

УДК 669.234'788:620.17

ВОДОРОДОФАЗОВЫЙ НАКЛЕП В РЕЗУЛЬТАТЕ ОДНОКРАТНЫХ ИЗОТЕРМИЧЕСКИХ ГИДРИДНЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ

Г. И. ЖИРОВ¹⁾, М. В. ГОЛЬЦОВА¹⁾

¹⁾Белорусский национальный технический университет,
пр. Независимости, 65, 220013, г. Минск, Беларусь

Водородная обработка металлических материалов, заключающаяся в управляемом водородном воздействии на металлы и сплавы в целях придания им особых свойств, является перспективным направлением. В работе экспериментально изучены изменения механических свойств палладия при однократных гидридных превращениях, инициированных в исходно ненаклепанном гидриде палладия. Материалом для исследования выступили проволочные палладиевые образцы чистотой 99,98 %, диаметром 0,5 мм, длиной 165 мм. Предварительно исследуемые образцы подвергали водородной обработке, а затем проводили механические испытания. Представлены механические свойства ненаклепанного гидрида палладия. Изучен водородофазовый наклеп палладия при водородной обработке. Показано, что гидрид палладия является пластичным материалом с невысокими прочностными характеристиками. При обратном гидридном превращении развивается водородофазовый наклеп палладия. Обсуждены экспериментальные факты возникновения водородофазового наклепа при взаимодействии водорода с другими металлами и сплавами.

Ключевые слова: гидридное превращение; система палладий – водород; гидрид палладия; механические свойства; водородная обработка; водородофазовый наклеп.

Образец цитирования:

Жиров ГИ, Гольцова МВ. Водородофазовый наклеп в результате однократных изотермических гидридных превращений. *Журнал Белорусского государственного университета. Физика.* 2022;1:65–74.
<https://doi.org/10.33581/2520-2243-2022-1-65-74>

For citation:

Zhirov GI, Goltsova MV. Hydrogen-phase naklep as a result of single isothermal hydride transformations. *Journal of the Belarusian State University. Physics.* 2022;1:65–74. Russian.
<https://doi.org/10.33581/2520-2243-2022-1-65-74>

Авторы:

Григорий Иванович Жиров – кандидат физико-математических наук; доцент кафедры технической физики факультета информационных технологий и робототехники.

Мария Викторовна Гольцова – кандидат технических наук, доцент; доцент кафедры порошковой металлургии, сварки и технологии материалов механико-технологического факультета.

Authors:

Gregory I. Zhirov, PhD (physics and mathematics); associate professor at the department of technical physics, faculty of information technology and robotics.

hytro-hydro@mail.ru

Mariya V. Goltsova, PhD (engineering), docent; associate professor at the department of powder metallurgy, welding and materials technology, faculty of mechanics and technology.

hytro-hydro@mail.ru

HYDROGEN-PHASE NAKLEP AS A RESULT OF SINGLE ISOTHERMAL HYDRIDE TRANSFORMATIONS

G. I. ZHIROV^a, M. V. GOLTSOVA^a

^aBelarusian National Technical University, 65 Niezaliežnasci Avenue, Minsk 220013, Belarus

Corresponding author: G. I. Zhiron (hytro-hydro@mail.ru)

Hydrogen treatment of metallic materials is a promising area of controlled hydrogen action on metals and alloys in order to impart special properties to them. In this work, the changes in the mechanical properties of palladium during single hydride transformations, which are initiated in the initially non-nakleped palladium hydride, have been experimentally studied. Were investigated wire palladium samples with a purity of 99.98 %, a diameter of 0.5 mm and a length of 165 mm. Samples for research were preliminarily subjected to hydrogen treatment, and then mechanical tests were carried out. The mechanical properties of non-nakleped palladium hydride are presented. Hydrogen-phase naklep of palladium during hydrogen treatment has been studied. It is shown that palladium hydride is a plastic material with low strength characteristics. During the reverse hydride transformation, the hydrogen phase naklep of palladium develops. Experimental facts of the appearance of hydrogen-phase naklep during the interaction of hydrogen with other metals and alloys are discussed.

Keywords: hydride transformation; palladium – hydrogen system; palladium hydride; mechanical properties; hydrogen treatment; hydrogen-phase naklep.

Введение

Проблема взаимодействия водорода с металлами не теряет своей актуальности для исследователей, и на это есть веские причины:

1) последствия взаимодействия водорода с конструкционными материалами атомных реакторов [1], что становится особенно актуальным для Республики Беларусь в связи с запуском в 2020 г. Белорусской атомной электростанции;

2) коммерциализация проектов водородной энергетики, набирающая обороты как в странах Запада [2], так и в Российской Федерации, где уже прошел все стадии согласования план мероприятий «Развитие водородной энергетики в Российской Федерации до 2024 года»¹.

Одним из перспективных направлений в области взаимодействия водорода с металлами является обработка металлических материалов с помощью обратимого водородного воздействия в целях улучшения структуры и получения заданных свойств. В настоящей статье приведен сравнительный анализ фазового наклепа и водородофазового наклепа (ВФН), суммированы результаты экспериментальных исследований ВФН в ненаклепанном гидриде палладия PdH_x, даны оценки перспектив практического использования данного явления.

Краткие теоретические сведения, постановка задачи

Фазовый наклеп, как физическое явление и как метод упрочнения сталей и сплавов, был установлен и разработан в начале прошлого столетия. Еще в 1930-х гг. академик АН СССР А. А. Бочвар [3] сформулировал научное положение о том, что в процессе фазовых превращений должен иметь место внутренний (фазовый) наклеп сталей, обусловленный разностью удельных объемов превращающихся фаз $\alpha \leftrightarrow \gamma$. В последующем академик АН СССР В. Д. Садовский и его ученики разработали физические основы и технологию упрочнения аустенитных сталей методом фазового наклепа² [4–9].

