.М., Франтезевич И.Н. Термическое разложение гидрида титана в аргоне // *ДАН*. – 1982. - Т. 262. - № 1. - С. 136-139.
77. Трефилов В.И., Лавренко В.А., Момот Г.Г., Шемет В.Ж., Морозова Р.А. Термическое разложение и особенности взаимодействия с гелием гидрида титана с различным содержанием водорода // *ДАН СССР*. – 1987. - Т. 293. - № 2. - С. 403-405.
78. Bhosle V., Baburaj E.G., Mirano V M., Salama K. Dehydrogenation of TiH₂ // *Materials and Engineering*. - 2003. - A356. - P. 190-199.
79. Бережко П.Г., Тарасова А.И., Кузнецов А.А. и др. Гидрирование титана и циркония и термическое разложение их гидридов // *Альтернативная энергетика и экология (ISJAEE)*. - 2006. - № 11. - С. 47–56.
80. Matijasevic-Lux B., Fiechter S., Zizak I., Gorke O., Wanderka N., Schubert-Bischoff P., Banhart J. Decomposition behavior of as-received and

oxidized TiH₂ powder // Powder Metallurgy World Congress, Vienna: European Powder metallurgy Associati. 2004.

81. Rasooli A, Boutorabi M. A, DiVndari M and Azarniya A Effect of high heating rate on thermal decomposition behaviour of titanium hydride (TiH₂) powder in air // Bull. Mater. Sci., Vol. 36, No. 2, April 2013, pp. 301–309.

82. Lehmus D, Rausch G. Tailoring titanium hydride decomposition Kinetic by annealing in Vrious atmospheres // Adv Eng Mater. - 2004. - V. 6. - P. 313–330.

83. Prashanth K. G. Influence of mechanical actiVtion on decomposition of Titanium Hydride // Materials and Manufacturing Processes. - 2010. - V. 25. - No. 9. - P. 974-977.

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

85. Андриевский Р.А. Материаловедение гидридов. М.: Metallurgy, 1986.

86. Спивак Л. В., **Куликова М. А (Дышлюк М. А.)** Влияние среды на термическую декомпозицию гидрида титана // Вестник пермского университета. Серия: Физика. - 2014.- №3.- С.64-67.

87. L.V. SpiVk, 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.

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

89. Маккей К. Водородные соединения металлов. М.: Мир, 1968.

90. Спивак Л.В. Калориметрические эффекты при нагреве сплавов системы Pd-H // Альтернативная энергетика и экология – ISJAEE. - 2010. - № 7. - С. 103–110.

91. Тарасов Б.П., Бурнашева В.В., Лотоцкий М.В., Яртысь В.А. Методы хранения водорода и возможности использования металлгидридов // Альтернативная энергетика и экология – ISJAEE. - 2005. - № 12. - С.14–37.
92. Спивак Л. В., **Дышлюк М. А** Анормальные тепловые эффекты при нагреве сплавов V-H и Nb-H // Вестник пермского университета. Серия: Физика. - 2015. - №1. - С.64-68.
93. Физико-химия твердого тела. Сборник статей под ред. Б. Сталинского. М.: Химия. 1972, 254с.
94. Schober T., Carl A. A differential thermal analysis study of the Vanadium-hydrogen systems // Phys. Stat. Sol. (a). - 1977. - V. 43, - P. 443-449.
95. Водород в металлах / под ред. Г. Алефельда, И. Фелькля. М.: Мир. 1971, Т.2. 430 с.
96. Гидриды металлов. Под ред. Р.А. Андриевского. М.: Атомиздат, 1973.
97. Еремина М. И., Ходосов Е. Ф. Исследование термокинетики выделения водорода из соединений металл-водород на основе переходных металлов V группы (V, Nb, Ta) // Атомная энергия. – 1978. – Т.44, вып. 44. – С.365-366.
98. Водород в металлах: пер. с англ. / под ред. Г. Алефельда, И. Фелькля. М.: Мир. 1981, Т.1. 475 с
99. Ходосов Е. Ф., Еремина М. И., Прокопенко А. К. Диффузионная подвижность водорода в соединениях металл-водород на основе переходных металлов V группы (V, Nb, Ta) при повышенных температурах // ФММ. – 1982. – Т.54, №1. – С.144-148.
100. Wastlake D.G. Hydrogen embrittlement: resistometric study of Nb-H₂ alloys // Trans. TMS-ASME. - 1969. - V. 245. - P. 287.
101. Sasaki Y., Matsumoto T. Effect of plastic deformation on electric resistance of Nb-H alloy // Jap. J. Appl. Phys. - 1972. - V. 11. - P. 617-620.

