

## ВЛИЯНИЕ ВОДОРОДА НА МЕХАНИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ СУБМИКРОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО НИКЕЛЯ, ПОДВЕРГНУТОГО НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОМУ ОТЖИГУ

<sup>1</sup>Кузнецов П.В., <sup>1</sup>Беляева И.В., <sup>1</sup>Рахматулина Т.В., <sup>2</sup>Корзников А.В., <sup>3</sup>Тюрин Ю.И.,  
<sup>3</sup>Лидер А.М., <sup>3</sup>Сыпченко В.С., <sup>3</sup>Астапова Н.С.

<sup>1</sup>Институт физики прочности и материаловедения СО РАН, Томск, Россия,  
[kvv@ispms.tsc.ru](mailto:kvv@ispms.tsc.ru)

<sup>2</sup>Институт проблем сверхпластичности металлов РАН, Уфа, Россия,

<sup>3</sup>Национальный исследовательский Томский политехнический университет,  
Томск, Россия

Известно, что основными особенностями неравновесного состояния границ зерен нано- и субмикроструктурных (НК и СМК) материалов являются: избыточная энергия, избыточный свободный объем и наличие действующих упругих напряжений [1, 2]. Согласно [1, 2], эти факторы обуславливают повышенную диффузионную способность по границам зерен в НК и СМК материалах и склонность к сегрегации примесей.

В настоящей работе проведено исследование влияние водорода на микротвердость СМК никеля, который подвергали низкотемпературному отжигу с целью снижения степени неравновесности границ зерен в интервале температур от комнатной до 360° С. Благодаря способности водорода к диффузии при относительно низких температурах и взаимодействию с электронной подсистемой и дефектами кристаллической решетки металлов исследование его влияния на свойства СМК материалов, может быть полезным для понимания физико-химических особенностей СМК материала. Исследование микротвердости было выбрано потому, что согласно [3], именно деформационный отклик на введение водорода в металлы достаточно просто регистрируется с высокой точностью и хорошей воспроизводимостью результатов измерения.

Исследовали образцы субмикроструктурного никеля, полученного методом равноканального углового прессования (РКУП) по маршруту ВС (4 прохода) при комнатной температуре. Методика подготовки образцов, их отжига и оценки степени неравновесности границ зерен подробно описаны в работе [4].

Чтобы избежать огрубления зеренной структуры СМК никеля, наводораживание образцов проводили электролитическим методом, который позволяет проводить насыщение при низкой температуре. Режим подбирали по абсолютной величине изменения микротвердости, вызванного наводораживанием образцов СМК никеля в исходном состоянии (РКУП+ прокатка) при постоянной плотности тока и различном времени выдержки: 15 минут, 30 минут, 1 час, 1 час 30 минут. Оказалось, что наибольший эффект изменения микротвердости достигается после наводораживания в течение 15 минут. Поэтому все образцы СМК никеля, подвергнутые низкотемпературному отжигу при различной температуре, насыщали водородом при постоянной плотности тока в течение 15 минут.

В работе [4] прямо показано, что отжиг в интервале температур  $T \sim (60-240)^\circ\text{C}$  приводит к росту степени неравновесности границ ЗСС СМК-никеля. При этом максимальное значение относительной средней энергии границ зерен СМК никеля при температуре  $\sim 240^\circ\text{C}$  соответствует минимальной плотности материала, измеренной методом гидростатического взвешивания. Последующий отжиг образцов при температуре  $T > 300^\circ\text{C}$  приводит к резкому падению средней относительной энергии границ зерен (рис.1) и повышению плотности никеля. Согласно [5], существует прямая зависимость между избыточной энергией границ зерен и избыточным объемом. Поэтому зависимость (рис.1) означает, что в процессе низкотемпературного отжига происходит перераспределение избыточного объема от кристаллитов к зернограничной фазе с максимумом при  $T = 240^\circ\text{C}$ . Следовательно, можно ожидать, что перераспределение избыточного объема зернограничной фа-

зы после низкотемпературного отжига при различной температуре будет влиять на диффузионную способность атомов водорода, а насыщение образцов СМК никеля водородом проявится в изменении микротвердости.

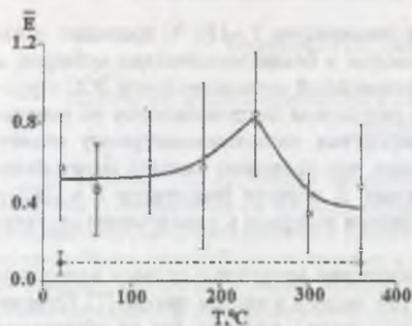


Рис. 1. Зависимость относительной средней энергии границ ЗСС от температуры отжига СМК никеля. Значком (●) и пунктирной линией показано значение средней энергии границ зерен крупнозернистого поликристаллического никеля.

На рис.2 а,б показаны графики микротвердости СМК никеля, подвергнутого низкотемпературному отжигу при различной температуре, до и после наводороживания, в зависимости от температуры отжига, построенные путем описания экспериментальных точек полиномом второй степени методом наименьших квадратов. Измерения проведены при двух значениях нагрузки  $P = 150$  г и  $P = 50$  г. Условно будем считать данные, полученные при нагрузке  $P = 50$  г, микротвердостью приповерхностных слоев.