Например, фазовый наклеп в двойных (или дополнительно легированных) железоникелевых аустенитных сталях достигается следующим образом. Химический состав подбирается так, чтобы при комнатной температуре сталь находилась в аустенитном состоянии и при этом имела мартенситную точку при температуре несколько ниже комнатной. Тогда при охлаждении в жидком азоте в такой стали развивается мартенситное превращение и образуется 70–95 % мартенсита. После этого этапа обработки сплав находится в двухфазном состоянии: мартенсит плюс остаточный аустенит.

На втором этапе обработки сплав нагревается выше температурного интервала развития обратного мартенситного превращения $\alpha \rightarrow \gamma$, т. е. обычно до температур 550–650 °С. В результате сталь переходит в однофазное аустенитное состояние, которое отличается от исходного тем, что сталь оказывается

¹Газпром и Росатом начнут производить «чистый» водород в 2024 году [Электронный ресурс]. URL: <https://www.rbc.ru/business/22/07/2020/5f1565589a794712b40faedf> (дата обращения: 24.10.2020).

²Горбач В. Г. Исследование процессов фазового наклепа в сплавах на основе железа : автореф. дис. ... д-ра техн. наук : 05.16.01. Киев, 1968. 38 с.

существенно упрочненной. Естественно, что это фазонаклепанное аустенитное состояние стали сохраняется при более низких температурах вплоть до комнатной.

Концепция о ВФН была выдвинута, обоснована и экспериментально подтверждена в 1972 г. на палладии при его термической обработке в газообразном водороде³, а в последующие годы всесторонне разработана и обобщена на палладии, сплавах палладия и ниобии [10–17].

Сущность этого неизвестного ранее явления в наиболее общей форме сформулирована [10] следующим образом. ВФН – это явление управляемого перехода металлов в высокопрочные структурные состояния с особыми физическими свойствами, обусловленное воздействием на металл водорода и индуцированных им фазовых превращений, протекающих с развитием внутренней пластической деформации (из-за разности удельных объемов превращающихся фаз ($\alpha \leftrightarrow \beta$ (α – твердый раствор внедрения металл – водород, β – гидридная фаза))).

Конкретные схемы и режимы водородной обработки гидридообразующих металлов и сплавов на ВФН были обобщены в [10]. Они заключаются в насыщении металла водородом (электрохимическим методом из газовой фазы) и развитии в полученных сплавах внедрения фазовых превращений $\alpha \leftrightarrow \beta$ заданной полноты и т. д. На завершающем этапе металл либо дегазируется полностью (монофазонаклепанное состояние), либо не дегазируется совсем или дегазируется частично (полифазонаклепанное состояние).

Таким образом, палладий, ниобий и другие гидридообразующие металлы и сплавы, *не обладающие природным полиморфизмом* (классический вариант фазового наклепа невозможен), при определенных условиях могут быть упрочнены ВФН в столь же сильной степени, как и при пластической деформации, без изменения размеров и формы. Необходимо подчеркнуть, что феноменологические особенности упрочнения при ВФН даже палладия во многом остаются пока недостаточно исследованными. В этом плане можно поставить закономерный вопрос: «Какую роль в явлении ВФН гидридообразующих металлов и сплавов играют прямые превращения $\alpha \rightarrow \beta$, а какую – обратные превращения $\beta \rightarrow \alpha$?»

Соответственно, задача настоящей работы – путем экспериментов систематически исследовать изменение механических свойств палладия в результате однократных изотермических гидридных превращений $\beta \rightarrow \alpha$, инициированных в исходно *ненаклепанном* гидриде палладия. Данная задача тем более интересна, что в случае гидридных превращений $\beta \rightarrow \alpha$ образующаяся α -фаза имеет меньший удельный объем, чем матрица (β -фаза).

Поставленная задача представляет самостоятельный научный интерес. Ее решение позволит прояснить, какие механические свойства имеет *ненаклепанный* гидрид палладия. Действительно, в физике твердого тела и химии широко распространено однозначное мнение, что любые гидриды по своей природе – это всегда твердые и хрупкие вещества. Так ли это?

Материалы и методы исследования

Материалом для исследований служил палладий чистотой 99,98 %, который содержал следующие микропримеси: Pt – 0,009 %; Rh, Fe – по 0,002 %; Ir, Au, Ni, In, Si – не более 0,0001 %. В нагартованном состоянии поставки (деформации ~95 %) палладий имел следующие механические характеристики: предел прочности (σ_b) – 297 Н/мм²; условный предел текучести ($\sigma_{0,2}$) – 224 Н/мм²; относительное удлинение (δ) – 1,1 %.

Выбор материала для исследований неслучаен. Во-первых, палладий, как единственный металл, позволяющий диффузионную очистку водорода до ультравысокой чистоты 99,9999 %, играет одну из ключевых ролей в технологиях водородной энергетики. Во-вторых, вследствие специфики диаграммы состояния системы Pd – H он является модельным материалом для изучения основных закономерностей взаимодействия водорода с металлами (а система Pd – H, соответственно, модельной системой).