102. Ивашина Ю.К., Ивашина Г.А., Немченко В.Ф. и др. Влияние пластической деформации на растворимость водорода в тантале // Журнал физической химии. - 1980. - Т. 54. - № 11. - С. 2827-2830.

103. Соменков В.А., Гурская А.В., Земляков М.Г. и др. Изучение структуры и фазовых переходов в гидридах и дейтеридах тантала с помощью рассеяния нейтронов // Физика твердого тела. - 1968. - Т. 10. - С. 2697-2703.

104. Соменков В.А., Петрунин В.Ф., Шильштейн С.Ш. и др. Нейтронографическое изучение распада и упорядочения в системе ниобий — водород // Кристаллография. - 1969. - Т. 14. - С. 617-624.

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

106. Спивак Л. В., **Куликова М. А (Дышлюк М. А.)** Общие закономерности калориметрических эффектов при нагреве сплавов металл 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.

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

108. 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.

109. 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.

110. Уманский Я.С., Финкельштейн Б.Н., Блантер М.Е. и др. Физическое материаловедение. М.: Металлургиздат. 1953. 721 с.
111. 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.
112. Спивак Л.В. Декомпозиция сплавов системы Pd-H при нагреве // Альтернативная энергетика и экология (ISJAEE). - 2010 (2008). - №4. - С. 99 – 105.
113. Fukai Yuh The Metal - Hydrogen System. Basic Bulk Properties Springer-Verlag. Berlin. Heidelberg. 1993. - 355 p.
114. Спивак Л. В. Калориметрические эффекты при термоциклировании сплавов системы V-H // Альтернативная энергетика и экология. (ISJAEE). - 2012. - №10. - С. 18-21.
115. Спивак Л.В. Анормальные тепловые эффекты при нагреве сплавов системы V-H // Альтернативная энергетика и экология (ISJAEE). - 2012. - С. 22-25.
116. Чернов Д.К. Избранные труды по металлургии и металлосоведению / Под ред. В.Д. Садовского. М.: Наука, 1983. – 448 с.
117. Дьяченко С. С. Образование аустенита в железоуглеродистых сплавах. М.: Металлургия, 1982. – 128 с.
118. Хансен М., Андерко К. Структуры двойных сплавов/Перевод с англ. / Под ред. И. И. Новикова и И. Л. Рогельберга. Т.1. – М.: Металлургиздат, 1962. – 608 с.
119. Диаграммы состояния двойных металлических систем: Справочник: В 3 т.: Т.1 / Под общ. ред. Н.П. Лякишева. – М.: Машиностроение, 1996. – 992 с.
120. О. В. Селиванова, О. Н. Полухина, В. А. Хотинков, В. М. Фарбер Современные методы исследования полиморфных превращений в сталях. Учебное пособие Современные методы исследования полиморфных

превращений в сталях: учебное пособие / О. В. Селиванова [и др.]. — Екатеринбург :Изд-во Урал. ун-та, 2017. — 60 с.

121. Биронт В. С. Блохин И. В. Некоторые особенности фазовых превращений в системе железо-углерод // Journal of Siberian Federal University. Engineering & Technologies. - 2009. - V.3. - № 2. - P. 238-249.

122. Алуфриев Н.П., Каманцев С.В., Майсупрадзе М.В., Рыжков М.А., Юдин Ю.В. Особенности формирования микроструктуры стали 45ХМФ для производства валков горячей прокатки // Сталь. - 2011. - №10. - 61-64.

123. Маковецкий А.Н., Табатчикова Т.И., Яковлева И.Л., Терещенко Н.А., Мирзаев Д.А. Формирование структуры низколегированной трубной стали при нагреве в межкритическом интервале температур // ФММ. - 2012. Т. 113. - № 7. - С. 744-755.

124. Панов Д.О., Симонов Ю.Н., Спивак Л.В., Смирнов А.И. Этапы аустенитизации холоднодеформированной низкоуглеродистой стали в межкритическом интервале температур // ФММ. - 2015. - Т. - 116. - № 8. - С. 846-853.

125. Клейнер Л. М., Ларин Д. М., Спивак Л. В., Шацов А. А. Фазовые и структурные превращения в низкоуглеродистых мартенситных сталях // ФММ. - 2009. - Т. 108. - №2. - С. 1-8.

126. Вдовин К.Н., Пивоварова К.Г., Лисовская М.А. Применение термического анализа для исследования структуры и свойств валковых сталей // МИТОМ. 2014. № 5. С. 22-25.