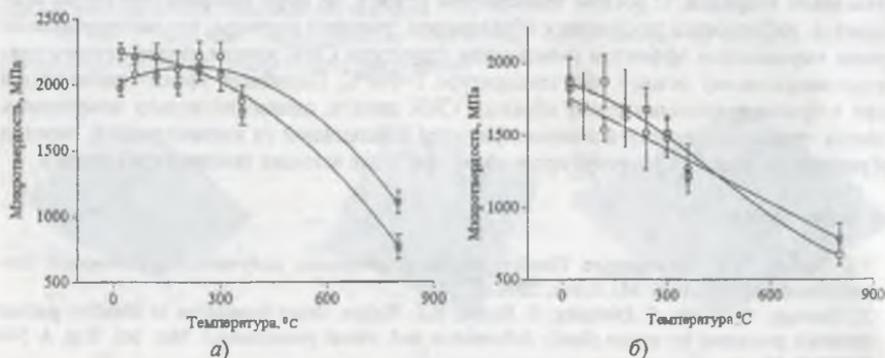


Рис. 2. Зависимости микротвердости СМК никеля до (○) и после (●) электролитического наводороживания от температуры отжига СМК никеля при нагрузке: а)  $P = 150$  г; б)  $P = 50$  г.

Как видно на рис.2а, наводороживание образцов СМК никеля в исходном состоянии (РКУП+прокатка) повышает микротвердость образцов, по сравнению с ненаводороженными образцами. Микротвердость приповерхностных слоев СМК никеля в исходном состоянии в результате наводороживания изменяется слабо (рис.2б). Эффект повышения микротвердости в результате наводороживания образцов, уменьшается с ростом температуры низкотемпературного отжига в интервале  $T \sim (23 + 180)$  °С (рис.2а). Микротвердость наводороженных образцов, отожженных при температуре  $T > (180 + 240)$  °С становится меньше, чем микротвердость ненаводороженных образцов (рис.2 а). Подобный эффект повышения микротвердости в результате наводороживания образцов, отожженных при температурах  $(60 + 300)$  °С наблюдается в приповерхностных слоях (рис.2б). Этот эффект уменьшается с ростом температуры низкотемпературного отжига при  $T > 300$  °С (рис.2 б). Наводороживание образцов, отожженных при более высокой температуре, приводит к

эффекту размягчения приповерхностных слоев по сравнению с ненаводороженными образцами. Хорошо выраженный эффект размягчения структуры наводороженных образцов СМК никеля примерно на ~50% наблюдается после их рекристаллизации при температуре отжига  $T = 800$  °С (рис.2 а,б).

Как показано в [4], отжиг СМК никеля при температуре  $T \sim 180$  °С приводит к измельчению ЗСС структуры и образованию равноосных и бездислокационных субзерен, а температура отжига  $T \sim 240$  °С соответствует максимальной неравновесности ЗСС структуры СМК никеля. Таким образом, полученные результаты свидетельствуют об изменении поведения микротвердости образцов, подвергнутых низкотемпературному отжигу при различной температуре после наводороживания, что позволяет выявить смену механизма влияния водорода на структуру СМК никеля. В области температур  $T \sim (180 + 240)$ °С происходит переход от упрочняющего влияния водорода к размягчению структуры наводороженных образцов.

Эффекты упрочнения и размягчения при насыщении металлов и сплавов водородом неоднократно наблюдались (см. например [6]), в том числе и в чистом никеле [7]. Отмечается [6], что размягчение наблюдается в системах металл - водород, где не образуются гидриды. Размягчение наблюдается в твердых растворах и условиях газообразного окружения водорода. В обоих случаях приложенное напряжение приводит к неоднородному распределению водорода с высокой его концентрацией вблизи фронта упругой сингулярности. Таким образом, полученные нами результаты позволяют сделать вывод о том, что изменения в структуре СМК никеля в результате низкотемпературного отжига приводят к изменению механизма взаимодействия с водородом, введенным в результате электролитического насыщения. В неравновесной, дефектной структуре СМК никеля, происходит образование гидридов. С ростом температуры отжига, по мере возврата структуры кристаллитов, наблюдается тенденция к образованию твердого раствора, что подтверждается хорошо выраженным эффектом размягчения структуры СМК никеля, подвергнутого рекристаллизационному отжигу при температуре  $T=800$ °С. Подобный эффект наблюдается также в приповерхностных слоях образцов СМК никеля, однако поскольку поверхность является стоком для дефектов и характеризуется повышенной их концентрацией, переход к образованию твердого раствора происходит при более высоких температурах отжига.

#### Список литературы

1. Р.З. Валиев, И.В. Александров. Наноструктурные материалы, полученные интенсивной пластической деформацией. М.: Логос, 2000. 272 с.
2. X. Sauvage, G. Wilde, S. Divinsky, Z. Horita, R.Z. Valiev. Grain boundaries in ultrafine grained materials processed by severe plastic deformation and related phenomena.// *Mat. Sci. Eng. A* 540 (2012), 1-12.
3. Л.В. Спивак. Синергетические эффекты термодинамического отклика в открытых системах металл-водород. //УФН, (2008), т.178, №9, с.897-922.
4. Кузнецов П.В., Петракова И.В., Саларова О.Г., Корзников А.В. Влияние отжига на зерно-субзерненную структуру и механические свойства субмикроструктуры никеля // Деформация и разрушение материалов. 2012. № 1. С. 34-40.
5. D. Wolf. Correlation between energy and volume expansion for grain boundaries in FCC metals. // *Scripta Metallurgica*. (1989), V.23. pp.1913-1918.
6. P. J. Ferreira, I. M. Robertson and H. K. Birnbaum. Hydrogen effects on interaction between dislocation.// *Acta mater*. (1998), Vol. 46, No. 5, pp. 1749-1757.
7. J. Eastman, F. Heubaum, T. Matsumoto, and H.K. Birnbaum. The effect of hydrogen on the solid solution strengthening and softening of nickel // *Acta Metall.*, (1982), Vol. 30, p. 1579.