Для изучения механических свойств палладия и его гидридов (β -фазы) использовали проволоочные образцы палладия диаметром 0,5 мм и длиной 165 мм. Образцы отжигали в вакууме при 750 °С в течение 0,5 ч. Палладий, отожженный при указанных условиях, имел следующие механические характеристики: $\sigma_b = 188$ Н/мм²; $\sigma_{0,2} = 38$ Н/мм²; $\delta = 33$ %. Далее отожженные образцы насыщали водородом в разработанной водородно-вакуумной установке (ВВУ-3). Эта установка позволяет осуществлять водородную обработку проволоочных палладиевых образцов длиной 150–200 мм при температуре до 1000 °С и давлении газообразного водорода до 4 МПа с одновременной фиксацией изменений электрического сопротивления образца-свидетеля.

Механические испытания образцов после их водородной обработки в ВВУ-3 проводили при комнатной температуре на разрывной машине РМУ-0,05-1 в соответствии с требованиями ГОСТ 7855–68

³Способ упрочнения гидридообразующих материалов и сплавов : а. с. 510529 СССР : МКИ² С 22 F 1/00 / В. А. Гольцов, Н. И. Тимофеев (СССР). № 1936144/01 ; заявл. 11.06.73 ; опубл. 06.07.76, Бюл. № 14.

для проволочных образцов. Длина рабочей части образцов составляла 100 мм, что соответствует ГОСТ 10446–80. Перед проведением механических испытаний на рабочую часть образцов наносили метки с шагом 5 мм. Растяжение образцов осуществляли при постоянной скорости перемещения подвижного зажима разрывной машины (10 мм/мин). Запись диаграммы нагрузка – деформация проводили в десятикратно увеличенном масштабе. По результатам испытаний, используя стандартные методики, определяли механические характеристики палладия и гидрида палладия: предел прочности (σ_b , Н/мм²); условный предел текучести ($\sigma_{0,2}$, Н/мм²); относительное удлинение (δ , %). Каждое представленное далее в работе значение механических свойств является средним значением не менее трех испытаний (трех образцов). Приборная относительная ошибка измерения механических свойств составляла 1–2 %.

Следует подчеркнуть, что поскольку испытания механических свойств проводили при комнатной температуре на воздухе, то дополнительно осуществляли измерения удельного электросопротивления насыщенных водородом образцов до и после механических испытаний. Измерения удельного электросопротивления показали, что *во время испытаний* содержание водорода в образцах не изменялось.

На рис. 1 представлена диаграмма состояния системы Pd – H [18, с. 91–189], из которой видно, что при $T > T_{кр} = 292$ °С эта система является однофазной и представляет собой непрерывный ряд твердых растворов водорода в палладии.

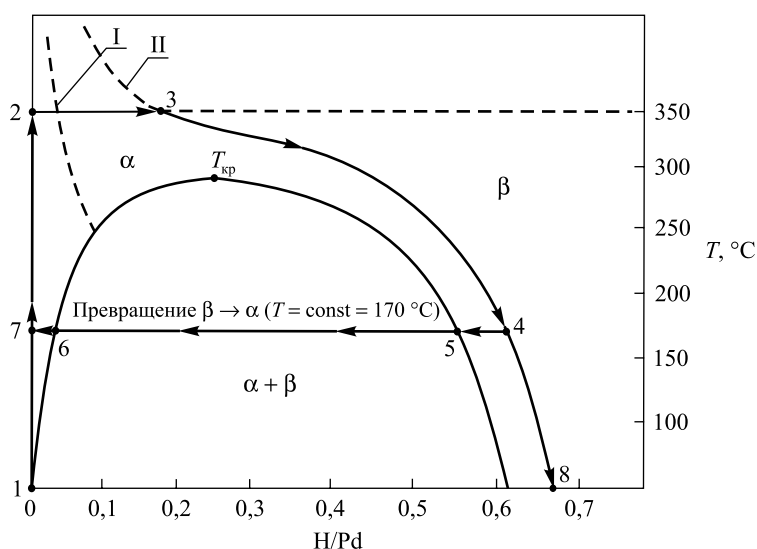


Рис. 1. Диаграмма состояния системы Pd – H и схемы водородных обработок:
 I – изобара 0,99 МПа; II – изобара 2,3 МПа

Fig. 1. Diagram of Pd – H system and schemes of hydrogen treatments:
 I – 0.99 MPa isobar; II – 2.3 MPa isobar

При температурах ниже $T_{кр}$ (см. рис. 1) система Pd – H имеет три области: α -область твердых растворов внедрения палладий – водород, β -область гидридов палладия PdH_x и двухфазную ($\alpha + \beta$)-область (отделена бинодалью).

При насыщении палладия водородом при $T = \text{const} < T_{кр}$ сначала образуется α -область твердого раствора внедрения PdH_x, где $H_x < H_{кр}$, определяющегося соответствующей точкой на левой ветви бинодали. Дальнейшее насыщение водородом и переход системы из α - в β -область, как теперь хорошо известно [16], осуществляется фазовым превращением $\alpha \rightarrow \beta$ по механизму зарождения и роста. Следовательно, получаемый в этих условиях гидрид палладия неизбежно оказывается водородофазонаклепанным.

В соответствии с поставленной задачей в настоящей работе использовали методику получения равновесного (ненаклепанного) гидрида палладия. Для разработанной методики характерны две принципиальные особенности.

Во-первых, насыщение палладия водородом осуществляется «в обход» купола двухфазной ($\alpha + \beta$)-области диаграммы состояния системы Pd – H. При таком насыщении палладия водородом до гидридного состояния удастся избежать фазового превращения $\alpha \rightarrow \beta$, а значит, и ВФН гидрида палладия.

