

В. И. Шаповалов

Национальная металлургическая академия Украины, Днепропетровск
 Национальные лаборатории Сандиа, Альбукерке, Нью-Мексико (США)
 Корпорация исследований материалов и электрохимических процессов, Тусон, Аризона (США)

Литье в твердом состоянии, или История одного открытия.
Сообщение 1

Дана краткая историческая справка об открытии так называемого эффекта аномальной спонтанной деформации. Приведены новые экспериментальные и теоретические данные о механизме этого эффекта. Проанализированы состояние и перспективы научного изучения и практического использования этого необычного явления.

Ключевые слова: водород, металл, фазовые превращения, аномальная спонтанная деформация, квазизидкое состояние

Введение. 26 декабря 1985 г. в Государственном реестре открытий СССР (Союза Советских Социалистических Республик) было зарегистрировано научное открытие № 313 «Явление возникновения подвижных водородонасыщенных метастабильных зон при полиморфных превращениях металлов» [1]. Эти зоны в наших публикациях для краткости названы Н-слоями (водородными слоями).

Формула открытия и его название не дают наглядного представления о наблюдаемом явлении, поскольку отражают только его научный смысл. Поэтому вначале будет приведена небольшая иллюстрированная справка о том, что же это такое.

В 1979 г. автор статьи (в то время научный руководитель лаборатории в Днепропетровском металлургическом институте – ныне Национальная металлургическая академия Украины – НМетАУ) и В. Ю. Карпов (в то время аспирант, ныне – профессор) изучали поведение металлов при термоциклировании в среде водорода. Все шло предсказуемо, пока экспериментировали с никелем, кобальтом, вольфрамом. Когда же в реакционную камеру поместили образец железа, то результат оказался неожиданным – цилиндрический образец непредсказуемо изменил свою форму. Было такое впечатление, что он расплавился (полностью или частично). Но максимальная температура в этом эксперименте была только 950 °С, а температура плавления железа

составляла 1539 °С – разница очень большая! Значит, была грубая ошибка в измерениях температуры либо неправильное положение образца. Следующий эксперимент поставили со всей тщательностью, но результат повторился, после чего началась

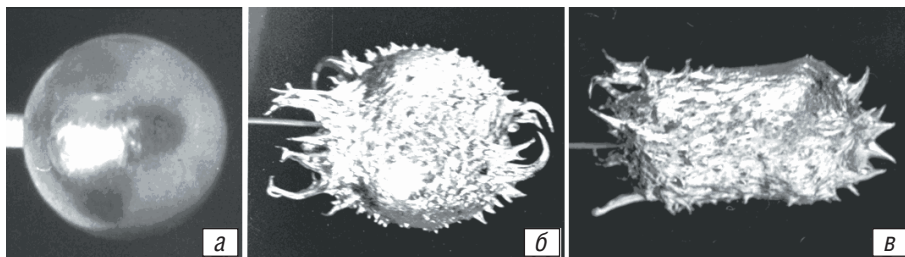


Рис. 1. Протуберанцевые выбросы металла из шаровидного образца Ø 12 мм: исходный образец (а); после 200 циклов (б); после 300 циклов – сочетание протуберанцев с массивным течением (в)

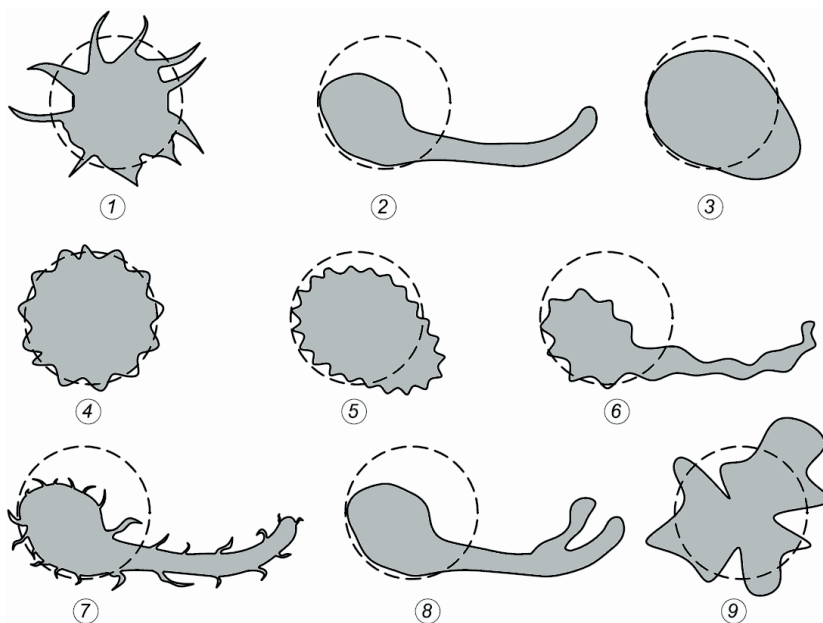


Рис. 2. Основные варианты формоизменения при АСД: 1 – протуберанцевые выбросы металла; 2 – шейфообразные выбросы; 3 – массивное течение; 4 – «апельсиновая корка»; 5 – комбинация (3-4); 6 – комбинация (2-4); 7 – комбинация (1-2); 8 – разветвление шейфа; 9 – бесформенное формоизменение (штриховой линией показаны контуры исходного образца)

кропотливая проверка измерительной и нагревательной систем, влияния водорода на показания термомпары, термоизоляции и пр. И тогда все оказалось в полном порядке.

