

ДЕФЕКТЫ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ РЕШЁТКИ

PACS numbers: 61.66.Dk, 61.72.Ww, 65.50.-m, 82.40.-g, 82.40.Bj

Рушійна сила процесу наводнення металів. II. Титан литий

А. А. Школа

*Институт металлофизики ім. Г. В. Курдюмова НАН України,
бульв. Акад. Вернадського, 36,
03680, МСП, Київ-142, Україна*

Загальною умовою принципового здійснення процесу наводнення в прямому напрямку в закритій системі є нерівності $\Delta G_p < 0$ і $\Delta S > 0$. Спираючись на принципи Онзаґерової термодинаміки нерівноважних процесів, можна виділити деякі основні потенціали, що як сприяють процесу, так і стримують його. Значення цих потенціалів на різних етапах просування фронту дифузії через поверхневий шар зразка неоднакове. За даними експерименту (P , T , m_H , τ) та оціненого ефективного коефіцієнта дифузії $D_{\text{еф}}$ і об'єму ΔV_i , заповненого газом за час $\Delta\tau_i$, обчислено модуль стиску розчиненого газу водню $\partial\mu/\partial\rho$. Із зменшенням цього модуля збільшуються градієнт концентрації, що встановлюється в зразку при даних внутрішніх напруженнях, і сили релаксації. Побудовано залежності $\partial\mu/\partial\rho$ від часу наводнення τ та глибини проникнення водню h для різних станів Ті. По суті величина $\partial\mu/\partial\rho = f(\tau, h)$ і градієнт пружних сил $\Delta\sigma(T)$ виявляються конкуруючими в перебігу процесу. Величина $\partial\mu/\partial\rho = kT/\rho$ утворює ряд залежностей від T^{-1} , які уможливають оцінити енергію активації релаксації пружних сил. В усіх станах литого і відпаленого титану концентрації водню сягають $C_H \leq 4\%$ мас., що відповідає формулі $\text{TiH}_{2-\delta}$ ($\delta \geq 0,05$).

Общим условием принципиального осуществления процесса наводороживания в прямом направлении в закрытой системе являются неравенства $\Delta G_p < 0$ и $\Delta S > 0$. Опираясь на принципы термодинамики неравновесных процессов Онзагера, можно выделить ряд основных потенциалов, которые как способствуют процессу, так и сдерживают его. Значение этих потенциалов на разных этапах передвижения фронта диффузии через поверхностный слой образца неодинаковое. Из данных эксперимента (P , T , m_H , τ) и оценённого эффективного коэффициента диффузии $D_{\text{эф}}$ и объёма ΔV_i , заполненного газом за время $\Delta\tau_i$, вычислен модуль сжатия растворённого газа водорода $\partial\mu/\partial\rho$. С уменьшением этого модуля увеличиваются градиент концентрации, который установился в образце при данных присутствующих внутренних напряжениях, и силы релаксации. Построены зависимости $\partial\mu/\partial\rho$ от времени наводороживания τ и глубины проникно-

венія водорода h для різних состояній Тi. По существу величина $\partial\mu/\partial\rho = f(\tau, h)$ и градиент упругих сил $\Delta\sigma(T)$ оказываются конкурирующими при протекании процесса. Величина $\partial\mu/\partial\rho = kT/\rho$ образует семейство зависимостей от T^{-1} , позволяющее оценить энергию активации релаксации упругих сил. Во всех состояниях литого и отожжённого титана концентрации водорода достигают $C_H \leq 4\%$ масс., что соответствует формуле $TiH_{2-\delta}$ ($\delta \geq 0,05$).

Inequalities $\Delta G_p < 0$ and $\Delta S > 0$ are the general conditions of fundamental realization of hydrogenation' process in straight direction in the closed system. Using the Onsager's principles of thermodynamics of the nonequilibrium (irreversible) processes, it is possible to distinguish some basic potentials, which promote the process or hinder it. Significance of these potentials at different stages of advancement of diffusion front through the surface layer of the sample is not identical. From the experimental data (P, T, m_H, τ), the estimated effective factor of diffusion D_{ef} , and volume ΔV_i filled by gas during $\Delta\tau_i$, the module of compression of hydrogen gas, $\partial\mu/\partial\rho$, is calculated. Reduction of this module increases the gradient of concentration, which is formed within the sample at specified internal stress. Strength of relaxation becomes higher. Dependences of $\partial\mu/\partial\rho$ on both the hydrogenation' process duration τ and the hydrogen-penetration depth h for various states of Ti are constructed. As a matter of fact, the values of $\partial\mu/\partial\rho = f(\tau, h)$ and gradient of elastic strength $\Delta\sigma(T)$ appear to be competitive during the process. The dependences of $\partial\mu/\partial\rho = kT/\rho$ against reciprocal temperature allow estimating the activation energy of elastic strength relaxation. The H concentrations in cast and as-annealed Ti reach about $C_H \leq 4\%$ mass. that corresponds to atomic ratio $TiH_{2-\delta}$ ($\delta \geq 0.05$).

Ключові слова: титан литий, наводнення металів, виробництво ентропії, модуль стиску газу.

(Отримано 25 грудня 2013 р.; остаточн. варіант — 17 квітня 2014 р.)

1. ВСТУП

Перший закон термодинаміки не дає змоги відповісти або передбачити, чи буде розглядуваний процес позитивним (прямим) чи негативним. Умовою перебігу реакції в прямому напрямку без витрати роботи в загальному вигляді будуть нерівності типу:

$$\Delta G_{p,T} < 0 \text{ і } \Delta S > 0, \quad (1)$$

де $\Delta G_{p,T}$ — зміна термодинамічного потенціалу, ΔS — зміна функції стану (ентропії), що виражає основний зміст другого закону термодинаміки зростання її в ізольованій системі.