Во-вторых, в данной методике учтено, что атомы внедрения водорода расширяют кристаллическую решетку металла. Соответственно, любые неоднородности распределения растворенного водорода в металле неизбежно приводят к появлению водородных концентрационных (ВК) напряжений, которые могут как не превышать предела упругости палладия (явление водородоупругости [14]), так и превосходить его и в результате вызывать развитие внутренней пластической деформации. Последний случай,

к сожалению, пока мало изучен. Соответственно, эту часть методической задачи мы решали чисто экспериментальным путем.

Схема проводившихся водородных обработок представлена на рис. 1 (путь 1 → 2 → 3 → 4 → 8). Первоначально отожженные палладиевые образцы помещают в установку ВВУ-3, вакуумируют и нагревают до температуры 350 °С (точка 2) со скоростью 5–7 °С/мин. Затем осуществляют выдержку образцов для медленного напуска водорода в установку при постоянной температуре до давления 2,3 МПа (точка 3), которое превышает давление в критической точке системы Pd – H, при этом скорость подачи водорода в камеру составляет 0,1–0,2 МПа/мин. Далее производят дополнительную выдержку образцов в атмосфере водорода при давлении 2,3 МПа до стабилизации их электросопротивления, после чего уже при этом постоянном давлении $P_{H_2} = 2,3$ МПа осуществляют охлаждение образцов со скоростью 2–3 °С/мин, что обеспечивает движение фигуративной точки системы по изобаре II (см. рис. 1). При этом образцы дополнительно поглощают водород и переходят в гидридную область.

Итак, главная особенность методики получения ненаклепанных («отожженных») гидридов палладия состоит в том, что отожженный палладий насыщается водородом «в обход» купола двухфазной ($\alpha + \beta$)-области. В результате удается избежать прямого превращения $\alpha \rightarrow \beta$ и, соответственно, ВФН палладия.

Другой важной особенностью методики является то, что насыщение палладия водородом «в обход» купола двухфазной области осуществляется в столь мягких условиях (медленное изменение температуры и давления водорода), что неизбежно возникающие ВК-напряжения не превосходят предела упругости отожженного палладия, а следовательно, не вызывают изменений его отожженного состояния.

Сохранность отожженного состояния металла и получение заданного «отожженного» гидрида палладия первоначально оценивали положительно, если полированный шлиф контрольного образца после обработки сохранял свое полированное состояние.

Результаты и их обсуждение

Условия исходных обработок образцов палладия и результаты их механических испытаний обобщены в табл. 1. В нагартованном состоянии поставки палладий обладает весьма высокими прочностными свойствами и исключительно низкой пластичностью (см. табл. 1, № 1). После отжига в вакууме при 750 °С он имеет рекристаллизованную структуру с размером зерна ~50 мкм и приобретает свойства, характерные для отожженного металла (см. табл. 1, № 2), т. е. низкие прочностные показатели и исключительно высокую пластичность ($\delta = 33$ %).

Дополнительная водородная обработка отожженного палладия при 310 и 350 °С (см. табл. 1, № 3 и 4) при медленном насыщении его водородом и последующей медленной дегазации в целом обеспечивает сохранение механических свойств, характерных для исходного отожженного состояния палладия. Тем не менее последующая водородная обработка отожженного палладия, описанная ниже, была дополнительно смягчена в отношении скоростей изменения температуры и давления водорода.

Таблица 1

Механические свойства палладия после различных исходных обработок

Table 1

Mechanical properties of palladium after various initial treatments

| № п/п | Обработка | Предел прочности (σ_b), Н/мм ² | Условный предел текучести ($\sigma_{0,2}$), Н/мм ² | Относительное удлинение (δ), % |
|-------|--|--|---|---|
| 1 | Нагартованное состояние поставки (деформация 95 %) | 297 | 224 | 1,1 |
| 2 | Отжиг в вакууме при 750 °С в течение 0,5 ч | 188 | 38 | 33 |
| 3 | Отжиг при 750 °С, насыщение водородом и дегазация при 310 °С | 182 | 40 | 30 |
| 4 | Отжиг при 750 °С, насыщение водородом и дегазация при 350 °С | 216 | 41 | 27 |

Установлено, что «отожженный» гидрид палладия, полученный по нашей методике (см. рис. 1, путь 1 → 2 → 3 → 4 → 8), имеет следующие механические свойства при комнатной температуре: $\sigma_b = 216$ Н/мм²; $\sigma_{0,2} = 41$ Н/мм²; $\delta = 27$ %.

Напомним, что механические свойства отожженного палладия, использованного в настоящей работе, были следующими: $\sigma_b = 188 \text{ Н/мм}^2$; $\sigma_{0,2} = 38 \text{ Н/мм}^2$; $\delta = 33 \%$.

Сопоставление приведенной выше информации наглядно свидетельствует, что полученные по разработанной методике ненаклепанные гидриды палладия являются *высокопластичными металлическими материалами*. При этом их прочностные свойства невысоки и вполне сопоставимы со свойствами исходного металла (в данном случае – отожженного палладия). Этот экспериментальный факт имеет общенаучное значение, поскольку, как уже отмечалось при постановке задачи, в физике твердого тела и особенно в химии широко распространено мнение, что гидриды – это всегда высокопрочные и хрупкие материалы.

Рассмотрим далее экспериментальные результаты по изучению вопроса: «Имеет ли место явление ВФН при обратном гидридном превращении, иными словами, происходит ли упрочнение палладия при его обработке по схеме $1 \rightarrow 2 \rightarrow 3 \rightarrow 4 \rightarrow 5 \rightarrow 6 \rightarrow 7 \rightarrow 1$ (см. рис. 1)?»