127. Клейнер Л.М., Спивак Л.В., Шацов А.А., Закирова М.Г. Мультиплетный характер процессов аустенитизации и распада аустенита низкоуглеродистых мартенситных сталей // Вестник пермского университета. Физика. – 2010.- Вып. 1 (38). - с.111-115

128. Панов Д. О., Смирнов А. И. Особенности образования аустенита в низкоуглеродистой стали при нагреве в межкритическом интервале температур // ФММ. 2017. Т.118. № 11. С. 1138-1145.

129. С.К. Гребеньков [и др.] Деформационное упрочение низкоуглеродистых мартенситных сталей системы Cr-Mn-Ni-Mo-V-Nb // Тр. Нижегород. гос. техн. ун-та им. Р.Е. Алексеева.— 2014.— № 3 (105).— С. 228–238.

130. Л.В. Спивак, Н.Е. Щепина. Калориметрия фазовых превращений в углеродистых сталях в межкритическом интервале температур // *Металлургия*. - 2020. №3. - С. 88-94.

131. Марочник сталей и сплавов / В. Г. Сорокин, А. В. Волосникова, С. А. Вяткин и др.; Под общ. ред. В. Г.Сорокина.— М.: Машиностроение, 1989. — 640 с.

132. Спивак Л. В., **Куликова М. А. (Дышлюк М. А.)** Аномальные тепловые эффекты при нагреве стали 12Х2Н4АА // *Вестник пермского университета. Серия: Физика*. - 2013.-№3.-С.68-70.

133. Vn Ekeren P. J. Handbook of Thermal Analysis and Calorimetry // Elsevier Science B.V., Vol. 1: Principles and Practice. ME. Brown, editor. 1998. P. 75-114.

134. Спивак Л. В., **Куликова М.А. (Дышлюк М. А.)** Калориметрические исследования фазовых превращений в цементуемых сталях // *Инновационные технологии в материаловедении и машиностроении: сб. ст. 4-й научно-практической конференции с международным участием, посвященной 70-летию юбилею кафедры «Металловедение, технология термической и лазерной обработки металлов»*, Пермь, 23-27 сентября 2019 г. – С. 275.

135. Спивак Л.В., Щепина Н. Монография «Калориметрия фазовых превращений в металлических сплавах», LAP LAMBERT Academic Publishing, 2019, 256 с.

136. Гудремон Э.А. Специальные стали. Том 2, - Москва: *Металлургия*, 1966. -540с.

137. **Дышлюк М. А.**, Спивак Л. В., Симонов Ю. Н. Калориметрические эффекты при фазовых превращениях в стали 38Х2МЮА.

Вестник ПНИПУ. Машиностроение, материаловедение. - 2020. - №4. - С.20-25.


138. **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

Приложение А



Акционерное общество
«Авиационные редуктора и трансмиссии –
Пермские моторы»
(АО «Редуктор-ПМ»)
Комсомольский пр-т, д. 93, г. Пермь, 614010
Тел.: +7(342) 240-80-11, +7(342) 200-97-00 доб. 58-011
Факс: +7(342) 240-80-28, +7(342) 240-80-54
ОГРН 1025902394385, ИНН 5948017501
e-mail: info@reductor-pm.com
www.russianhelicopters.aero

«УТВЕРЖДАЮ»

Главный металлург

Н.А. Кузнецова
«2» июня 2021г.

АКТ

**о применении результатов диссертационной работы М.А. Дышлок
«Закономерности калориметрических эффектов в твердых растворах
внедрения металл-водород, железо-углерод и железо-азот»**

Результаты диссертационной работы ведущего инженера-исследователя лаборатории М.А. Дышлок были использованы при внедрении и запуске нового оборудования химико-термической обработки в АО «Редуктор-ПМ». Исследование калориметрических эффектов при нагреве и охлаждении различных сталей, применяемых на производстве, способствует разработке оптимальных процессов химико-термической обработки. Прецизионное определение критических точек и тепловых эффектов при нагреве и охлаждении сталей применяется при решении некоторых частных задач при цементации и азотировании.

Начальник лаборатории



О.А. Карпова

Приложение Б

СПРАВКА

Настоящим подтверждается, что при проведении занятий по «Спецпрактикум (термоактивационные параметры фазовых превращений в твердых телах)» на кафедре нанотехнологии и наносистемной техники ПГНИУ используются материалы и разработки, полученные Дышлок М.А. при выполнении ею диссертационной работы: «Закономерности калориметрических эффектов в твердых растворах внедрения металл-водород, железо-углерод и железо-азот»

Заведующий кафедры
нанотехнологии и
наносистемной техники ПГНИУ,
д. ф-м. наук, профессор

Волынцев Анатолий Борисович

05.06.2021 г.

Собственноручную подпись <i>Волынцева А.Б.</i>
удостоверяю Работник отдела кадров <i>Осокина В.А.</i>