Наводнення є незворотнім процесом і базується на принципах нерівноважної термодинаміки, основою якої є рівняння балансу ентропії. В принципі процес наводнення характеризується за допо-

могою обох вказаних функцій.

В теорії і практиці вивчення нерівноважних процесів користуються рівнянням балансу ентропії, яке, наприклад, у випадку ідеального газу матиме вигляд суми двох внесків:

$$\frac{dS(t)}{dt} = \left(\frac{dS}{dt} \right)_e + \left(\frac{dS}{dt} \right)_i. \quad (2)$$

Тут перший член правої частини визначається потоком ентропії в зовнішнє середовище.

Другий член правої частини

$$\left(\frac{dS}{dt} \right)_i = \int \sigma(r, t) dr \geq 0 \quad (3)$$

визначається лише дисипативними процесами в'язкості і теплопровідності. Насправді, атоми водню зустрічають часом непереборний опір пружних сил у металі, де і спостерігається переважно розсіювання енергії. Вираз (3) може або зростати, або залишатись незмінним (у випадку зворотних процесів) [1, 2]. Отже, внесок, що визначається функцією $\sigma(r, t)$, вказує на зростання ентропії, а сама функція зветься виробництвом ентропії. Перерозподіл ентропії між системою (атоми газу Н) і її оточенням (атомами ґратниці) обумовлює потік ентропії [3]. Поняттям виробництва ентропії користуються в нерівноважній термодинаміці як величиною, що характеризує інтенсивність процесу на відміну від S , що описує просто макростан системи [2, 4, 5].

Таким чином, поява нових структур в об'єкті у випадку взаємодії (хімічної реакції) Н з металом (Me) та їх стійкість чи тривалість процесу (виробництво надлишкової ентропії) буде визначатись сукупністю кінетичних і термодинамічних величин [6, 7]. Потік енергії ззовні може як впорядковувати систему (зменшувати її ентропію) так і збільшувати її виробництво, додаючи новий механізм розсіювання енергії (дисипацію).

Тому постає завдання виявити найбільш загальні закономірності щодо напрямку перебігу процесу, його прискорення чи гальмування та взаємозв'язку макропараметрів, доступних виміру при даній роздільній здатності апаратури. Це і стало основною метою роботи.

2. ОБЛАДНАННЯ, МЕТОДИКА НАВОДНЕННЯ, МАТЕРІАЛИ

Як об'єкти дослідження в другу частину роботи виділено зразки тільки титану, литого з йодидного, а саме: а) литий титан електродуговим перетопом, б) електронно-променевим перетопом за участю магнітного перемішування, в) литий титан електродуговим перетопом і відпалений в α -області, г) литий титан електродуговим пере-

топом і відпалений в β -області. Зразки мали форму дисків $\varnothing 10$ – 12 мм і висоту 2 – 3 мм. Густина всіх використаних станів Ті визначалась методом гідростатичного зважування: з 4 – 5 вимірів брали середнє значення з чотирма цифрами після коми.

Структурні складові зерен (середній поперечник зерна та розмір примежової області) визначались за допомогою металографічного мікроскопа «МЕТАМ-Р1». Примежова область — це напружена (порушена) смуга вздовж границі зерна, що легко виявляється травленням поверхні шліфа.

Наводнення здійснювалось, як і в попередній частині роботи [8] за методикою [9]. Звісно, ця група об'єктів при дослідженні потребувала більш жорстких режимів, про що буде зазначено нижче. Час від моменту контакту газу H_2 з металом до помітного поглинання $\tau_{\text{інк}}$ (час інкубаційного періоду) зростає в 6 – 10 разів. Відповідно і температура режиму $T_{\text{реж}}$ зростає на 50 – 70 градусів, а час наводнення $\tau_{\text{нав}}$ в 3 – 5 разів в порівнянні з титаном йодидним.

Кількість можливого поглинутого водню, виходячи з маси об'єктів, щоразу розраховувалась заздалегідь та уточнювалась зважуванням на вагах ВЛР-20 з точністю $1,5 \cdot 10^{-5}$ г. Маса поглинутого чи випущеного із зразка водню Δm_H за певний проміжок часу Δt пропорційна зміні тиску в робочому об'ємі ΔP за той же час. Маса водню, визначена за розрахунком і за зважуванням, збігалася з високою точністю. В разі часткового окиснення зразка в окремих випадках вміст поглинутого водню визначався за допомогою хроматографа VN-9.

3. НЕРІВНОВАЖНІ ПРОЦЕСИ В СИСТЕМІ Me–H

В першій частині роботи [8] детально подано і обґрунтовано з позицій нерівноважної термодинаміки параметри опису макросистеми. З теорії Онзагера випливає, що потік i -го компонента J_i залежатиме від усіх наявних у системі градієнтів відповідних сил. Такими силами в даній системі можуть бути ∇C_H (проста дифузія), ∇T (термічна дифузія), ∇E (градієнт електричного поля) чи одночасне співіснування цих сил. Якщо сили позначити через X , а густину потоку через J , то загальна система лінійних рівнянь має форму:

$$J_i = \sum_k L_{ik} X_k, \quad (4)$$

де J_i — потік частинок i -ого сорту, L_{ik} — скалярні величини (коефіцієнт дифузії, коефіцієнт теплопереносу чи провідність за умови наявності електричного поля), які складають матрицю відповідного розміру, X_k — рушійні сили процесу.

