

На правах рукопису

РИСІНА Алла Михайлівна

ЗАКОНОМІРНОСТІ АНОМАЛЬНОЇ СПОНТАННОЇ  
ДЕФОРМАЦІЇ МІКРООБ'ЄМІВ ЗАЛІЗА І  
РОЗРОБКА НОВИХ ТЕХНОЛОГІЙ ОБРОБКИ  
МЕТАЛІВ НА ЇХ ОСНОВІ

Спеціальність: 05.16.01 - "Металознавство і термічна  
обробка металів"

АВТОРЕФЕРАТ

дисертації на здобуття вченого  
ступеня кандидата технічних наук

69,017  
Дисертацією є рукопис

Робота виконана в Державній  
металургійній Академії України

ЛНБ України ім. В. Стефаника



00761615 (Q)

НАУКОВИЙ КЕРІВНИК

доктор технічних наук  
професор ШАПОВАЛОВ В.І.

ОФІЦІЙНІ ОПОНЕНТИ:

доктор технічних наук  
професор СІРІДОНОВА І.М.  
кандидат фізико-математич-  
них наук, старший науковий  
співробітник ЛЮЧКОВ А.Д.

ПРОВІДНЕ ПІДПРИЄМСТВО:

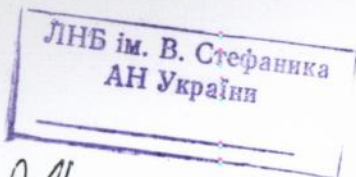
АО "Ніжньодніпровський  
трубопрокатний завод"

Захист відбудеться " 12 " \_\_\_\_\_ 12 \_\_\_\_\_ 1995р. о 12<sup>30</sup> год.  
на засіданні спеціалізованої ради Д.03.11.01 у Державній  
металургійній Академії України за адресою: 320635 м.Дніпропетровськ,  
пр. Гагаріна, 4.

З дисертацією можна ознайомитися у бібліотеці Державної  
металургійної Академії України.

Автореферат розісланий " 11 " \_\_\_\_\_ 11 \_\_\_\_\_ 1995р.

Учений секретар  
спеціалізованої вченої  
ради, доктор технічних  
наук, професор



САФ'ЯН М.М.

## ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА ПРАЦІ

Актуальність теми. За останні два-три десятиріччя зріс Інтерес до проблеми взаємодії водню з металами. Це обумовлено різноманітним використанням як водневих сполук, так і водню як основного компонента робочих середовищ багатьох пристроїв та агрегатів. Навіть в дуже малій кількості водень викликає помітні зміни фізико-хімічних та механічних властивостей металів і сплавів. Але, незважаючи на численні дослідження, поки що дуже важко передбачати поведінку багатьох металів і сплавів під час їх експлуатації в умовах численних теплових і в присутності водню.

В останні роки проведено велику роботу по вивченню теорії і механізму взаємодії водню з поліморфними металами та сплавами при високих температурах і при переходах через критичні точки. В результаті виявлено явище утворення водненасичених метастабільних зон - Н-шарів /відкриття № 313, 1960, СРСР /. Зовнішньо воно проявляється у вигляді аномальної спонтанної деформації /АСД/ зразків при термоцикуванні їх в атмосфері водню навколо точки поліморфізму. Ці дослідження було проведено, в основному, на масивних полікристалічних зразках заліза та його сплавів.

Враховуючи дифузійний характер явища АСД, дуже великий Інтерес викликало дослідження даного ефекту на зразках, які мають невеликі геометричні розміри принаймні в одному напрямі /частинки порошку, тонкий лист, дріт /.

Ці обставини і обумовлюють, головним чином, актуальність даних досліджень, пов'язаних з вивченням впливу ТЦО в атмосфері водню на структуроутворення в залізі і деяких гідридуотворюючих сплавах, що мають невеликі геометричні розміри.

Мета праці полягала у визначенні закономірностей АСД металу у вигляді зразків з малими геометричними розмірами /фольга, порошок/. На базі отриманих наукових даних планувалося створити основи технології рафінування сплаву гафній - /25-30%/ залізо та диспергування сплаву типу РЗМ-Fe-B, а також удосконалити технологічну схему термообробки низьковуглецевого сталюого листа і порошкового заліза.

### Наукові положення, що виносяться до захисту:

1. ТЦО в атмосфері водню справляє помітний вплив на мікрорельєф фольги заліза. На поверхні фольги заліза в межах одного зерна утворюються ділянки хвилястого рельєфу у вигляді еквідистантних смуг.

2. Причиною виникнення хвилястого рельєфу є періодичність під-

вищення концентрації водню в рухомих Н-шарах. Це підтверджується тим, що відстань між гребенями хвиль рельєфу відповідає товщині Н-шару в даних умовах.