Условия и характер аномального спонтанного формоизменения. Что же можно подумать и сделать при виде такой трансформации формы (рис. 1) без малейшего внешнего механического воздействия? Автор и его коллеги начали с поисков чего-то подобного в мировой научной литературе, но безрезультатно, вследствие чего этот феномен назвали «аномальная спонтанная деформация» (АСД). Впоследствии провели многочисленные эксперименты, выявляющие характер, параметры и условия АСД.

Оказалось, что для проявления АСД железо необходимо термоциклировать только в водороде и только в интервале температур, охватывающем $\gamma \leftrightarrow \alpha$ превращение. Затем провели большую серию экспериментов, чтобы установить, как изменится форма шаровидных, стержневых, кубических и цилиндрических образцов в зависимости от параметров эксперимента. Обнаружилось, что АСД весьма разнообразна и невероятно интенсивна. Основные варианты АСД показаны на рис. 2 (в виде схем) и 3-9 (на натуральных образцах).

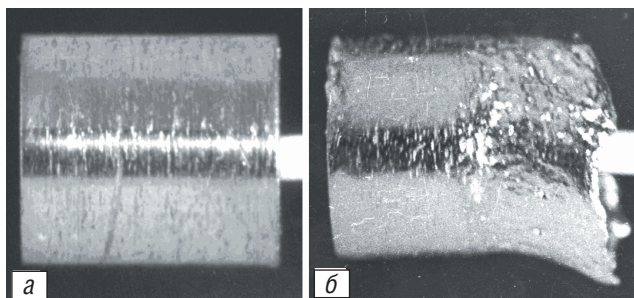


Рис. 3. Частичная массивная АСД цилиндрического образца \varnothing 12 мм – видна граница АСД, вертикально проходящая почти посередине образца (белый стержень здесь и на других рисунках – термомпара в алундовой соломке): исходный образец (а); образец после 10 циклов (б)

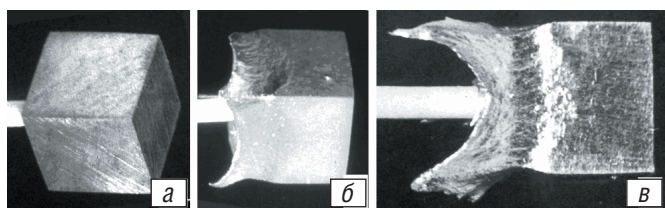


Рис. 4. Частичная шлейфовая АСД кубического образца \varnothing 12 мм – видна граница АСД, вертикально проходящая почти посередине образца: исходный образец (а); 80 циклов (б); 120 циклов (в)

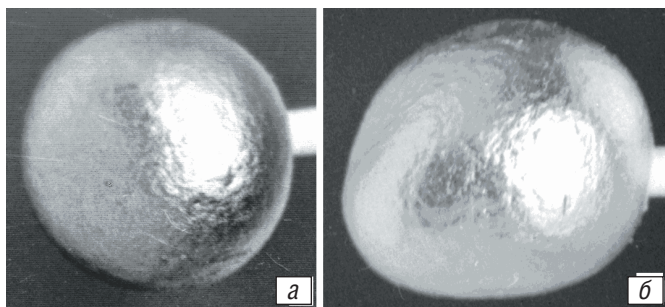


Рис. 5. Массивное АСД шаровидного образца \varnothing 10 мм без изменения рельефа поверхности: вид образца перед АСД (а); тот же образец после АСД (б)

В первых экспериментах исследовали характер формоизменения исходных образцов простой формы в виде цилиндров, кубиков и шаров размером около 10 мм.

Варьировались следующие параметры: интервал изменения температур; скорость нагревания и охлаждения; давление водорода; направление и величина градиента температуры.

В дальнейшем провели многочисленные исследования, результаты которых опубликованы в доступных русскоязычных периодических изданиях [3-19] и монографии [2]. Специалист, интересующийся этой информацией, легко отыщет ее в любой библиотеке. Имеются и англоязычные публикации [20-22]. Поэтому не имеет смысла подробно описывать результаты этих, экспериментов в данной, по сути, обзорной статье.