Процеси наводнення можуть бути як прямими ($\Delta G_{p, T} < 0$, $\Delta S > 0$), так і непрямыми, оборотними, коли ця умова хоч для одного з па-

раметрів не виконується ($\Delta G_{p, T} > 0$, $\Delta S > 0$), і процес гальмується. Тоді згадана вище швидкість виробництва ентропії — дисипативна функція (функція розсіяння) діє як потенціал для термодинамічної сили [10, 11].

Отже, густина потоку одного типу частинок (атомів водню) лінійно зв'язана з силами:

$$J_1 = L_{11}X_1 + L_{12}X_2 + L_{13}X_3. \quad (5)$$

До типових сил X_n відносяться проста (∇C_n) і термічна (∇T) дифузія в системі (зразку), а також градієнт деформації, що залежить від температури T і концентрації n . Тоді потенціал деформації може бути або меншим від сукупності решти потенціалів, або зрівнятися з ними, або перевищувати. У співвідношенні цих сил прихована відповідь на питання: проходить процес наводнення самовільно чи гальмується і припиняється зовсім?

Щодо визначення коефіцієнта дифузії та об'єму заповнення зразка газом ΔV_i за час $\Delta \tau_i$, доводиться задовольнятися ефективними значеннями цих величин. З експерименту прямо визначаються параметри P , V , T , m_H , τ , а тому, хоча на початку відомі як G , так і S , але зручніше аналізувати процес за допомогою термодинамічного потенціалу.

Виходячи із співвідношення Ейнштейна та здійснивши перехід від концентрації водню в елементарній комірці металу до концентрації в усьому «поясі» проникнення водню на глибину Δh_i за час $\Delta \tau$ можна визначити зв'язок хімічного потенціалу як енергетичної характеристики з густиною ρ в поясі. Тоді $\rho(\partial\mu/\partial\rho) = kT$ [12] і $\partial\mu/\partial\rho = kT/\rho$ для ідеального газу у випадку значних напружень у кристалі ідентифікується як невід'ємний модуль стиску розчиненого «водневого газу», що в той же час знаходиться в полі пружних сил. Цей модуль, тісно пов'язаний з градієнтом концентрації, є чутливим до пружних деформацій [13] і впливає на густину потоку J_i [14].

Отже, модуль стиску $\partial\mu/\partial\rho$ є загальною термодинамічною характеристикою процесу наводнення металів в режимі нагріву і може виступати в якості ефективної рушійної сили цього процесу.

4. ОЦІНКА ГУСТИНИ ВОДНЮ В ДИФУЗІЙНОМУ ФРОНТІ

Методика визначення концентрації водню C_H подана за [15] і обґрунтована, виходячи з природи дифузії водню в титані при фазових перетвореннях [8]. Розрахунок зводився до визначення концентрації водню у відповідному об'ємному «поясі» $\Delta V_i = V_n - V_{n+1}$, в який поширюється водень за час $\Delta \tau_i$. Концентрація визначалася у припущенні, що водень зосереджується переважно у відповідному «по-

ясі» фронту дифузії і локалізується в структурних тетрапорожнинах [16, 17].

Середня густина водню в об'ємі «поясу» дорівнює $\overline{\rho_{\text{H}}^{(i)}} = \Delta m_{\text{H}}^{(i)} / \Delta V_i$. З експерименту за час Δt_i бралась середня температура T_i і остаточно оцінювалась рушійна сила:

$$\frac{\partial \mu}{\partial \rho} = \frac{kT_i}{\rho_{\text{H}}^{(i)}}. \quad (6)$$

Побудовані зміни цієї величини в часі чи з глибиною проникнення для всіх взятих різних станів литого T_i , як і для йодидного [8], утворюють низку характеристичних кривих, що дають змогу поглянути на перебіг процесу наводнення через зміну рушійного потенціалу в кожному з цих станів.

В даній частині роботи, як і в попередній [8], зміну цієї величини побудовано в залежності від глибини проникнення водню з метою відслідкувати прохід газу крізь середовище газ-приповерхневий порушений шар-об'єм.

5. РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕННЯ

Титан литий. Загальні зауваження. З'ясування впливу різних чинників наводнення на титан литий становить як науковий, так і прикладний інтерес, так як розглядуваний об'єкт є найбільш близьким до практики.

Якщо звернути увагу на структурні та кінетичні характеристики різних вихідних станів титану (табл. 1), то спільним для всіх об'єктів є досягнення, фактично, однієї максимальної концентрації водню для усіх станів титану $C_{\text{H}} \leq 4\%$ мас. Наслідком відмінності вихідних станів будуть різні кінетичні та термодинамічні характеристики процесу наводнення: $\tau_{\text{інр}}$, час наводнення, температури початку поглинання $T_{\text{пч}}$ та режиму $T_{\text{рж}}$. Це все відбивається і на значеннях рушійної сили (РС) $\partial \mu / \partial \rho$.

Аналогічно [8], виходячи з дослідних даних та розрахунків було побудовано залежності $\ln(\partial \mu / \partial \rho)$ від T^{-1} для всіх литих зразків, що дало можливість оцінити енергії активації релаксації $\varepsilon_{\text{а.рел.}}$ в процесі наводнення як при зростанні, так і в момент спадання рушійної сили (табл. 2, 2 і 3 колонки). В таблиці 2 подано оцінку величини $\varepsilon_{\text{а.рел.}}$ при найбільших значеннях зниження $\partial \mu / \partial \rho$ на ділянках зростання та спадання залежностей $\partial \mu / \partial \rho$ від глибини проникнення (часу) водню.