Необходимо подчеркнуть, что при снижении давления водорода на участке $4 \rightarrow 5$ (см. рис. 1) сначала мы получаем гидрид с критически низким содержанием водорода при данной температуре ($\beta\text{-PdH}_{x_{кр}}$). Затем водород откачивается из установки ВВУ-3 полностью, и переход системы $5 \rightarrow 6$ сопровождается естественным обезгаживанием палладия и развитием обратного фазового превращения $\beta \rightarrow \alpha$. На пути $5 \rightarrow 6 \rightarrow 7$ мы получаем полностью обезгаженный палладий при температуре, соответствующей точке 7 на рис. 1. При этом окончательная дегазация образцов контролируется путем измерения электросопротивления образца-свидетеля. Далее на участке $7 \rightarrow 1$ образцы палладия охлаждаются до комнатной температуры, извлекаются из установки ВВУ-3 и подвергаются механическим испытаниям.

По разработанной методике была выполнена серия из 15 экспериментов, в которых обратные изотермические гидридные фазовые превращения $\beta \rightarrow \alpha$ осуществлялись при $T = \text{const}$ в интервале температур от 170 до 285 °С. Результаты этих экспериментов обобщены в табл. 2, где для сравнения также представлены механические свойства отожженного и нагартованного (сильно деформированного) палладия.

Таблица 2

Механические свойства водородофазонаклепанного палладия, претерпевшего водородную обработку с развитием только обратного гидридного превращения $\beta \rightarrow \alpha$

Table 2

Mechanical properties of hydrogen-phase-nakleped palladium subjected to hydrogen treatment with the development of only the reverse $\beta \rightarrow \alpha$ hydride transformation

| № п/п | Температура изотермического превращения $\beta \rightarrow \alpha$ (T), °С | Предел прочности (σ_b), Н/мм ² | Условный предел текучести ($\sigma_{0,2}$), Н/мм ² | Относительное удлинение (δ), % |
|-------|--|--|---|---|
| 1 | 170 | 285 | 188 | 1,0 |
| 2 | 180 | 268 | 218 | 1,7 |
| 3 | 190 | 235 | 184 | 1,3 |
| 4 | 200 | 251 | 201 | 1,5 |
| 5 | 210 | 223 | 192 | 2,2 |
| 6 | 220 | 222 | 178 | 2,0 |
| 7 | 230 | 220 | 184 | 2,0 |
| 8 | 240 | 227 | 192 | 2,7 |
| 9 | 250 | 201 | 182 | 1,2 |
| 10 | 260 | 241 | 178 | 13,0 |
| 11 | 265 | 204 | 142 | 10,0 |
| 12 | 270 | 180 | 152 | 15,0 |
| 13 | 275 | 186 | 132 | 12,0 |
| 14 | 280 | 201 | 119 | 17,0 |
| 15 | 285 | 252 | 157 | 26,0 |
| 16 | <i>Отожженный Pd</i> | <i>188</i> | <i>38</i> | <i>33,0</i> |
| 17 | <i>Нагартованный Pd (деформация 95 %)</i> | <i>297</i> | <i>224</i> | <i>1,1</i> |

Как видно из приведенных в табл. 2 экспериментальных данных, обратное гидридное фазовое превращение $\beta \rightarrow \alpha$ вызывает упрочнение палладия ВФН, интенсивность которого сильно зависит от температуры развития этого фазового превращения. Так, при температуре изотермического превращения $\beta \rightarrow \alpha$ от 170 до 200 °С (см. табл. 2, № 1–4) палладий весьма значительно упрочняется: его прочностные свойства возрастают до значений $\sigma_b = 285 \text{ Н/мм}^2$ и $\sigma_b = 251 \text{ Н/мм}^2$, $\sigma_{0,2} = 188 \text{ Н/мм}^2$ и $\sigma_{0,2} = 201 \text{ Н/мм}^2$, а относительное удлинение δ уменьшается до 1,0 и 1,5 % соответственно.

Таким образом, упрочнение палладия в результате ВФН при указанных условиях обработки оказывается вполне сопоставимым с упрочнением палладия при сильной внешней пластической деформации (см. табл. 2, № 17).

По мере повышения температуры развития изотермических гидридных превращений $\beta \rightarrow \alpha$ обусловленный ими ВФН палладия постепенно уменьшается.

Этот экспериментальный факт должен учитываться на практике при ВФН-обработке палладия и его сплавов, а также других металлов и сплавов, имеющих сходные с палладием диаграммы состояния (например, ниобия и его сплавов).

Кроме того, очевидно, что полученные экспериментальные результаты, несомненно, имеют интересные научные аспекты. Учитывая задачи настоящей работы, поставим вопрос следующим образом: «Каков главный экспериментально значимый фактор, зависящий от температуры и столь сильно влияющий на степень упрочнения палладия при ВФН, обусловленном обратными гидридными превращениями $\beta \rightarrow \alpha$?» По нашему мнению, этим фактором, как указывал еще А. А. Бочвар [3], является разность удельных объемов превращающихся фаз (в рассматриваемом случае – β - и α -фазы системы Pd – H).

Информация о диаграмме состояния системы Pd – H [18, с. 91–189] дает возможность рассчитать эту относительную разность удельных объемов превращающихся фаз. Результаты расчетов представлены на рис. 2. На этом же рисунке приведены температурные зависимости условного предела текучести и относительного удлинения палладия, претерпевшего ВФН при развитии изотермических гидридных превращений $\beta \rightarrow \alpha$, согласно данным табл. 2.

На рис. 2 весьма наглядно видна корреляция температурной зависимости относительной разности удельных объемов превращающихся фаз и температурных зависимостей механических свойств палладия, упрочненного при этих превращениях.