3. ТЦО автолистової сталі 08Ю навколо точки евтектоїдного перетворення прискорює рекристалізацію у 2-3 рази і дозволяє провадити відпал при більш низьких температурах.

4. Зразки з порошків, що мають сферичну форму часток, майже не змінюються в об'ємі при ТЦО у водні. Їх пористість збільшується не більш ніж на 5 %.

Зразки, що мають несферичну форму часток, зазнають істотних змін. Вони розбухають, розтріскуються, їх пористість збільшується до 70%.

5. Використання ТЦО у водні сплаву типу РЗМ-Fe-B, а також зразків з відходів виробів постійних магнітів на його основі робить можливим легке отримання тонкодисперсного порошку з частинок крупністю не більш ніж 5 мкм.

6. Методом гідрування-дегідрування при ТЦО у водні можна рафінувати сплав гафній - /25-30%/ залізо до вмісту заліза не більше 2-3%.

#### Результати:

1. Експериментально визначено закономірності АСД мікрооб'ємів заліза на прикладі листових /залізної фольги, автолиста/ і порошкових матеріалів.

Показано, що внаслідок руху Н-шарів і наявності градієнта температур на поверхні фольги утворюється хвилястий рельєф у вигляді еквідистантних смуг.

Деформування часток у порошкових матеріалах при русі Н-шарів залежить від форми порошків і буде тим вище, чим більше форма часток відрізняється від сферичної.

2. Показано, що водень не справляє помітного негативного впливу на властивості автолистової сталі 08Ю. ТЦО навколо точки евтектоїдного перетворення дозволяє прискорити у 2-3 рази рекристалізаційні процеси і провадити відпал при більш низьких температурах у порівнянні з традиційними.

3. Опрацьовано деякі параметри технологічної схеми отримання порошків сплавів рідкісних та рідкісноземельних металів методом гідрування-дегідрування з використанням ТЦО у водні, зокрема при рафінуванні інтерметалідного сплаву гафній-залізо /25-30%/ і диспергування сплаву типу Nd-Fe-B і відходів виробів постійних магнітів на його основі. Показано, що методом гідрування-дегідрування

з використанням ТЦО можна очистити сплав гафній-залізо /25-30%/ до вмісту останнього не більше 2-3%, а також отримати дрібнодисперсний порошок /крупністю < 5 мкм/ зі сплаву типу  $Nd-Fe-B$  та з відходів виробів постійних магнітів на його основі.

#### Наукова новизна праці.

Вперше отримано дані про особливості АСД мікрооб'ємів заліза на прикладі листових та порошкових матеріалів. Виявлено і пояснено ефект утворення на поверхні залізної фольги хвилястого рельєфу у вигляді еквідистантних смуг в межах одного зерна. Показано, що Н-шари, переміщуючись у порошкових матеріалах з частинок різної форми /компактних і розгалужених/, приводять до різного виду АСД зразків. Розроблено наукові основи технологічної схеми отримання порошків сплавів рідкісних та рідкісноземельних металів, що базуються на керуванні рухом Н-шарів.

#### Практична цінність праці.

Отримані результати можуть бути використані при розробці:

- технології отримання пористих матеріалів на основі заліза, що мають високу пористість і дуже розвинену питому поверхню при досить великій міцності;
- технології відпалу автолистової сталі, що дозволяє різко скоротити час термічної обробки, потрібної для рекристалізації;
- технології диспергування сплавів РЗМ-Fe-B, що дозволяє одержувати найтонші порошки без застосування механічної дії та з мінімальними енергетичними витратами;
- технології рафінування гафнійю, багатого залізом, що дозволяє одержувати сплав, який містить не більш ніж 3 % заліза.

Апробація праці. Матеріали дисертації були викладені на міжнародному семінарі "Проблеми сучасного матеріалознавства" /м. Дніпропетровськ, 1995 р./ та ІУ Міжнародній конференції "Водневе матеріалознавство та хімія гідрідів металів" /Україна, Крим, 1995 р./.

Публікації. За матеріалами дисертації опубліковано 3 друковані праці, 2 у друку.

Структура та обсяг праці. Дисертаційна праця складається зі вступу, п'яти розділів, основних рекомендацій та висновків, списку літератури, що містить 101 найменування, додатків; викладена на 126 сторінках машинописного тексту, включаючи 44 малюнки та 6 таблиць.