Кратко перечислим ссылки на основные предшествующие результаты исследований: АСД под нагрузкой [8]; микроструктура железа после АСД [9]; внутренние напряжения при АСД [10]; топология поверхности железа после АСД [11]; АСД железа при локальном и направленном теплоотводе [12, 13]; текстура железа и АСД [14]; АСД листового материала [15, 16]; порообразование при АСД [17];

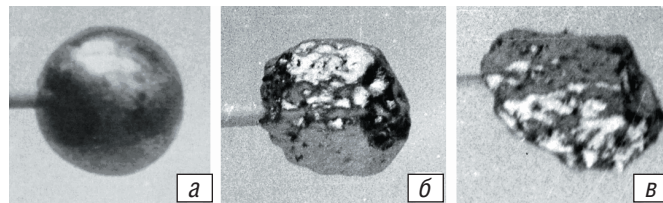


Рис. 6. АСД образца железа \varnothing 15 мм: исходный вид образца (а); после 80 циклов (б); после 195 циклов (в)

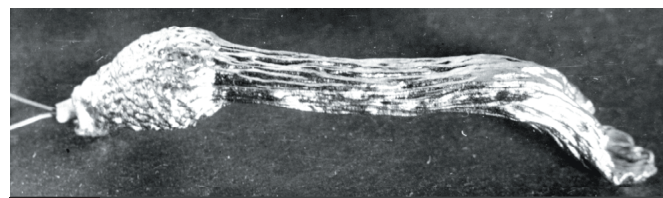


Рис. 7. АСД цилиндрического образца \varnothing и длиной 12 мм, сочетающая «апельсиновую корку» в одной части с шлейфовым течением в другой (конечная длина образца 45 мм)

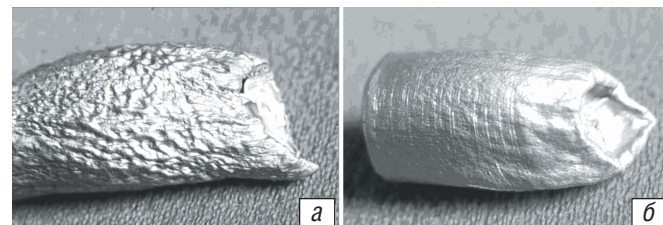


Рис. 8. Начальный этап образования трубчатого шлейфа в цилиндрических образцах \varnothing 12 мм: с образованием «апельсиновой корки» (а); с гладким массивным течением (б)

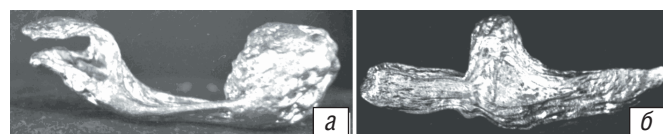


Рис. 9. Раздвоение шлейфа при вытекании из шаровидного образца \varnothing 12 мм (а); появление шлейфа с двух сторон в кубическом образце 12 мм (б)

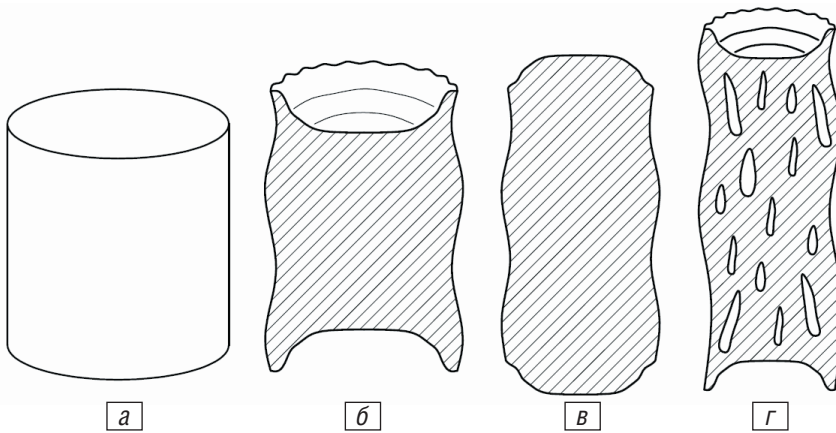


Рис. 10. Схема АСД цилиндрических образцов при радиальном термоциклировании в зависимости от скорости охлаждения и давления водорода: исходный образец (а); АСД при средних скоростях охлаждения (б); АСД при малых скоростях охлаждения (в); АСД при повышенном давлении водорода и больших скоростях охлаждения (г)

импульсное выделение водорода [18]; внутреннее трение во время АСД [19]; АСД полиморфных металлов, кроме железа [22]; АСД порошковых материалов [23-25]; физико-химические свойства железа во время АСД [26]; микродеформация при АСД [26]. Остановимся на некоторых результатах, которые полностью не вошли в периодические публикации.

АСД железа при направленном теплоотводе. Опыты проводили в более широком диапазоне давлений, чем в [12, 13]. Исходный цилиндрический образец железа (рис. 10, а) термоциклировали при разных давлениях водорода и разных скоростях охлаждения при радиальном теплоотводе. Оказалось, что при больших и умеренных скоростях охлаждения образец удлиняется с образованием на концах трубчатых выступов (рис. 10, б); при малых

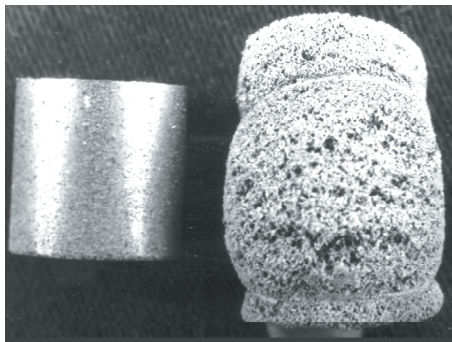


Рис. 11. Внешний вид образца низкоуглеродистой стали до (слева) и после АСД (диаметр исходного образца 12 мм)