Как следует из рис. 2, упрочнение происходит до определенной температуры (250 °С) при разности удельных объемов фаз 4,47 %. Из рис. 2 видно, что при росте разности удельных объемов выше 4,47 % пластичность резко падает, а прочность растет. Как показали видеонаблюдения приповерхностных слоев [19], в этом интервале температур обратное гидридное превращение развивается по классическому механизму зарождения и роста зародышей.

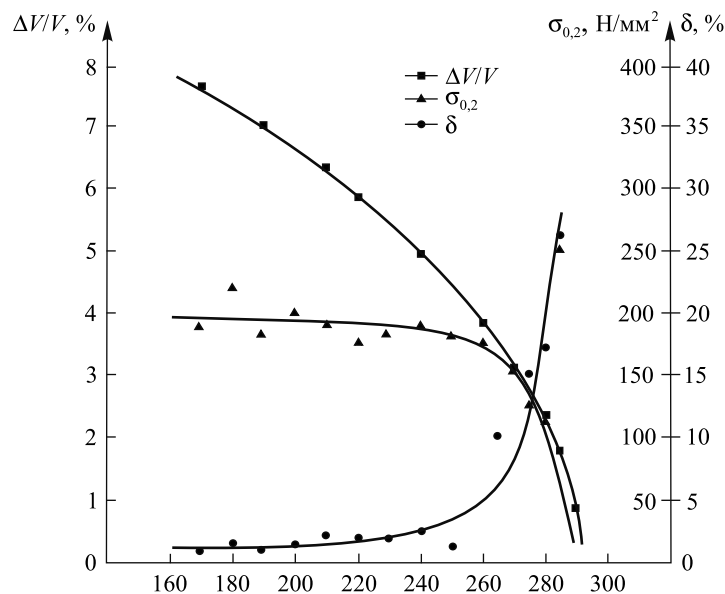


Рис. 2. Зависимости механических свойств от температуры обратного превращения

Fig. 2. Dependences of mechanical properties on the temperature of the reverse hydride transformation

Если рассмотреть температурный интервал от 250 до 290 °С в сравнении с интервалом температур ниже 250 °С, то выше температуры 250 °С происходит резкое снижение прочностных характеристик при значительном увеличении пластичности [20]: предел текучести $\sigma_{0,2}$ уменьшается от 182 до 119 Н/мм², а относительное удлинение δ возрастает от 1,2 до 26,0 %, что соответствует изменению разности удельных объемов фаз от 4,47 до 0 %. Как показали результаты видеонаблюдений приповерхностных слоев [19], обратное гидридное превращение в этой области температур (от 250 до 290 °С) развивается без видимых в оптический микроскоп зародышей α -фазы. Подробное изучение механизма превращения требует проведения исследований тонкой структуры при этих условиях.

В заключение подчеркнем, что в настоящей работе впервые экспериментально установлена важная особенность явления ВФН, состоящая в следующем: обратные фазовые превращения гидрида палладия (β -фаза) в твердый раствор водорода в палладии (α -фаза) вносят существенный вклад в упрочнение палладия при осуществлении водородной обработки, несмотря на то что удельный объем новой фазы, образующейся в результате этого превращения, существенно меньше удельного объема матрицы.

Здесь уместно вновь напомнить, что при обработке аустенитных сталей на фазовый наклеп путем осуществления превращений $\gamma \rightarrow \alpha \rightarrow \gamma$ обратное мартенситное превращение $\alpha \rightarrow \gamma$ не приводит к существенному дополнительному упрочнению стали. В настоящей работе на примере ВФН палладия показано, что роль обратных превращений в формировании свойств металлических материалов при реализации фазового наклепа (как общего физического явления) не столь однозначна и подлежит дополнительному исследованию и осмыслению.

Заключение

1. В работе экспериментально изучено изменение механических свойств палладия в результате однократных изотермических гидридных превращений $\beta \rightarrow \alpha$, инициированных в исходно *ненаклепанном* гидриде палладия. Для этого использована методика получения *ненаклепанного* («отожженного») гидрида палладия, которая состоит в следующем: во-первых, отоженный палладий насыщается водородом «в обход» купола двухфазной области и не претерпевает ВФН при гидридном превращении $\alpha \rightarrow \beta$; во-вторых, скорости изменения температуры и насыщения палладия водородом выбираются настолько малыми, что удается избежать развития актов внутренней пластической деформации в формирующихся сплавах палладий – водород, обусловленных возникновением ВК-напряжений.

2. «Отожженные» гидриды палладия являются низкопрочными высокопластичными металлическими материалами, их механические свойства ($\sigma_b = 216$ Н/мм²; $\sigma_{0,2} = 41$ Н/мм²; $\delta = 27$ %) сопоставимы с механическими свойствами отоженного палладия ($\sigma_b = 180$ Н/мм²; $\sigma_{0,2} = 40$ Н/мм²; $\delta = 30$ %) [17].

3. Впервые изучен ВФН палладия при водородной обработке, включающей однократное изотермическое обратное фазовое превращение $\beta \rightarrow \alpha$ *ненаклепанного* гидрида палладия в полностью обезводороженный палладий. Установлено, что превращение $\beta \rightarrow \alpha$ вызывает развитие ВФН и обуславливает весьма сильное упрочнение палладия при низких температурах превращения $\beta \rightarrow \alpha$ (170–250 °С).

4. При температурах гидридного превращения $\beta \rightarrow \alpha$ выше 250 °С упрочнение палладия при ВФН соответствующим образом уменьшается.