### ОСНОВНИЙ ЗМІСТ ПРАЦІ

#### Стан питання

Аналіз та узагальнення літературних даних з АСД металів, зокрема про вплив характерних для неї процесів на поведінку матеріа-

лів, які мають малі геометричні розміри, показують, що це питання вивчене ще недостатньо. Після відкриття АСД її закономірності вивчалися на об'ємних полікристалічних зразках. Є дані про вплив водненасичених зон /Н-шарів/, що викликають АСД, на мікроструктуру та механічні властивості заліза і деяких вуглецевистих корозійностійких сталей. Дуже невелика частина відомих досліджень присвячена визначенню поведінки Н-шарів в порошкових матеріалах на основі заліза та гідридуотворюючих елементів.

Але ці дослідження мають епізодичний характер і не розкривають повністю механізм поведінки Н-шарів у металах на мікросівні.

Вивчення дії ТЦО в атмосфері водню на властивості сталей показало принципову можливість регулювання механічних властивостей в заданих межах. Крім того, досвід використання ТЦО показує можливість підвищення продуктивності процесів за рахунок скорочення часу і енерговитрат в порівнянні з традиційними видами термообробки.

Аналіз попередніх досліджень показує, що утворення Н-шарів і процеси, що відбуваються при їхньому русі, певним чином впливають на спіклівість і структуру спеченого матеріалу. Характер спікання, що має істотний вплив на властивості високопористих проникних матеріалів, залежить від форми часток порошку. Уточнення запропонованого раніше механізму поведінки Н-шарів у часточках порошків з різною конфігурацією дасть можливість прогнозувати одержання високопористих матеріалів з потрібними властивостями.

Як свідчать попередні дослідження, утворення Н-шарів внаслідок ТЦО у водні спричиняє появу у гідридуотворюючих поліморфних металах значних термічних напружень за рахунок зміни об'ємів фаз, що утворюються і зникають. При гідруванні в цих умовах можливе руйнування як металічних зразків, що містять гідридуотворюючі елементи, так і окремих фаз. В результаті, шляхом гідрування-дегідрування з застосуванням ТЦО, можна одержати порошок матеріали з достатнім ступенем дисперсності. Це дозволить скоротити кількість відходів за рахунок можливості їх переробки і здешевлення виробництва, зокрема, виробів постійних магнітів на основі сплаву типу РЗМ-Fe-B. Крім того, використання цього методу для рафінування Інтерметалідного сплаву гафній - /25-30%/ заліза дасть можливість отримати порошок гафнію з вмістом заліза не більш ніж 2-3% без застосування хімічних методів його переробки. При цьому підвищиться ступінь видобування гафнію, одного з найдорожчих рідкісних металів, а також експлоатувальна ефективність технології виробництва гафнію.

### Матеріал та методика досліджень.

При проведенні досліджень використовували такі матеріали:

- листові: фольга /карбонільне залізо -  $\leq 0,003$  % домішок/, автолист /сталь 08Ю/;
- порошкові: залізні порошки марок ПЖ-2, ПЖ-3, ПЖ-4 з різною формою та розмірами частинок;
- гідридоутворюючі: електронно-променевий конденсат сплаву гафній - /25-30% / залізо у вигляді крупнодисперсного порошку; сплав типу Nd-Fe-B і відходи виробів постійних магнітів на його основі у вигляді дисків.

Як газове середовище використовували водень технічної чистоти марки А з точкою роси 209 К /ГОСТ 3022-80/ і спектрально чистий аргон.

Для проведення експериментів користувались трьома однотипними установками, які являли собою автоклав високого тиску, всередині якого було вміщено нагрівач. Установки дозволяли проводити дослідження у вакуумі, у водні та інертних середовищах /аргон, гелій/ при тиску до 10 МПа. Додержання певних умов експериментів здійснювалося за допомогою системи автоматичного управління і регулювання параметрами процесів. Температуру печі і зразка контролювали вольфрам-радієвою термопарою ВР 5/20.

Мікроструктуру та мікрорельєф зразків вивчали з допомогою оптичного мікроскопа "МЕОРНОТ-21" і растрового електронного мікроскопа "JSM-35".

Оцінку механічних властивостей зразків автолистової сталі після ТЦО проводили за стандартною методикою згідно з ГОСТи: 11001-66 при кімнатній температурі випробуваннями на розтяг.

Дослідження зміни фазового складу порошка гафній-залізо визначали після проведення рентгеноструктурного аналізу на установці ДРОН-2. Магнітна сепарація здійснювалась магнітами типу ЮНДК та неодим-залізо-бор.

Пористість порошкових зразків оцінювали на аналізаторі "Квантитет". Дисперсність порошків сплаву Nd-Fe-B визначали з допомогою шкали на оптичному мікроскопі МВС-9 та методом розсівання на ситах.