По-перше, литий титан потребує зростання рушійної сили процесу наводнення в 5–10 разів в порівнянні з йодидним титаном. Енергія активації релаксації, що характеризує процес проникнення водню в об'єм, збільшується в максимальних значеннях на 1–2 по-

ТАБЛИЦЯ 1. Структурні та кінетичні характеристики в процесі наводнення компактного титану (диск).

Тип зразка (вихідний стан)	Структурні характеристики зерна		Густина ρ , 10^3 кг/м ³	$\tau_{\text{інк}}$, хв.	$P_{\text{реж}}$, атм	$T_{\text{реж}}$, °С	$\tau_{\text{нав}}$, год.	$C_{\text{Нmax}}$, % мас.
	Поперечник $a_{\text{ср}}$, мкм	Примежова область δ , мкм						
Йодидний	960	20	4,46665	13	5,2	380	3,0	3,85
Литий ел.-дуг.	264	8	4,50740	95	5,2	440	6,5	3,95
Литий ел.-пром.	440	15	4,51430	13	5,2	535	4,5	3,81
Литий ел.-відпал	в α -ф	20	4,49978	104	5,2	445	8,0	3,82
	в β -ф	30	4,49790	30	5,2	375	5,7	3,90

рядки. Особливо це помітно в моменти спаду РС (табл. 2, досл. 9–15). Також помітно зростає і ефективна енергія активації дифузії Н в литих та литих і відпалених зразках в порівнянні з титаном йодидним ($\epsilon_{\text{а,рел.}} \cong 13000$ кал/моль) (табл. 2, останні дві колонки).

Але ці ефекти слід розглядати лише як наслідки. Причинами ж є залишкові напруження, що визначаються основними технологічними процесами (лиття, термічне і механічне оброблення при приготуванні зразків). Напруження (мікронапруження) зазнають різких змін у зернах, а ще суттєвіші вони на межах зерен. Вони пов'язані з анізотропією кристалів [18, 19]. При нагріві додаються температурні напруження [20] та ті, що виникають при фазових перетвореннях [21].

По-друге, в усіх станах (лито і відпалено) на графіках рушійної сили $d\mu/d\rho$ (див. далі) можна помітити швидкі коливання цієї величини, що зменшуються при віддаленні від поверхні в об'єм тіла та свідчать про осцилювальний характер зміни пружних властивостей з глибиною. Ці обставини настільки істотні, що обумовлюють в теорії пружності неоднорідних тіл доцільність постановки і розроблення методів розв'язку крайових задач для тіл із швидко осцилювальними пружними властивостями [22].

Вплив різного роду пружних напружень на процес наводнення вже розглядався детально, хоча і в термінах макропараметрів P , J і τ [14]. При визначенні глибини приповерхневого шару титану травленням, криві залежності швидкості травлення з глибиною від поверхні в об'єм $V = f(h)$ виявляють складний напружений стан кристала, до того ж зафіксовано як потоншення зразків, так і їх потовщення з часом травлення. Це засвідчувало факт одночасного існування протилежно спрямованих напружень і прояв їх як знакомінних при вивільненні енергії в кристалі в той чи інший спосіб

ТАБЛИЦЯ 2. Зміна енергії активації релаксації напружень з глибиною проникнення водню та енергія активації дифузії Н в різних станах титану литого.

№ досл.	Енергія активації релаксації напружень, кДж/моль				Матеріал (тип зразка за вихідним станом)	Ефективна енергія активації дифузії водню в α -фазі	
	Зростання РС	$h, 10^{-3}$ см	Спадання РС	$h, 10^{-3}$ см		ккал/моль	кДж/моль
9	4,815	21,6	15,04	17,0	Ті литий з йодидного, електродуговий перетоп	15,958	66,768
	67,920	58,5	24,22	37,0			
			31,12	52,0			
			136,36	63,0			
13	47,0	11,5	943,97	7,7	Ті литий з йодидного, електродуговий перетоп + відпал в β -фазі (1300°C, 10 год., вакуум 10^{-4} тор)	17,959	75,142
	59,115	33,0	184,34	16,5			
			1586,94	24,2			
			86,326	41,0			
12	20,0	33,0	380,78	27,9	Ті литий, електронно-променевий перетоп	20,146	84,290
	67,665	48,0	118,81	41,2			
	106,893	69,0	190,26	58,0			
15	41,118	6,7	105,602	5,0	Ті литий, електронно-променевий перетоп	20,146	84,290
	31,00	12,5	40,836	9,8			
	475,998	20,4	94,967	18,8			
15	49,926	10,88	86,324	5,9	Ті литий, електронно-променевий перетоп	20,146	84,290
	94,967	20,8	475,996	14,4			
	237,925	37,5	159,527	29,4			
	594,8	52,5	2856,792	49,5			

[14, 23].

а) Ті литий, електродуговий перетоп.

Максимум $\partial\mu/\partial\rho = 1200 \cdot 10^{-23}$ Дж·м³/кг на порядок перевищує відповідне значення для йодидного титану. Крива складається з двох уступів. Перепад значень цієї величини від верхнього до нижнього $\cong 800 \cdot 10^{-23}$ Дж·м³/кг очевидно відбувається на межі приповерхневий шар-об'єм тіла (рис. 1) і переходить в згасні осциляції з періодом $T_0 = 5-10$ хв.

б) Ті литий, електродуговий перетоп + відпал в α -фазі (420°C, 50 год., амп.).