5. Зарегистрированные экспериментальные факты должны учитываться на практике при ВФН-обработке палладия и его сплавов, а также других металлов и сплавов, имеющих сходные с палладием диаграммы состояния (например, ниобия и его сплавов).

Библиографические ссылки

1. Неклюдов ИМ, Толстоуцкая ГД. Гелий и водород в конструкционных материалах. *Вопросы атомной науки и техники. Серия: Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение*. 2003;3:3–14.
2. Дли МИ, Балябина АА, Дроздова НВ. Водородная энергетика и перспективы ее развития. *Альтернативная энергетика и экология (ISJAEE)*. 2015;22:37–41. DOI: 10.15518/isjaee.2015.22.004.
3. Бочвар АА. *Основы термической обработки сплавов*. Москва: ОГИЗ; 1931. 214 с. Совместно с Государственным научно-техническим издательством.
4. Садовский ВД. Структурный механизм фазовой перекристаллизации при нагреве стали. В: Академия наук СССР, Уральский филиал. *Труды Института физики металлов. Выпуск 20*. Москва: Издательство Академии наук СССР; 1958. с. 303–310.
5. Горбач ВГ, Садовский ВД. Влияние предварительной термической обработки стали на кинетику превращения переохлажденного аустенита. В: Академия наук СССР, Уральский филиал. *Труды Института физики металлов. Выпуск 20*. Москва: Издательство Академии наук СССР; 1958. с. 311–327.
6. Зайцев ВИ, Горбач ВГ. Изменение структуры и прочностных свойств при нагреве сплава, деформированного в мартенситном состоянии. *Физика металлов и металловедение*. 1964;17(5):714–718.
7. Зайцев ВИ, Горбач ВГ. Влияние исходной структуры мартенсита на упрочнение аустенита при фазовом наклепе. *Физика металлов и металловедение*. 1965;20(4):608–613.

8. Малышев КА, Сагарадзе ВВ, Сорокин ИП, Земцова НД, Теплов ВА, Уваров АИ. *Фазовый наклеп аустенитных сплавов на железоникелевой основе*. Садовский ВД, редактор. Москва: Наука; 1982. 260 с.
9. Сагарадзе ВВ, Уваров АИ. *Упрочнение аустенитных сталей*. Садовский ВД, редактор. Москва: Наука; 1989. 269 с.
10. Goltsov VA. The phenomenon of controllable hydrogen phase naklep and the prospects for its use in metal science and engineering. *Materials Science and Engineering*. 1981;49(2):109–125. DOI: 10.1016/0025-5416(81)90146-4.
11. Гольцов ВА. Об особенностях водородофазового наклепа металлов как управляемого физического явления. *Физико-химическая механика материалов*. 1983;19(3):18–23.
12. Гольцов ВА, Кириллов ВА, Железный ВС. Структурные изменения палладия при водородофазовом наклепе. *Доклады Академии наук СССР*. 1981;259(2):355–359.
13. Гольцов ВА, Лобанов БА. Изменение субструктуры палладия при водородофазовом наклепе и последующем отжиге. *Доклады Академии наук СССР*. 1985;283(3):598–601.
14. Жиров ГИ, Гольцова МВ. Экспериментальное наблюдение и анализ солитоноподобного движущегося выпучивания на поверхности сплава палладий – водород. В: *Водородная экономика и водородная обработка материалов. Труды Пятой Международной конференции; 21–25 мая 2007 г.; Донецк, Украина*. Донецк: ДонНТУ; 2007. с. 475–490. Совместно с ДонИФЦ ИАУ.
15. Жиров ГИ, Гольцова МВ. Экспериментальное наблюдение солитоноподобного движущегося выпучивания на поверхности сплава палладий – водород. *Физика металлов и металловедение*. 2007;104(6):634–640.
16. Гольцова МВ, Артеменко ЮА, Жиров ГИ. Гидридные превращения: природа, кинетика, морфология. *Альтернативная энергетика и экология (ISJAE)*. 2014;1:70–84.
17. Гольцов ВА. Водородная обработка материалов – новая область физического материаловедения. В: Мерсон ДЛ, редактор. *Перспективные материалы. Том 6*. Тольятти: Издательство ТГУ; 2017. с. 5–118.
18. Алефельд Г, Фёлькель И, редакторы. *Водород в металлах. Том 2. Прикладные аспекты*. Каган ЮМ, переводчик. Москва: Мир; 1981. 431 с. (Проблемы прикладной физики).
19. Goltsova MV, Artemenko YuA, Zhiron GI, Zaitsev VI. Video-investigation of reverse hydride transformations in the Pd – H system. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2002;27(7/8):757–763. DOI: 10.1016/S0360-3199(01)00104-5.
20. Жиров ГИ, Гляков ДА, Гольцов ВА. Механические свойства палладия после воздействия водорода. В: *Благородные и редкие металлы. Труды Четвертой Международной конференции; 22–26 сентября 2003 г.; Донецк, Украина*. Донецк: [б. и.]; 2003. с. 540–542.