При проведенні досліджень застосовувався метод математичного планування експериментів, що дозволило побудувати математичну модель впливу як окремих параметрів, так і їх сполучень на величину ефектів, що спостерігалися.

Поведінка Н-шарів у листових матеріалах /залізна фольга, автомобільний лист/

При дослідженні впливу Н-шарів на характер зміни мікрорельєфу листових матеріалів було виявлено, що внаслідок ТЦО зразків, незалежно від газового середовища, на попередньо полірованій поверхні утворюється яскраво виражений рельєф, пов'язаний з границями зерен. Крім того, на поверхні фольги спостерігали численні пори та бугорки / мал. 1/.

Мікроструктурні дослідження показали збільшення розмірів зерен. Зростаючі зерна мали великий розкид розмірів /від десятків мікрон до кількох міліметрів/ та нерівноосову форму / мал. 2 /.

Незалежно від тиску водню, після ТЦО зі швидкістю 0,1 К/с на поверхні нетравлених зразків виявлено ділянки хвилястого рельєфу у вигляді еквідистантних смуг в межах одного зерна / мал. 3/.

Виявлений ефект повторився і після багатьох експериментів при зміні верхньої температури інтервалу ТЦО від 1223 до 1473 К, тиску водню від 0,01 до 0,5 МПа і швидкості охолодження при ТЦО від 0,1 до 3 К/с.

Перевірка ефекту на масивних зразках та зразках з автолиста при дотриманні досліджуваних параметрів ТЦО не показала утворення хвилястого рельєфу на поверхні зразків. Еквідистантних смуг не виявлено і після проведення ізотермічної витримки листових матеріалів у середовищі і аргону, і водню.

Особливий вплив на утворення і характер хвилястого рельєфу виявила зміна градієнта температур у зразку. Експериментально доведено, що зміна геометрії еквідистантних смуг прямо пропорційна зміні градієнта температур / мал. 4/.

Утворення хвилястого рельєфу пов'язане з геометричними розмірами фольги, товщина якої не перевищує розміру зерна заліза, на відміну від масивних зразків, де шляхи дифузії водню значно більші. Крім того, поява рельєфу пояснюється запропонованим раніше механізмом утворення і будовою Н-шарів. Згідно з ним, деформація має не безперервний, а дискретний характер. Рельєф з'являється в результаті поодиноких актів деформації металу Н-шаром, під час яких Н-шар втрачає частину своєї енергії, необхідної для деформації металу. Проїшовши деякий об'єм металу, Н-шар відновлює свою деформаційну здатність, що приводить до деформації наступного об'єму металу і так далі до кінця перетворення в об'ємі одного зерна. Границі зерен, як надзвичайно дефектні, руйнують Н-шар і переривають еквідистантність смуг.

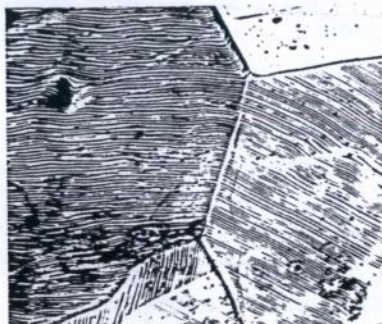
Сітка товщини Н-шару показала, що вона не перевищує 0,04-0,2 мкм. Це підтверджує теоретичні розрахунки, за якими швидкість руху



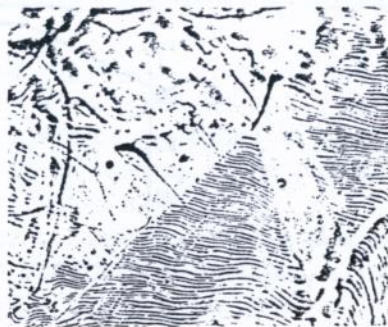
Мал.1. Мікрорельєф границь зерен на поверхні фольги./x 500/



Мал.2. Мікроструктура залісної фольги після ТЦО у водні /x 500/



а x 500



б x 500

Мал.3. Еквідистантні смуги на поверхні фольги після ТЦО у водні / $P_{H_2} = 0,1$  МПа;  $V_{олл} = 2,5$  К/с; 50 циклів/: /а/ -  $\Delta T = 1123 - 1473$  К; /б/ -  $\Delta T = 1123 - 1273$  К.