РС на рівні $300 \cdot 10^{-23}$ Дж·м³/кг осцилює з періодом $T_0 = 10-15$ хв. і на межі приповерхневий шар-об'єм зростає до $\cong 700 \cdot 10^{-23}$ Дж·м³/кг, що значно нижче від значення цієї величини у випадку просто ли-

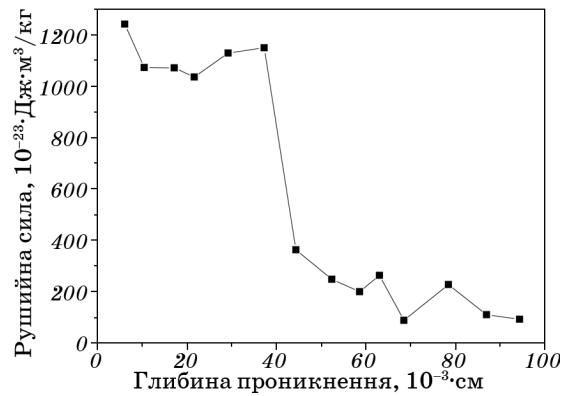


Рис. 1. Зміна рушійної сили з глибиною проникнення водню з поверхні в об'єм (диск, титан литий, електродуговий перетоп).

того титану ($1200 \cdot 10^{-23}$ Дж·м³/кг). Далі процес поглинання фактично припиняється, і наводнення доводиться завершувати на другому етапі (перший етап виступає активаційним актом). Завдяки виконанню умови перебігу процесу $\partial\mu/\partial r < 0$ (рис. 2, крива 2) на другому етапі зразу ж починається поглинання. Але процес протікає в жорсткому режимі, особливо на етапах зменшення значень $\epsilon_{a, \text{рел.}}$ з 380 до 190 кДж/моль (табл. 2, досл. 13), що характерно для литих стопів.

Вище згадано про різного роду напруження при остиганні зливка у виливниці. Слід також враховувати, що розподіл Н в Ті має в деформованих областях кластерний характер [15], що чинить непере-

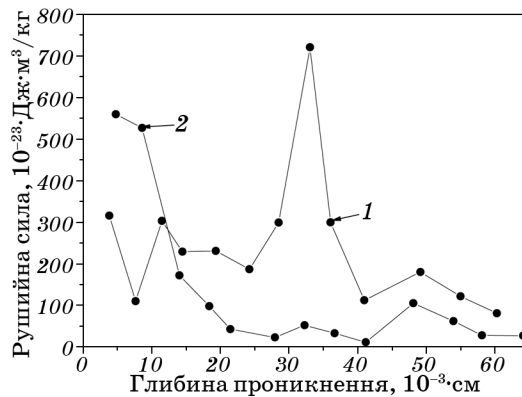


Рис. 2. Зміна рушійної сили з глибиною проникнення водню з поверхні в об'єм (диск, титан литий, електродуговий перетоп + відпал в α -області при 420°C впродовж 50 год., амп.): 1 — перший етап відпалу зразка у водні, 2 — другий етап відпалу зразка у водні. Реактор не відкривався.

борну перепону для подальшого проникнення Н. Залишкові і температурні напруження також заважають проникненню водню в метал. Це і відображає крива 1 на рис. 2.

І попередня термообробка і відпал у водні проходять в низькотемпературному полі в межах α -фази ($\leq 400^\circ\text{C}$), що відповідає дорекристалізаційному відпалу [23]. Але цього не завжди вистачає для нормального завершення процесу наводнення завдяки значним напруженням. І тільки в ході повторного дослідження вдається повністю завершити процес наводнення.

У сумарній деформації ε прихована як чисто пружна її складова ε_e , що залежить від T , так і непружна (пластична), що залежить ще й від часу t :

$$\varepsilon = \varepsilon_e + \varepsilon_0[1 - \exp(-t/\tau)], \quad (7)$$

де t — час після навантаження (попереднього дослідження), ε_0 і τ — сталі. Стала τ характеризує час, що пов'язаний з процесом повзучості. При часах t , значно більших від τ , непружна повзучість досягає значення насичення ε_0 . Роль цієї складової деформації виявляється в такий спосіб на рис. 2 (крива 2) через проміжок часу в одну добу.

в) Ті литий, електродуговий перетоп + відпал в β -фазі (1300°C , 10 год., вакуум 10^{-4} торр).

Максимальне значення РС в порівнянні з відпаленим в α -фазі титаном зменшується в 5 разів. Тут також виявляється чітка періодичність осцилюючих пружних властивостей матеріалу. Якщо прослідкувати за мінімумами величини $d\mu/d\rho$, то спостерігається їх еквідистантність — повторення через $\cong 50$ мкм. Очевидно, що дана термообробка призвела до більшої впорядкованості структури на від-

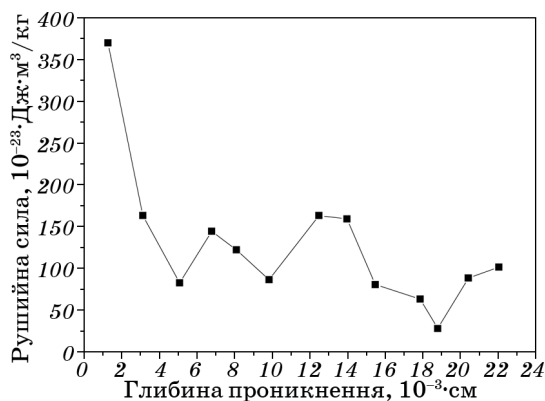


Рис. 3. Зміна рушійної сили з глибиною проникнення водню з поверхні в об'єм (диск, титан литий, електродуговий перетоп + відпал в β -області при 1300°C впродовж 10 год., вакуум 10^{-4} торр).

міну від литого і відпаленого в α -області титану (рис. 2): з глибиною зростають пружні сили, кількість конфігурацій типу тетрапорожнина–протон спадає, що призводить до послаблення реакції рекомбінації (рис. 3).