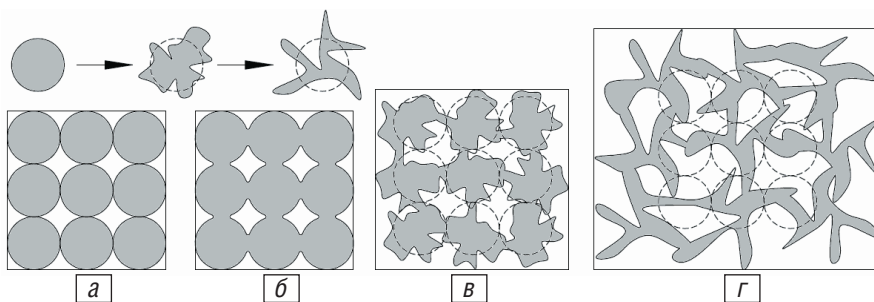


Рис. 12. Схема изменения формы частиц и макроструктуры спрессованного порошкового железа при АСД: исходная структура после механического компактирования (а); структура после первых термоциклов – контактное спекание (б); начало АСД (в); структура на последних стадиях АСД (г)

скоростях охлаждения он тоже удлиняется, но с образованием на торцах куполообразных выступов (рис. 10, в). С повышением давления водорода наблюдаются трубчатый рельеф на торцах и порообразование (рис. 10, г). Поры размером 0,2-3,0 мм имеют форму, близкую к эллипсоидальной.

АСД порошковых материалов. Кроме результатов, полученных в [23, 24, 27, 28], установили, что существует область параметров АСД, при которых происходит интенсивное увеличение пористости предварительно компактированного металла. Образец распухает, увеличивая свой объем в 1,5-2,5 раза (рис. 11).

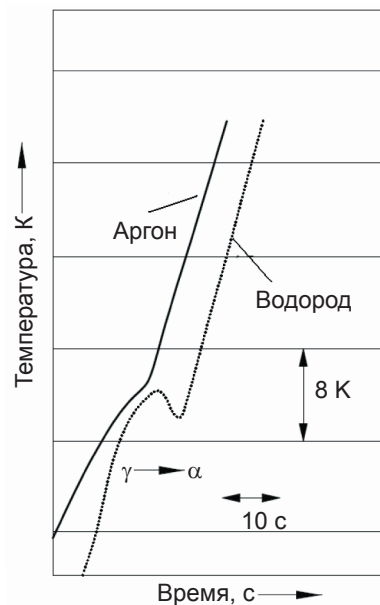


Рис. 13. Кривые охлаждения чистого железа и железа в присутствии водорода в области температуры $\gamma \rightarrow \alpha$ превращения

Форма отдельных частиц металла трансформируется из компактной в волокнообразную разветвленную. Наблюдаемые изменения схематически показаны на рис. 12.

Таким образом, в порошковых образцах АСД идет отдельно для каждой частицы. При регулировании условий обработки это позволяет получать спекаемые изделия с заданной величиной усадки – от положительной до отрицательной, включая нулевую.

Физико-химические свойства железа во время АСД

Термический эффект при АСД. Расчеты теплоты превращения, произведенные по кривым охлаждения (рис. 13), показали, что в зависимости от давления водорода

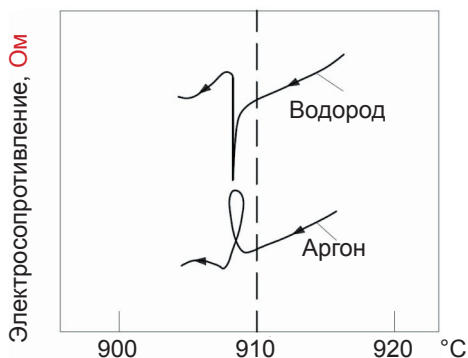


Рис. 14. Изменение электросопротивления железного образца при полиморфном $\gamma \rightarrow \alpha$ превращении в водороде и аргоне

и скорости охлаждения при газозвтектоидном превращении выделяется дополнительно от 320 до 830 Дж/(г-атом) энергии, что составляет 35-90 % от теплового эффекта полиморфного $\gamma \rightarrow \alpha$ превращения железа. Этот эффект не возникает сразу с первого цикла после замены вакуума на водород, а постепенно возрастает с каждым циклом, выходя на постоянный уровень, зависящий от давления водорода в установке. При удалении водорода из газовой фазы эффект затухает и исчезает приблизительно за такое же время.

Электросопротивление. Еще одну серию экспериментов провели с измерением электросопротивления железа во время прохождения в образцах Н-слоев. Образец предварительно отжигали при 1000 °С в очищенном аргоне, а затем записывали кривые изменения электросопротивления образца при нагревании и охлаждении в области температуры полиморфного превращения.