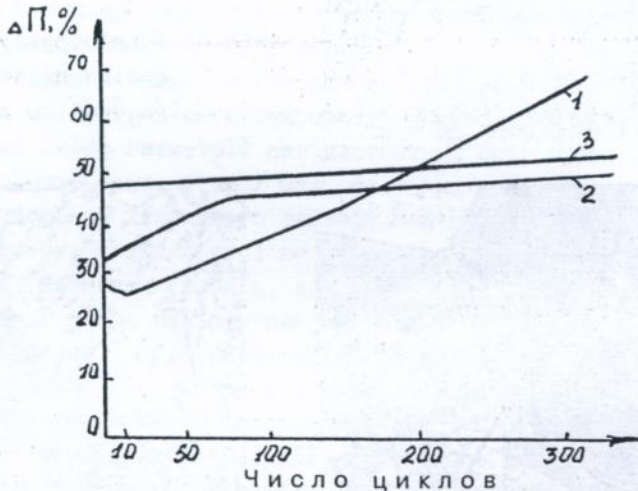


а х 500



б х 500

Мал.4. Вигляд екви́дистантних смуг на поверхні фольги в залежності від величини градієнта температур  $\nabla T$ :  
/а/ -  $\nabla T = 40$  К/мм; /б/ -  $\nabla T = 20$  К/мм.



Мал.5. Зміна пористості порошкових зразків в залежності від числа теплосмін-ї геометрії частинок порошку: 1 - несферичні частинки / < 200 мкм/; 2 - несферичні частинки / > 400 мкм/; 3 - сферичні частинки.

фронту перетворення знаходиться в межах 0,05-0,2 мм/с, що відповідає теоретично обчисленій товщині Н-шару  $\sigma_{0,15-0,2}$  мкм/.

Збільшення градієнта температур по довжині зразка приводить до підвищення швидкості і однонаправленості проходження Н-шару і отже контрастності рельєфу.

Таким чином, основною причиною появи хвилястого рельєфу на поверхні фольги після ТЦО у водні можна вважати сполучення двох факторів: геометрії фольги як монокристал: в одному напрямку та градієнта температур, направлено паралельно вільним площинам /граням/ кристалів.

Аналіз результатів механічних випробувань автолистової сталі після ТЦО у водні і аргоні навколо точки  $A_3$  показав загальне зниження міцностних характеристик на фоні підвищення пластичних у порівнянні з початковими. ТЦО навколо точки  $A_1$  спричинило підвищення  $\sigma_{0,2}$  і  $\sigma_B$  до рівня значень, передбачених ГОСТом 9049-80 щодо сталі 08Ю, призначеної для холодного штампування. Значення  $\delta$  перевищували стандартні на 49 %. Негативного впливу водню на властивості сталі 08Ю після ТЦО у водні помічено не було.

Порівняння сформованих в цій науковій праці результатів з традиційними режимами термообробки автолиста із сталі 08Ю / $T_p$  відпаду = 953 К,  $\tau_{\text{д}}$  - 34 год. на Запоріжсталі/ дало підставу запропонувати заміну існуючої термообробки на ТЦО у водні. Причому перевагу треба віддати ТЦО навколо точки  $A_1$ . Процеси рекристалізації відбуваються при цьому у 2-3 рази швидше. Це гарантує автолисту необхідний комплекс технологічних властивостей.

#### Поведінка Н-шарів у порошкових матеріалах.

При дослідженні впливу ТЦО в атмосфері водню на процес спікання і пористість залізних порошків користувались порошками із сферичною і несферичною формою частинок. Результати аналізу зміни пористості порошків з різною формою частинок подано на мал. 5.

Одержані результати узгоджуються з запропонованим раніше механізмом утворення і будови Н-шару. На відміну від моноліту, в порошкових зразках через слабкий зв'язок між окремими частинками дія внутрішніх напружень на зразок значно інтенсивніша. За певних умов, коли розмір самої частинки або кількох спечених частинок є достатнім для зародження Н-шару, спостерігається інтенсивна деформація порошків у волокноподібну форму. Напряму руху Н-шарів залежить від тепловідводу і умов відтоку водню з нього. Це приводить /через високу пористість зразка,  $P_c = 30\%$  / до роторієнтації напрямку руху Н-шару в сусідніх порошинках, але збереження напрямку руху Н-шару в цілomu.

Різниця у напрямках руху Н-шарів у порошинках викликає деформацію останніх також в різних напрямках. В результаті формується рівномірна пориста структура по всьому перерізові зразка /максимальна величина пористості була в межах 65-70%/.

Процес спікання та пороутворення порошоків із сферичною формою мав дещо інший характер. Трансформація частинок у волокна була утруднена, а зміна об'єму зразків менша, ніж у зразках з частинками іншими за формою. Це пов'язане, по-перше, з тим, що у сферичних частинках важче утворити умови для руху фронту Н-шару вздовж осі зразка. По-друге, ступінь контакту сферичних частинок між собою нижчий, ніж у частинок іншої форми. Це уповільнює процес спікання їх між собою. Крім того, процес спікання порошоків зі сферичною формою частинок залежить від ступеня неоднорідності розмірів фракції. Чим дрібніші частинки і вище ступінь однорідності, тим вище ступінь контакту між ними, отже швидше відбувається спікання, а пористість буде зменшуватись.