Але прояв осциляційної природи напружень тут особливо яскраво виражений, що відбивається як на зміні рушійної сили $\partial\mu/\partial\rho$ (рис. 3), так і на значенні енергії активації релаксації $\varepsilon_{a,rel.}$, особливо в момент її спадання (105, 41, 95 кДж/моль) (табл. 2, досл. 12).

г) Ті литий, електронно-променеви перетоп.

Після першого різкого падіння РС на межі приповерхневої і об'ємної областей спостерігається сплеск цієї величини до $\cong 750 \times 10^{-23}$ Дж·м³/кг з різким спадом в об'ємі. Проникнення Н вказує на осциляцію напружень у кристалі, про що свідчить відповідна зміна РС з незначними періодичними спаданнями значень амплітуди (рис. 4), що добре корелює із чималими зростаннями енергії активації релаксації $\varepsilon_{a,rel.}$ при проникненні водню (табл. 2, досл. 15).

6. ОБГОВОРЕННЯ

Залежності рушійної сили з глибиною (часом) проникнення водню в об'єм $\partial\mu/\partial\rho = f(h, \tau)$ (рис. 1–4) вказують на можливість проходження водню в литий титан і утворення $TiH_{2-\delta}$, де $\delta \geq 0,05$ (табл. 1, останній стовпчик), що є загальним фактом для всіх зразків з різними вихідними станами. Несхожість і своєрідність кожної кривої вказує на індивідуальну природу відповідного стану (об'єкту), що потребує подальшого розшифрування його особливостей як металознавчої проблеми. Це вказує на потребу в експерименті з метою вивчення вихідного стану та передісторії об'єкту: типу топлення, від-

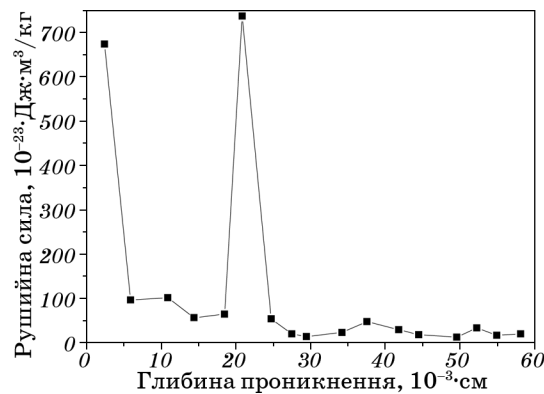


Рис. 4. Зміна рушійної сили з глибиною проникнення водню з поверхні в об'єм (диск, титан литий, електронно-променеви перетоп).

палу в α - та β -області та низки інших властивостей. При перетворенні титану йодидного в литий поперечник зерна \bar{a} зменшується в 3,63 рази, а примежова напружена область δ — в 2,5 рази. Далі при відпалі титану литого в α -області ці ж параметри зростають в 2,2 і 2,5 рази відповідно, при відпалі в β -області обидва параметри зростають в 3,75 рази [табл. 1, 2-й і 3-й стовпчики].

В усіх зразках виявляються суттєвими роль приповерхневого шару (його глибини) [21] та вплив пружних сил [14]. Рушійна сила різко спадає в межах поверхневого шару і осцилює в об'ємі навколо середнього значення $\partial\mu/\partial\rho \cong 125 \cdot 10^{-23}$ Дж·м³/кг. Всі залежності набувають вигляду типу $y = Ae^{-ax} \sin(\omega x + \varphi_0)$, де a — стала «тертя» (опору) кривої згасного коливання. Виходить, що водень в процесі проникнення в зразок відтворює характер внутрішньої структури останнього, про що свідчать залежності $\partial\mu/\partial\rho = f(h)$, по суті водень поводить себе як тестувальний матеріал [24].

Раніше вивчені залежності густини потоку водню через поверхню в об'єм $J = f(C_H, \tau)$ набувають форму гістограм, засвідчуючи полікристалічність об'єктів [14]. Подальший аналіз графіків $\partial\mu/\partial\rho = f(h)$ показує, що процес наводнення — це процес релаксаційний та ймовірнісний. Опис проникнення водню і заняття ним відповідних місць в об'ємі металу не можна описати однією простою однозначною функціональною залежністю між відповідними двома величинами [25]. Атом водню, як легка частинка, зазнає одночасного впливу багатьох факторів.

Рушійна сила процесу та його напрям визначаються сукупністю і співвідношенням термодинамічних сил $\Delta G_i < 0$ та приростом ентропії в закритій системі (реактор + зразок + газ Н₂) $\Delta S > 0$. Але ентропія і вільна енергія в нерівноважному стані, будучи функціями стану, повинні залежати від більшого числа змінних, ніж у випадку рівноважного стану [26, 27]. Фактично вони повинні бути функціями не тільки зовнішніх параметрів і температури, але і внутрішніх параметрів, що характеризують відповідний нерівноважний стан: розподілів густини газу та температури всередині зразка, а особливо градієнту пружної деформації та її релаксації.

Із численних дослідів з наводнення металів впливає потреба аналізу результатів з позиції статистико-термодинамічної теорії кореляції в розподілі атомів за структурними порожнинами [26], або часових кореляційних функцій в твердому тілі [28]. Для цього було б потрібно користуватись складними функціями, особливо при обчисленні рушійних сил [29, 30], навіть якщо перейти на мову теорії масопереносу [10, 11, 31, 32]. Варто тільки пам'ятати, що експоненціальна асимптотика в тих функціях завжди переважає на певному обмеженому відрізку. На великих відстанях переважає степенева асимптотика кореляційних функцій [33], а проміжки між вимірами становлять хвилини.