В атмосфере водорода ход кривой радикально меняется (рис. 14). Пика сопротивления предшествует его резкое снижение. Если рассматривать водород в Н-слое как частично или полностью ионизированные атомы (протоны), то в замкнутой системе появляется избыток носителей зарядов (протонов и электронов). Это должно приводить к уменьшению электросопротивления металла. В то же время, по

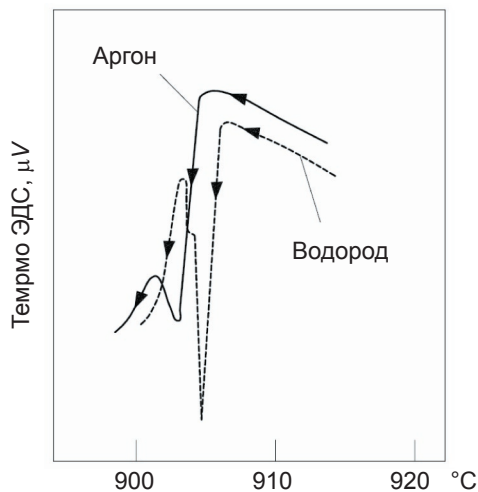


Рис. 15. Изменение термо ЭДС железного образца при полиморфном $\gamma \rightarrow \alpha$ превращении в водороде и аргоне

мере движения Н-слоя объем деформируемого металла возрастает, а объем Н-слоя уменьшается, что приводит к росту электросопротивления.

Термо ЭДС. Рассматривая термо ЭДС как параметр, характеризующий степень упорядоченности атомной структуры металла, можно предположить, что и эта физическая характеристика будет вести себя аномально в случае образования Н-слоев. Это подтвердилось и в экспериментах. Хорошо видно (рис. 15), что при замене атмосферы печи с аргона на водород амплитуда пика возрастает в 3-4 раза. После обратной замены все восстанавливается. Это может служить доказательством того, что в металле возникают области с нетипичной атомной структурой, которая обычно формируется на границе фаз при полиморфном превращении.

Микродеформация. Более тщательные исследования характера деформации образцов провели за один $\alpha \rightarrow \gamma \rightarrow \alpha$ цикл с использованием микродилатометра. Для этого разработали специальную методику использования микродилатометра в газовой атмосфере повышенного давления и температуры.

В атмосфере аргона наблюдался обычный замкнутый цикл микродеформации (рис. 16), связанный с полиморфным превращением. Остаточной пластической деформации за один полный $\alpha \rightarrow \gamma \rightarrow \alpha$ цикл практически не наблюдалось. В водороде же характер деформации оказался совершенно иным (рис. 16). Петля гистерезиса отсутствовала вовсе, и остаточная пластическая деформация была в несколько раз больше, чем абсолютная деформация, связанная с $\gamma \rightarrow \alpha$ превращением.

Импульсное выделение водорода. Учитывая, что прямое измерение концентрации водорода в Н-слое практически невозможно из-за его метастабильности и высокой диффузионной подвижности, провели косвенные измерения. Кроме того, целью этих экспериментов было наглядно показать и доказать, что Н-слои реально существуют и представляют собой зоны, сильно пересыщенные водородом. Для этого спроектировали и изготовили специальную установку (рис. 17), позволяющую зафиксировать выброс водорода из железного образца в момент выхода Н-слоя на поверхность. Основной частью этого устройства являлся железный

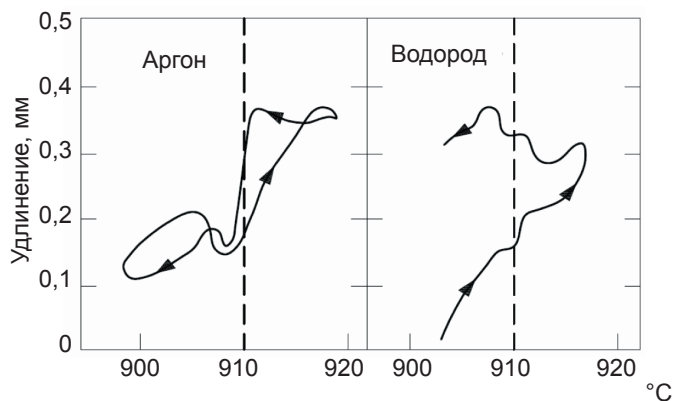
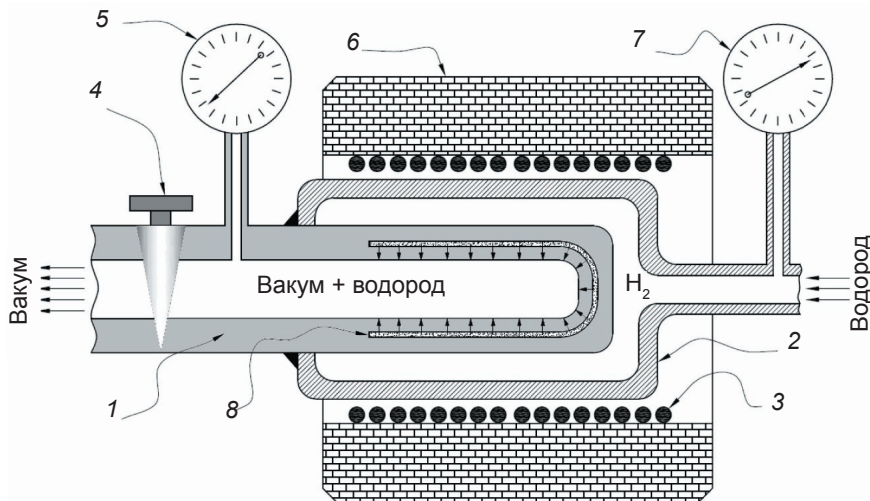