Деформування частинок під час руху Н-шарів буде тим вище, чим більше форма частинок відрізнятиметься від сферичної. Від цього буде залежити і ефект "розбухання" зразків в залежності від числа тепломінів. При віддаленні форми частинок порошку від сферичної і відповідно збільшенні числа контактів між частинками зростає кількість пор між ділянками, що спеклися, і можливість розрядки в них Н-шарів. Це викликає почастищення змін напрямів руху Н-шарів у мікрособ'ємах з відповідними змінами посталих напружень. В цілому, таке збільшення кількості напрямів деформації частинок у мікрособ'ємі саме і сприяє зросту ступеня "розбухання" зразка.

Необхідною умовою рівномірності процесу "розбухання" є утворення однорідного температурного поля у зразку. Обертанням зразка всередині печі під час ТЦО експериментально було отримано рівномірну симетричну деформацію з розбуханням зразка.

Таким чином, для того, щоб одержати вископористий виріб з однорідною структурою в умовах ТЦО у водні, доцільно використовувати порошки з несферичною формою частинок, але при цьому температурне поле повинно забезпечити максимальну симетричність фронту перетворення у зразку.

Розробка основ технологічних схем одержання порошоків рідкісних та рідкісноземельних металів та їх сплавів з залізом

Аналіз діаграми стану Fe - H та літературних даних щодо виробництва гафнію і технології його підрування дав підстави запропо-

увати ряд технологічних прийомів для підвищення ступеня видобутку гафнію з його сполук з залізом без хімічних методів переробки.

Суть метода полягала в тому, щоб за допомогою процесу ТЦО у водні І метода гідрування-дегідрування рафінувати сплав гафній - /25-30 %/ залізо до вмісту останнього не більш ніж 2-3 %.

Як активний гідридоутворюючий елемент, гафній повністю гідрується до складу  $HfH_2$ . Залізо ж належить до елементів, що слабо гідрується. Використання Н-шарів для транспортування водню вглиб металу зі швидкостями, що перевищують швидкість звичайної дифузії водню, сприяє розриву зв'язків у Інтерметаліді / $FeHf_2$ /. Попереднє насичення воднем І ТЦО у водні навколо лінії евтектоїдного перетворення  $\beta - H (4\% Fe) \rightleftharpoons \alpha - H + /FeHf_2/$  приводить до утворення гідриду  $HfH_2$  та феромагнітного заліза, яке легко видаляється шляхом магнітної сепарації. Після дегідрування порошку, що утворився, одержують порошок металічного гафнію з вмістом заліза не більш ніж 2-3%.

Руйнування пов'язане зі зміною питомого об'єму фази, що утворюється І зникає при ТЦО в області фазового переходу, яка супроводжується появою трансформаційних напружень, залишковою деформацією, формуванням в зернах полігональної структури. Посилас цей ефект рух Н-шарів, пов'язаних з міжфазними границями.

Дослідження фазових рівноваг в системі  $Nd-Fe-B$  свідчить про наявність в ній трьох сполук. Основний компонент промислового сплаву - багата на залізо сполука  $Nd_2Fe_{14}B$  - виявляє властивості феромагнетика. Магнітні характеристики цієї сполуки помітно вищі, ніж у широко вживаній  $SmCo_5$ , що дозволяє використовувати сплав типу  $Nd-Fe-B$  як матеріал для виробництва постійних магнітів неомакс. Аналіз літературних даних показав, що якість магнітів тим вище, чим дрібніші кристаліти, які отримані при дробленні сплаву для їх наступного пресування в магнітному полі І спікання у вироб.

В зв'язку з тим, що з ряду причин традиційні методи помелу з використанням кульових млинів малоєфективні, запропоновано диспергування сплаву виконувати методом гідрування-дегідрування, що включає ТЦО.

В основу метода закладено таку схему. Вона включає:

- насичення воднем вихідного сплаву;
- термоцикування в середовищі водню;
- дегідрування отриманої гідридної фази, під час якого водень повністю виділяється з гідриду І одержується вихідний сплав у крихкому стані у вигляді тонкодисперсного порошку.

Поява тріщин у компактних кусках сплаву відбувається вже в процесі насичення воднем. Зразки втрачають суцільність і розсіпаються на окремі частини неправильної форми. На другій стадії при ТЦО спостерігається додаткове подрібнення структури за рахунок руху Н-шарів, прискорюючих транспортування водню від периферії до центра ділянок завантаження. Виникає множинне гідридної фази в цілomu об'ємі. В результаті теплосмін термічні напруження нагромаджуються і локалізуються. Утворюються ділянки, перенасичені воднем. Здебільшого такими ділянками є дефектні ділянки. В процесі ТЦО їх кількість зростає, що приводить до значного прискорення гідрування та посилення водневої деградації металу.