Незворотні процеси супроводжуються флуктуаціями параметрів у певних межах і мають ймовірнісну природу. Тому послідовність нерівноважних станів можна було б виразити аналітично в термінах функції розсіювання (the dissipation function), що виходить за межі даного дослідження. Ця функція є дійсною в той час, як стан «зупинився» чи повністю невизначений в певний момент: в даному випадку деформувальним фактором виступає температура T сумісно з дією водню. Тому ця функція діє як потенціал для термодинамічної сили [10, 11]. Сили «тертя» (опору) визначають розсіювання та впливають на незворотній процес переносу [31]. Складність такого підходу і обумовлює доцільність різних феноменологічних моделей розрахунку характеристик процесу наводнення за даними експерименту.

7. ВИСНОВОК

1. Наводнення всіх вихідних станів литого титану забезпечує концентрації водню $C_H \leq 4\%$ мас., що відповідає формулі $TiH_{2-\delta}$, де $\delta \geq 0,05$. Різниця в природі вихідних станів титану проявляється в індивідуальних кінетико-термодинамічних параметрах.
2. Внаслідок остигання зливка та подальших технологічних процесів, в приповерхневому порушеному шарі залишаються знакомінні напруження. Розподіл водню за глибиною відтворює характер цих напружень у вигляді осциляцій залежності $\partial\mu/\partial\rho$ від глибини проникнення водню в об'єм матеріалу.
3. Умовою перебігу процесу в прямому напрямку буде $\partial\mu/\partial\rho < 0$ ($\Delta G_{p,T} < 0$). Але якщо ця величина зростає чи залишається сталою, то на мові функції розсіювання це означає, що потенціал діє (має силу) в той час як «стан зупинився» чи коли він не повністю визначений в кожний момент часу. В такому випадку в якості деформувального (діючого) фактора виступає температура T сумісно з впливом водню при певній його концентрації C_H .

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. С. де Гроот, П. Мазур, *Неравновесная термодинамика* (Москва: Мир: 1964).
2. Ю. Л. Климонтович, *Статистическая физика* (Москва: Наука: 1982)
3. G. A. Casas, F. D. Nobre, and E. M. F. Curado, *Phys. Rev. E*, **86**, No. 6-1: 061136 (2012).
4. К. Денбиг, *Термодинамика стационарных необратимых процессов* (Москва: Изд-во иностр. лит: 1954).
5. B. Cleuren and C. Van Len Broeck, *Phys. Rev. E*, **74**, No. 3: 021117 (2006).
6. J. Meixner, *Zeitschrift für Physik*, Bd. **149**, H. 5: 624 (1957).
7. П. Гленсдорф, И. Пригожин, *Термодинамическая теория структуры, устойчивости и флуктуаций* (Москва: УРСС: 2003).

8. А. А. Школа, *Металлофиз. новейшие технол.*, **35**, № 5: 697 (2013).
9. Г. Ф. Кобзенко, А. А. Школа, *Металлофизика*, **11**, № 6: 71 (1989).
10. L. Onsager and S. Machlup, *Phys. Rev.*, **91**, No. 6: 1505 (1953).
11. S. Machlup and L. Onsager, *Phys. Rev.*, **91**, No. 6: 1512 (1953).
12. Х. Випф, *Водород в металлах* (Ред. Г. Алефельд, И. Фёлькль) (Москва: Мир: 1981), т. 2, с. 327.
13. J. Völkl, *Berichte Bunsen Geselschoft Physikalische Chemie*, **76**, No. 8: 797 (1972).
14. А. А. Школа, *Особливості поглинання водню полікристалічним титаном та сплавами Ti-Al* (Автореф. дис. ... канд. техн. наук) (Київ: Інститут металофізики НАН України: 1994).
15. А. А. Школа, *Металлофиз. новейшие технол.*, **30**, № 12: 1667 (2008).
16. S. S. Sidhu, L. Heaton, and D. D. Zauberis, *Acta Crystallogr.*, **9**, No. 8: 607 (1956).
17. H. L. Yakel, *Acta Crystallogr.*, **11**, No. 1: 46 (1958).
18. И. А. Биргер, *Остаточные напряжения* (Москва: Машгиз: 1963).
19. А. Д. Макаров, *Оптимизация процессов резания* (Москва: Машиностроение: 1976).
20. С. П. Тимошенко, Дж. Гудьер, *Теория упругости* (Москва: Наука: 1975).
21. А. А. Школа, *Металлофиз. новейшие технол.*, **28**, № 6: 837 (2006).
22. В. А. Ломакин, *Теория упругости неоднородных тел* (Москва: Изд-во МГУ: 1976).
23. И. И. Новиков, *Теория термической обработки металлов* (Москва: Металлургия: 1986).
24. Б. А. Нестеренко, В. Г. Ляпин, *Фазовые переходы на свободных гранях в межфазных границах в полупроводниках* (Киев: Наукова думка: 1990).
25. А. И. Карасев, *Теория вероятностей и математическая статистика* (Москва: Статистика: 1977).
26. Б. С. Бокштейн, С. Э. Бокштейн, *Термодинамика и кинетика диффузии в твёрдых телах* (Москва: Металлургия: 1974).
27. В. Н. Бугаев, В. А. Татаренко, *Взаимодействие и распределение атомов в сплавах внедрения на основе плотноупакованных металлов* (Киев: Наукова думка: 1984).
28. Л. Боднева, А. А. Лундич, *ЖЭТФ*, **135**, № 6: 1142 (2009).
29. М. А. Кривоглаз, А. А. Смирнов, *УФН*, **LV**, № 3: 391 (1955).
30. M. Michel, G. Mahler, and J. Gemmer, *Phys. Rev. Lett.*, **95**, No. 18: 180602 (2005).
31. Y. Dong, B.-Y. Cao, and Z.-Y. Guo, *Phys. Rev. E*, **85**, Nos. 6-7: 061107 (2012).
32. Y. Dong, *Phys. Rev. E*, **86**, No. 6-1: 062101 (2012).
33. Г. Мартынов, *Теоретическая и математическая физика*, **156**, № 3: 454 (2008).