Рис. 16. Микродеформация железного образца при обычном полиморфном $\alpha \rightarrow \gamma \rightarrow \alpha$ превращении (в аргоне) и при образовании Н-слоев (в водороде)



делали изотермическую выдержку для необходимого насыщения образца водородом (около 5 мин). После этого вакуумный кран закрывали и производили программируемое охлаждение камеры с образцом так, чтобы иметь радиальный фронт $\gamma \rightarrow \alpha$ превращения, движущийся с поверхности образца внутрь (как показано на рис. 17). Одновременно записывали давление внутри образца и температуру на его поверхности.

При заполнении вакуумной камеры аргоном в процессе охлаждения в области температур 1000-800 °С происходит уменьшение давления внутри образца, связанное с охлаждением газа (остаточного вакуума). Если же камера заполнена водородом, то в некоторый момент давление в образце резко повышается, причем

Рис. 17. Схема экспериментальной установки для определения возможности переноса водорода H-слоями: 1 – трубчатый железный образец; 2 – водородная камера, приваренная к железному образцу и соединенная с системой подачи водорода; 3 – программный нагреватель; 4 – вакуумный запорный кран; 5 – вакуумметр, соединенный с самописцем; 6 – термоизоляция; 7 – датчик давления водорода в водородной камере; 8 – одно из положений H-слоя в железном образце (стрелками указано направление движения H-слоя при охлаждении)

образец в виде длинного стакана (толщина стенки – 3 мм, наружный диаметр – 15 мм, длина – около 30 см). Глухой конец образца поместили в стальную водородную камеру и герметически обварили по периметру. С открытой стороны у образца было радиальное отверстие для соединения с вакуумметром и вакуумный кран типа «открыть-закрыть». Водородная камера сообщалась с источником водорода и регулятором, поддерживающим необходимое давление водорода внутри камеры. Глухая часть образца с водородной камерой помещалась в программно нагреваемую и охлаждаемую печь.

В начале эксперимента воздух откачивали из образца и водородной камеры. Затем разогревали водородную камеру с образцом до аустенитного состояния образца (около 1000 °С), после чего в нее напускали водород под заданным давлением и

тем больше, чем больше давление в водородной камере (рис. 18). Этот скачок давления происходит при температуре 890-895 °С на поверхности образца. Градиент температуры в стенке образца, направленный радиально внутрь, соответствует температуре внутренней стенки 905-900 °С, то есть температуре $\gamma \rightarrow \alpha$ превращения.

Эти результаты однозначно свидетельствуют о том, что в системе Fe-H при полиморфном $\gamma \rightarrow \alpha$ превращении на межфазной границе накапливается аномально большое количество водорода, который движется вместе с межфазной границей.

Внутреннее трение во время АСД. Эксперименты проводили на специально сконструированной установке (рис. 19). Обнаруженное разупрочнение аустенита (до 15 %) и резкое уменьшение модуля сдвига феррита (до 90 %) свидетельствуют о качественно новом механизме полиморфного

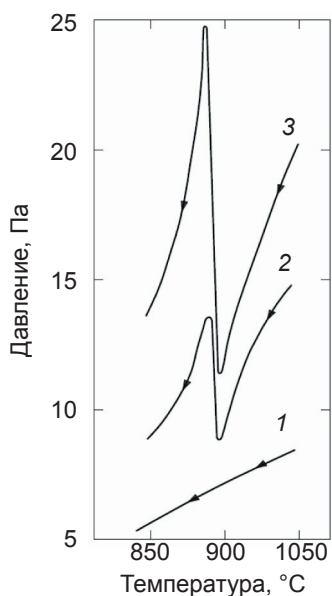


Рис. 18. Изменение давления внутри железного трубчатого образца при охлаждении, МПа: 1 – давление аргона снаружи 1,0; 2 – давление водорода снаружи 0,5; 3 – давление водорода снаружи 1,0 (скорость охлаждения 0,5 К/с)

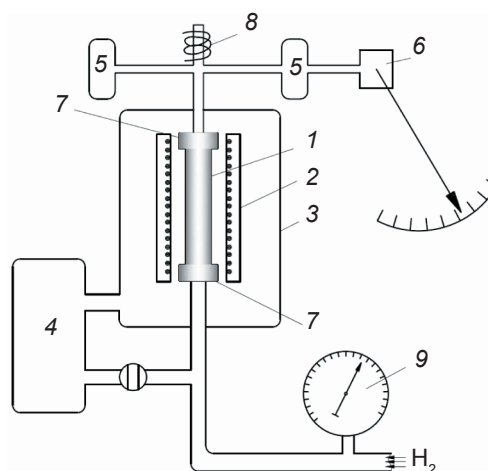


Рис. 19. Схема и вид экспериментальной установки при исследовании АСД методом внутреннего трения: 1 – железный образец; 2 – нагреватель; 3 – герметичная оболочка; 4 – вакуумный насос; 5 – калиброванные грузы; 6 – зеркало; 7 – зажимы; 8 – электромагнитная раскочка; 9 – датчик давления водорода в образце

превращения в этих условиях. Аномальное увеличение пика трения при АСД характеризует весьма низкие упругие свойства Н-слоев. Это может быть связано с высокой подвижностью дефектов кристаллического строения за счет присутствия аномально большого количества водорода, что неминуемо должно ослаблять межатомные связи. Вполне возможно, что при этом межфазное пространство теряет кристаллическую структуру в макромасштабе.