### В и с н о в к и

1. Вперше виявлено, що термоцикування фольги заліза у атмосфері водню викликає появу хвилястого рельєфу у вигляді еквідистантних смуг, що є наслідком руху в об'ємі металу водненасичених зон /Н-шарів/. Необхідною умовою появи на поверхні фольги еквідистантних смуг є наявність градієнта температур, направленою вздовж поверхні зразка.

2. ТЦО фольги заліза в аргоні і масивних зразків у водні не викликає хвилястого рельєфу на їх поверхні.

3. Після ТЦО у водні листової сталі 08Ю для автомобільних кузовів не помічено негативного впливу водню на її властивості. ТЦО навколо точки евтектичного перетворення дозволяє прискорити у 2-3 рази рекристалізацію і проводити відпал при більш низьких температурах у порівнянні з традиційними. Це дає можливість зменшити енерговитрати на термосробку і, відповідно, скоротити час термічної обробки.

4. На підставі експериментальних і теоретичних досліджень характеру спікання порошоків заліза з різною конфігурацією частинок /сферичною і несферичною - губчаткою/ при ТЦО в атмосфері водню внесено уточнення в механізм поведінки Н-шарів у порошкових матеріалах.

ТЦО у водні зразків порошоків, що склалися з частинок сферичної форми, викликає зміну об'єму зразків, яка є меншою, ніж у зразках порошоків з частинок несферичної форми. Це пов'язане з тим, що, по-перше, у сферичних частинках через їх високу симетрію ускладнено утворення умов для руху фронту Н-шарів вздовж осі зразка. По-друге, менший ступінь контакту між частинками-сферами у порівнянні з частинками іншої форми і менше напрямів, в яких можливе поширення деформації при русі Н-шарів.

5. Опрацьовано методику дослідження гідрування електронно-променевого конденсату сплаву гафній-залізо і відходів виробів постійних

магнітів на основі сплаву типу РЗМ-Fe-B з застосуванням ТЦО в атмосфері водню. ТЦО в процесі гідрування стабілізує швидкість процесу і сприяє рівномірному насиченню зразка по всьому перерізу.

6. Експериментально доказано можливість рафінування сплаву гафнію-залізо /25-30%/ методом гідрування з застосуванням ТЦО у водні. В результаті отримано тонкодисперсний порошок, який після магнітної сепарації було поділено на залізний порошок та сплав гафнію - 2-3% залізо. Гідрування сплаву привело до розриву зв'язків в Інтерметаліді  $Hf_2Fe$  і до появи нових фаз, що склалися з гідриду гафнію  $HfH_2$  та феромагнітного заліза.

Повне виділення гафнію з його сплаву з залізом дозволить підвищити ступінь його видобутку без застосування хімічних методів переробки.

7. Оптимальними умовами рафінування зразків електронно-променевого конденсату сплаву гафнію-залізо /25-30%/ є: ТЦО у середовищі водню під тиском 0,1-0,5 МПа, в інтервалі температур 1553-1273 К протягом 100-150 циклів. Швидкість ТЦО повинна бути не більше ніж 2 К/с.

8. На базі методу гідридного диспергування з застосуванням ТЦО в атмосфері водню визначено основні параметри технологічної схеми одержання тонкодисперсного порошку з відходів виробів постійних магнітів на основі сплаву типу РЗМ-Fe-B. Це дозволило одержати тонкодисперсний порошок крупністю  $\leq 5$  мкм і повернути його на переробку порошкової металургії.

Запропоновано такі основні технологічні параметри процесу гідридного диспергування сплаву типу РЗМ-Fe-B:

- вакуумування, нагрів до 373 К і заповнення автоклава воднем до тиску 1,0 МПа;
- термоцикування в інтервалі температур 593-893 К протягом 50-100 циклів зі швидкістю 1,5-2 К/с;
- охолодження до кімнатної температури, вакуумування /до 3-5 Па/, нагрів до 573К і ізотермічна витримка протягом не більш ніж дві години.

9. Отримані результати можна рекомендувати для розробки технології переробки сплавів гафнію з залізом, а також технології одержання якісних порошків магнітного сплаву типу РЗМ-Fe-B з відходів у виробництві постійних магнітів.

Це дозволить зменшити витрати на переробку відходів, знизити собівартість продукції, підвищити видобування цінних компонентів і збільшити випуск готової продукції.