REFERENCES

1. S. de Groot and P. Mazur, *Neravnovesnaya Termodinamika* (Moscow: Mir: 1964) (Russian translation).
2. Yu. L. Klimontovich, *Statisticheskaya Fizika* (Moscow: Nauka: 1982) (in Russian).
3. G. A. Casas, F. D. Nobre, and E. M. F. Curado, *Phys. Rev. E*, **86**, No. 6-1:

- 061136 (2012).
4. K. Denbigh, *Termodinamika Statsionarnykh Neobratimykh Protsessov* (Moscow: Izd-vo Inostr. Lit.: 1954) (Russian translation).
 5. B. Cleuren and C. Van Len Broeck, *Phys. Rev. E*, **74**, No. 3: 021117 (2006).
 6. J. Meixner, *Zeitschrift für Physik*, Bd. **149**, H. 5: 624 (1957).
 7. P. Glansdorff and I. Prigogine, *Termodinamicheskaya Teoriya Struktury, Ustoychivosti i Fluktuatsiy* (Moscow: URSS: 2003) (Russian translation).
 8. A. A. Shkola, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **35**, No. 5: 697 (2013) (in Russian).
 9. G. F. Kobzenko and A. A. Shkola, *Metallofizika*, **11**, No. 6: 71 (1989) (in Russian).
 10. L. Onsager and S. Machlup, *Phys. Rev.*, **91**, No. 6: 1505 (1953).
 11. S. Machlup and L. Onsager, *Phys. Rev.*, **91**, No. 6: 1512 (1953).
 12. H. Wipf, *Vodorod v Metallakh* (Eds. G. Alefeld and J. Völkl) (Moscow: Mir: 1981), vol. **2**, p. 327 (Russian translation).
 13. J. Völkl, *Berichte der Bunsengesellschaft für Physikalische Chemie*, **76**, No. 8: 797 (1972).
 14. A. A. Shkola, *Osoblyvosti Pohlynannya Vodnyu Polikrystalichnym Tytanom ta Splavamy* (Autoref. Diss. ... Cand. Tekhn. Sci.) (Kiev: Institute for Metal Physics, N.A.S. of Ukraine: 1994) (in Ukrainian).
 15. A. A. Shkola, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **30**, No. 12: 1667 (2008) (in Russian).
 16. S. S. Sidhu, L. Heaton, and D. D. Zauberis, *Acta Crystallogr.*, **9**, No. 8: 607 (1956).
 17. H. L. Yakel, *Acta Crystallogr.*, **11**, No. 1: 46 (1958).
 18. I. A. Birger, *Ostatochnye Napryazheniya* (Moscow: Mashgiz: 1963) (in Russian).
 19. A. D. Makarov, *Optimizatsiya Protsessov Rezaniya* (Moscow: Mashinostroenie: 1976) (in Russian).
 20. S. P. Timoshenko and J. Gudier, *Teoriya Uprugosti* (Moscow: Nauka: 1975) (Russian translation).
 21. A. A. Shkola, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **28**, No. 6: 837 (2006) (in Russian).
 22. V. A. Lomakin, *Teoriya Uprugosti Neodnorodnykh Tel* (Moscow: Izd-vo MGU: 1976) (in Russian).
 23. I. I. Novikov, *Teoriya Termicheskoy Obrabotki Metallov* (Moscow: Metallurgiya: 1986) (in Russian).
 24. B. A. Nesterenko and V. G. Lyapin, *Fazovye Perekhody na Svobodnykh Granyakh v Mezhfaznykh Granitsakh v Poluprovodnikakh* (Kiev: Naukova Dumka: 1990) (in Russian).
 25. A. I. Karasev, *Teoriya Veroyatnostey i Matematicheskaya Statistika* (Moscow: Statistika: 1977) (in Russian).
 26. B. S. Bokstein and S. Z. Bokstein, *Termodinamika i Kinetika Diffuzii v Tverdykh Telakh* (Moscow: Metallurgiya: 1974) (in Russian).
 27. V. N. Bugaev and V. A. Tatarenko, *Vzaimodeystvie i Raspredelenie Atomov v Splavakh Vnedreniya na Osnove Plotnoupakovannykh Metallov* (Kiev: Naukova Dumka: 1984) (in Russian).
 28. L. Bodneva and A. A. Lundich, *ZhETF*, **135**, No. 6: 1142 (2009) (in Russian).
 29. M. A. Krivoglaz and A. A. Smirnov, *Uspekhi Fiz. Nauk*, **LV**, No. 3: 391 (1955) (in Russian).

30. M. Michel, G. Mahler, and J. Gemmer, *Phys. Rev. Lett.*, **95**, No. 18: 180602 (2005).
31. Y. Dong, B.-Y. Cao, and Z.-Y. Guo, *Phys. Rev. E*, **85**, No. 6-7: 061107 (2012).
32. Y. Dong, *Phys. Rev. E*, **86**, No. 6-1: 062101 (2012).
33. G. Martynov, *Teoreticheskaya i Matematicheskaya Fizika*, **156**, No. 3: 454 (2008) (in Russian).