Выводы

После проведенных экспериментов можно считать экспериментально доказанным, что возможность перехода некоторых полиморфных металлов в квазижидкое состояние при полиморфном превращении в атмосфере водорода (рис. 20) связана с образованием в объеме металла особых участков (Н-слоев), имеющих свойства (самодиффузия, вязкость), близкие к свойствам жидкости.

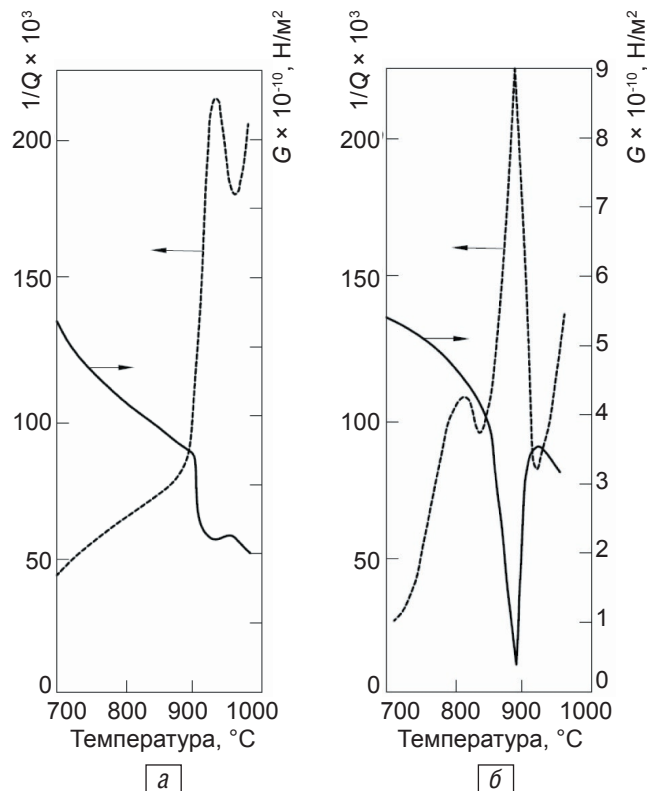
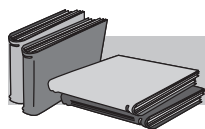


Рис. 20. Внутреннее трение и модуль упругости железа в области температур полиморфного превращения в атмосфере аргона (а) и водорода (б) в условиях образования Н-слоев



ЛИТЕРАТУРА

1. Шаповалов В. И., Карпов В. Ю. Диплом об открытии № 313. Явление образования подвижных водородонасыщенных зон при полиморфном превращении металлов: приоритет экспериментального обнаружения (10.02.80); приоритет теоретического объяснения (19.05.82) – Опубл. 26.12.85.
2. Шаповалов В. И. Влияние водорода на структуру и свойства железоуглеродистых сплавов. – М.: Металлургия, 1982. – 235 с.
3. Шаповалов В. И., Карпов В. Ю. Аномальная пластическая автодеформация железа в присутствии водорода // Физика металлов и металловедение. – 1981. – Т. 52, № 6. – С. 1274-1281.
4. Шаповалов В. И., Карпов В. Ю. Об аномальной сверхпластичности железа в присутствии водорода // Изв. вузов. Чер. металлургия. – 1981. – № 8. – С. 66-70.
5. Шаповалов В. И., Карпов В. Ю. Явление аномальной пластической автодеформации при термоциклировании Fe-H сплавов // ДАН УССР. – 1981. – № 7. – С. 90-94.
6. Шаповалов В. И., Карпов В. Ю. Аномальная динамическая сверхпластичность и квазижидкое состояние железа в присутствии водорода // Физ.-хим. метал. материалов. – 1982. – № 3. – С. 38-42.
7. Шаповалов В. И., Карпов В. Ю. О возможности перехода железа в квазижидкое состояние при полиморфном превращении в атмосфере водорода // Металлы. – 1982. – № 1. – С. 59-63.
8. Шаповалов В. И., Толстенко А. В., Карпов В. Ю. Структурные изменения в железе при многократных превращениях под нагрузкой в присутствии водорода и аргона // Изв. вузов. Чер. металлургия. – 1984. – № 12. – С. 132-133.
9. Шаповалов В. И., Карпов В. Ю., Финк В. Ю. Структура железа после аномальной спонтанной деформации // Там же. – 1988. – № 6. – С. 156-157.
10. Шаповалов В. И., Финк В. Ю., Карпов В. Ю. Внутренние напряжения при аномальной спонтанной деформации железа // Там же. – 1989. – № 4. – С. 150.
11. Шаповалов В. И., Финк В. Ю. Топология поверхности железа после аномальной спонтанной деформации // Там же. – 1989. – № 8. – С. 154-155.
12. Шаповалов В. И., Финк В. Ю. Особенности структурообразования в железе при локальной аномальной спонтанной деформации // Там же. – 1989. – № 10. – С. 138-139.
13. Финк В. Ю., Карпов В. Ю., Шаповалов В. И. Аномальная спонтанная деформация железа при направленном превращении // Металлы. – 1990. – № 5. – С. 100-102.
14. Финк В. Ю., Шаповалов В. И., Величко М. Т. Текстура железа после аномальной спонтанной деформации // Физика металлов и металловедение. – 1990. – № 6. – С. 202-204.
15. Карпов В. Ю., Рысина А. М., Шаповалов В. И. Влияние термоциклирования в водороде на деформируемость автомобильного листа // Физ.-хим. метал. материалов. – 1995. – Т. 34, № 4. – С. 120-121.
16. Карпов В. Ю., Рысина А. М., Шаповалов В. И. Взаимодействие водородонасыщенных слоев с железной фольгой // Там же. – 1995. – Т. 31, № 5. – С. 119-121.