Основні положення дисертації відображено у таких публікаціях:

1. Карпов В.Ю., Рісіна А.М., Шаповалов В.І. Дослідження взаємодії Н-шарів в залізній фольгові // Фізико-хімічна механіка матеріалів.

1995, №5, -с. 1-2.

2. Карпов В.Ю., Рысина А.М., Шоповалов В.І. Дослідження впливу термоцикування в атмосфері водню на пластичність та деформування автомобільного листа. // Фізико-хімічна механіка матеріалів, -1995, №4, с.25.

3. Карпов В.Ю., Рысина А.М., Шоповалов В.І. Особливості взаємодії Н-шарів в залізній фользі. /Матеріали міжнародного наукового семінару "Проблеми сучасного матеріалознавства". - Дніпропетровськ, -1995. -с.106-107.

4. Rysina A.M., Shapovalov V.I., Karpov V.Yu., Ostrin G.Ya. Behavior of hydrogen-saturated zones in the sheet materials on iron base. // Hydrogen energy.- у друку.

5. Shapovalov V.I., Karpov V.Yu., Rysina A.M., Muhachev A.P. Usage of the metals' hydrogenation for their refining and dispersing. // Hydrogen energy.- у друку.

Особистий внесок у праці, написані у співавторстві: визначення впливу параметрів ТЦО у водні на характер утворення хвилястого рельєфу на поверхні фольги заліза, механічні властивості автолиста та рівень дисперсності сплавів заліза з гідридоутворюючими металами.

Рысина А.М. Закономерности аномальной спонтанной деформации микрообъемов железа и разработка новых технологий обработки металлов на их основе. Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.16.01 - Металловедение и термическая обработка металлов. - Государственная металлургическая академия Украины. - Днепропетровск, 1995г.

Защищаются три научные работы, которые охватывают часть результатов теоретических и экспериментальных исследований закономерностей аномальной спонтанной деформации микрообъемов железа. Определено влияние Н-слоев на микрорельеф, структурообразование и механические свойства листовых материалов (железная фольга, автолист). Установлены особенности воздействия Н-слоев на характер спекания и порообразование порошковых материалов с различной формой частиц. Разработаны некоторые параметры технологических схем получения порошков сплавов редких и редкоземельных металлов методом гидрирования - ТЦО в водороде - дегидрирование, в частности при диспергировании сплава типа РЗМ-Fe-B, а также отходов изделий постоянных магнитов на его основе, с целью получения мелкодисперсного порошка крупностью около 5 мкм и при рафинировании сплава гафний - (25-30%) железо до получения сплава гафний - (2-3 %) железо.

Rysina A.M. Mechanisms of iron microvolumes abnormal spontaneous deformation and development of new technologies for metal treatment on their basis. Thesis for a technical science candidate's degree on speciality 05.16.01 - Physical metallurgy and heat treatment of metals.- State Metallurgical Academy of Ukraine.- 1995.

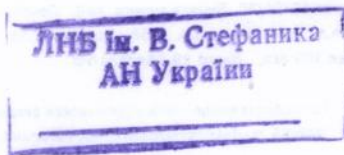
Three scientific works embracing a part of the results of theoretical and experimental investigations of iron microvolumes abnormal spontaneous deformation mechanisms are being defended. Influence of H-layers on a microrelief, structure formation and mechanical properties of sheet materials ( iron foil, automobile body sheet ) ascertained. Peculiarities of H-layers effect on the pattern of sintering and poreformation of powder materials with a various shape of particles determined. Certain parameters of technological schemes for producing alloy powders of rare and rare-earth metals by a method of hydrogenation - termocyclization in hydrogen-dehydrogenation, in particular when dispersing the alloy of Nd-Fe-B type as well as waste of permanent magnet products on its basis, for the purpose of producing the finedispersion powder with a particle size of about 5  $\mu\text{m}$ , and when refining hafnium-iron(25-30%) alloy till obtaining hafnium-iron(2-3%) alloy.

Key words: abnormal spontaneous deformation, H-layer, microvolumes, termocyclization, hydrogen, hydrogenation-dehydrogenation, powders, foil, automobile body sheet.

Аспірантка



Рисіна А.М.



Подписано к печати 1. 11.95.

Формат 60x84/16. Бумага типогр. №2. Печать офсетная.

физ.п.л. 2,75. Уч.-изд.л. 2,58. Усл.п.л. 2,56.

Тираж 100 экз. Заказ 89. Бесплатно.

Государственная металлургическая академия Украины  
320635, г. Днепропетровск, пр. Гагарина,4.

ОЗ ГМетАУ, 320005, Лоцманское шоссе, 3-6.

440921

AB 33.508