References

1. Nekluydov IM, Tolstolutskaia GD. Helium and hydrogen in structural materials. *Voprosy atomnoi nauki i tekhniki. Seriya: Fizika radiatsionnykh povrezhdenii i radiatsionnoe materialovedenie*. 2003;3:3–14. Russian.
2. Dli MI, Baliabina AA, Drozdova NV. Hydrogen energy and development prospects. *Alternative Energy and Ecology (ISJAE)*. 2015;22:37–41. Russian. DOI: 10.15518/isjaee.2015.22.004.
3. Bocharov AA. *Osnovy termicheskoi obrabotki splavov* [Fundamentals of heat treatment of alloys]. Moscow: OGIZ; 1931. 214 p. Co-published by the Gosudarstvennoe nauchno-tekhnicheskoe izdatel'stvo. Russian.
4. Sadovskii VD. [Structural mechanism of phase recrystallisation during heating of steel]. In: Academy of Sciences of the USSR, Ural branch. *Trudy Instituta fiziki metallov. Vypusk 20* [Proceedings of the Institute of Physics of Metals. Issue 20]. Moscow: Publishing House of the Academy of Sciences of the USSR; 1958. p. 303–310. Russian.
5. Gorbach VG, Sadovskii VD. [Effect of preliminary heat treatment of steel on the kinetics of transformation of supercooled austenite]. In: Academy of Sciences of the USSR, Ural branch. *Trudy Instituta fiziki metallov. Vypusk 20* [Proceedings of the Institute of Physics of Metals. Issue 20]. Moscow: Publishing House of the Academy of Sciences of the USSR; 1958. p. 311–327. Russian.
6. Zaitsev VI, Gorbach VG. [Change in structure and strength properties during heating of an alloy deformed in the martensitic state]. *Fizika metallov i metallovedenie*. 1964;17(5):714–718. Russian.
7. Zaitsev VI, Gorbach VG. [Influence of the initial structure of martensite on the hardening of austenite during phase hardening]. *Fizika metallov i metallovedenie*. 1965;20(4):608–613. Russian.
8. Malyshev KA, Sagaradze VV, Sorokin IP, Zemtsova ND, Teplov VA, Uvarov AI. *Fazovyi naklep austenitnykh splavov na zhelezonikelevoi osnove* [Phase hardening of austenitic alloys on an iron-nickel basis]. Sadovskii VD, editor. Moscow: Nauka; 1982. 260 p. Russian.
9. Sagaradze VV, Uvarov AI. *Uprochnenie austenitnykh staley* [Hardening of austenitic steels]. Sadovskii VD, editor. Moscow: Nauka; 1989. 269 p. Russian.
10. Goltsov VA. The phenomenon of controllable hydrogen phase naklep and the prospects for its use in metal science and engineering. *Materials Science and Engineering*. 1981;49(2):109–125. DOI: 10.1016/0025-5416(81)90146-4.
11. Goltsov VA. [On the features of hydrogen-phase metal naklep as a controlled physical phenomenon]. *Fiziko-khimicheskaya mekhanika materialov*. 1983;19(3):18–23. Russian.
12. Goltsov VA, Kirillov VA, Zheleznyi VS. [Structural changes of palladium during hydrogen-phase naklep]. *Doklady Akademii nauk SSSR*. 1981;259(2):355–359. Russian.
13. Goltsov VA, Lobanov BA. [Change of palladium substructure during hydrogen-phase naklep and subsequent annealing]. *Doklady Akademii nauk SSSR*. 1985;283(3):598–601. Russian.
14. Zhiron GI, Goltsova MV. [Experimental observation and analysis of soliton-like moving buckling on the surface of a palladium – hydrogen alloy]. In: *Vodorodnaya ekonomika i vodorodnaya obrabotka materialov. Tруды Pyatoi Mezhdunarodnoi konferentsii; 21–25 maya 2007 g.; Donetsk, Ukraina* [Hydrogen economy and hydrogen processing of materials. Proceedings of the Fifth International conference; 2007 May 21–25; Donetsk, Ukraine]. Donetsk: Donetsk National Technical University; 2007. p. 475–490. Co-published by the Donetsk Engineering and Physics Center of the Engineering Academy of Ukraine. Russian.
15. Zhiron GI, Goltsova MV. [Experimental observation of soliton-like moving buckling on the surface of a palladium – hydrogen alloy]. *Fizika metallov i metallovedenie*. 2007;104(6):634–640. Russian.
16. Goltsova MV, Artemenko YuA, Zhiron GI. Hydride transformations: nature, kinetics, morphology. *Alternative Energy and Ecology (ISJAE)*. 2014;1:70–84. Russian.

17. Goltsov VA. [Hydrogen processing of materials is a new field of physical materials science]. In: Merson DL, editor. *Perspektivnye materialy. Tom 6* [Promising materials. Volume 6]. Tolyatti: Publishing House of the Tolyatti State University; 2017. p. 5–118. Russian.

18. Alefeld G, Völkl J, editors. *Hydrogen in metals II. Application-oriented properties*. Berlin: Springer-Verlag; 1978. XXII, 387 p. (Topics in applied physics; volume 29).

Russian edition: Alefeld G, Völkl J, editors. *Vodorod v metallakh. Tom 2. Prikladnye aspekty*. Kagan YuM, translator. Moscow: Mir; 1981. 431 p. (Problemy prikladnoi fiziki).

19. Goltsova MV, Artemenko YuA, Zhirov GI, Zaitsev VI. Video-investigation of reverse hydride transformations in the Pd – H system. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2002;27(7/8):757–763. DOI: 10.1016/S0360-3199(01)00104-5.

20. Zhirov GI, Glyakov DA, Goltsov VA. [Mechanical properties of palladium after exposure to hydrogen]. In: *Blagorodnye i redkie metally. Trudy Chetvertoi Mezhdunarodnoi konferentsii; 22–26 sentyabrya 2003 g.; Donetsk, Ukraina* [Precious and rare metals. Proceedings of the Fourth International conference; 2003 September 22–26; Donetsk, Ukraine]. Donetsk: [s. n.]; 2003. p. 540–542. Russian.

Получена 07.12.2021 / исправлена 28.12.2021 / принята 28.12.2021.

Received 07.12.2021 / revised 28.12.2021 / accepted 28.12.2021.