17. Шаповалов В. И., Толстенко А. В., Карпов В. Ю. Порообразование и АСД железа и его сплавов с хромом // Изв. вузов. Чер. металлургия. – 1985. – № 6. – С. 72-74.
18. Поведение водорода в стали при производстве цельнокатаных железнодорожных колес / В. И. Шаповалов, М. И. Староселецкий, В. В. Трофименко, Н. В. Антипова // Сталь. – 1982. – № 6. – С. 12-18.
19. Шаповалов В. И. Варвус И. А. Финк В. Ю. Внутреннее трение в системе Fe-H при полиморфном превращении // Изв. вузов. Чер. металлургия. – 1990. – № 4. – С. 24-28.
20. Shapovalov V. Structure formation behavior of alloys during phase transformation and prospects of the use of hydrogen in alloying. Microstructure design by solidification processing. Proceedings of a symposium Materials Week'92 in Chicago (Illinois, November 1-5), 1992. – P. 207-216.
21. Shapovalov V. About quasi-liquid spontaneous deformation in iron-hydrogen system. Carbon nanomaterials in clean energy systems. NATO Science for Peace and Security Series (edited by B. Baranovsky), 2007. – P. 369-373.
22. Karпов V., Rysina A., Shapovalov V. Application of hydrogenation for the refining and pulverization of metals, Int. J. Hydrogen Energy. – 1996. – V. 21, № 11-12. – P. 919-922.
23. Карпов В. Ю., Толстенко А. В. Взаимодействие водородонасыщенных слоев с порошками железа // Порошковая металлургия. – 1994. – № 7. – С. 34-36..
24. Гегузин Л. Е. Размерный эффект при самодетформировании железа в условиях $\alpha \leftrightarrow \gamma$ превращения // Физика металлов и металловедение. – 1989. – Т. 68, № 8. – С. 385-381.
25. Толстенко А. В. Влияние условий аномальной спонтанной деформации железа и некоторых его сплавов в атмосфере водорода на структуру, свойства, интенсивность и характер течения металла: Автореф. дис. ... канд. техн. наук. – Днепропетровск, 1986. – 2-18 с.
26. Карпов В. Ю. Влияние водорода на реологическое поведение полиморфных металлов: Автореф. дис. ... канд. техн. наук. – Днепропетровск, 1986. – 3-29 с.
27. Рысина А. М. Закономерности аномальной спонтанной деформации микрообъемов железа и разработка новых технологий обработки металлов на их основе: Автореф. дис. ... канд. техн. наук. – Днепропетровск, 1995. – 2-15 с.
28. Финк В. Ю. Закономерности аномальной спонтанной деформации в условиях контролируемых параметров теплового поля: Автореф. дис. ... канд. техн. наук. – Днепропетровск, 1989. – 3-18 с.

Анотація

Шаповалов В. І.

Лиття в твердому стані, або Історія одного відкриття.
Повідомлення 1

Наведено коротку історичну довідку виявлення так званого ефекту аномальної спонтанної деформації. Наведено нові експериментальні та теоретичні дані щодо механізму цього ефекту. Проаналізовано стан і перспективи наукового вивчення та практичного використання цього незвичайного явища.

Ключові слова

водень, метал, фазові перетворення, аномальна спонтанна деформація, квазірідкий стан

Summary

Shapovalov V.

Solid-state casting, or the Story of discovery. Report 1

The short historical information about discovery of so-called anomalous spontaneous deformation phenomena is given. New experimental and theoretical data about the phenomena are presented. The state and perspectives of scientific investigation and commercial application of the phenomena are analyzed.

Keywords

hydrogen, metal, phase transformation, anomalous spontaneous deformation, quasi-liquid state

Поступила 21.06.11