УДК 669.234.017.3

STRUCTURAL MATERIALS

Статья поступила в редакцию 31.08.15. Ред. рег. № 2325

doi: 10.15518/isjaee.2015.17-18.011

The article has entered in publishing office 31.08.15. Ed. reg. No. 2325

# ОСОБЕННОСТИ РАЗВИТИЯ ПРЯМЫХ α→β ГИДРИДНЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ В РАЙОНЕ КУПОЛА ДВУХФАЗНОЙ ОБЛАСТИ СИСТЕМЫ Рd-H

# Г.И. Жиров, М.В. Гольцова

Белорусский национальный технический университет Республика Беларусь, 220013, Минск, пр. Независимости, д. 65 E-mail: m\_goltsova@mail.ru

Заключение совета рецензентов: 03.09.15 Заключение совета экспертов: 06.09.15 Принято к публикации: 09.09.15

Изучены особенности прямых гидридных α→β превращений в районе купола двухфазной области в термодинамически открытой системе палладий-водород.

Показано, что прямые гидридные фазовые превращения в области купола развиваются по классическому механизму зарождения и роста зародышей. При этом при пониженных температурах морфология продуктов превращения имеет смешанный характер, т.е. массивный рост зародышей новой фазы сменяется выбрасыванием иглообразных отростков и дальнейшим их переформированием. При температурах, близких к критической точке, превращение происходит механизмом, который не приводит к изменениям на полированной поверхности образца.

Ключевые слова: фазовые превращения, система Pd-H, гидриды, критическая точка.

# PECULIARITIES OF DIRECT $\alpha \rightarrow \beta$ HYDRIDE TRANSFORMATIONS EVOLITION NEAR CUPOLA OF TWO-PHASE REGION OF Pd-H SYSTEM

### G. I. Zhirov, M.V. Goltsova

Belarusian National Technical University 65 Nezavisimosty Ave, Minsk, 220013, Republic of Belarus; e-mail: m goltsova@mail.ru

Referred: 03.09.15 Expertise: 06.09.15 Accepted: 09.09.15

Peculiarities of direct hydride  $\alpha \rightarrow \beta$  transformations evolution near cupola of two-phase region of Pd-H system are experimentally studied.

It is shown that they are developed by the classical mechanism of generation and growth. Thus, at low temperatures, the morphology of the transformation products is mixed, i.e. the massive growth of new phase nuclei is replaced by removing the needlelike outgrowths and their further rearrangement. At temperatures which are close to the critical point the transformation develops in the way of a mechanism that does not lead to changes in the polished sample surface.

Keywords: phase transformations, Pd-H system, hydrides, critical point.

Сведения об авторе: канд. физ.-мат. наук, ст. преподаватель кафедры технической физики Белорусского национального технического университета.

Образование: Донецкий национальный технический университет (1998).

Область научных интересов: взаимодействие водорода с металлами, структурно-фазовые превращения в палладии и его сплавах.

Публикации: более 30.

Information about author: Candidate of Science (Physics and Mathematics), Lecturer, Senior Lecturer at the Technical Physics Department of the Belarusian National Technical University. Education: Donetsk National Technical University (1998).

**Research area:** hydrogen-metal interaction, structural and phase transformations in palladium and its alloys.

Publications: more than 30.



International Publishing House for scientific periodicals "Space"

Жиров Grigoriy I. Zhirov



Международный научный журнал «Альтернативная энергетика и экология» © Научно-технический центр «TATA», 2015



Мария Викторовна Гольиова Maria V. Goltsova

Сведения об авторе: канд. техн. наук, ст. преподаватель Белорусского национального технического университета, лауреат Премии НАН Украины для молодых ученых (2001).

Образование: Донецкий национальный технический университет (1995).

Область научных интересов: взаимодействие водорода с металлами и структурно-фазовые превращения в системах палладий (сплавы палладия) – водород.

Публикации: более 80.

Information about author: PhD (Candidate of Science, Metal Science and Engineering), Senior Lecturer of Belarusian National Technical University, winner of Ukrainian National Academy of Science Award for young scientists (2001).

Education: Donetsk National Technical University (1995).

Research area: metal-hydrogen interactions and structural and phase transformations in palladium (its alloys) - hydrogen systems.

Publications: more than 80.

#### Ввеление

В физике твердого тела и физике металлов общеизвестным является то, что в результате внешнего воздействия в полиморфных материалах реализуются фазовые превращения: мартенситные, бейнитные, диффузионные, превращения смешанного типа и т.д. [1-4].

В термодинамически открытых системах фазовые переходы могут быть вызваны как изменением температуры, так и изменением давления. Одними из видов фазовых превращений, индуцированных водородом в системах Ме-Н, являются гидридные превращения, которые имеют особую диффузионнокооперативную природу [5-7]. Сущность этой природы заключается в том, что в неравновесных условиях в системах Ме-Н имеют место взаимообусловленные и взаимозависимые синергетические перестройки водородной подсистемы и металлической матрицы. При этом атомные перестройки водородной и металлической подсистем осуществляются принципиально различными механизмами. Водородная подсистема перестраивается диффузионным путем, а кристаллическая решетка - кооперативным, мартенситоподобным механизмом.

Важной отличительной чертой гидридных (диффузионно-кооперативных) фазовых превращений, в соответствии с [5, 7], является то, что внутренние водородные напряжения, их возникновение, перераспрелеление и релаксания играют огромную роль в развитии гидридных превращений. В настоящее время известны два типа водородных напряжений [8].

Во-первых, это напряжения, обусловленные разностью удельных объемов превращающихся фаз и бездиффузионным механизмом перестройки их кристаллических решеток. Эти напряжения называются «водородофазовыми напряжениями», или ВФнапряжениями [6]. Другой тип напряжений - это водородные концентрационные напряжения (ВКнапряжения), возникающие в металле при наличии

градиентов концентрации водорода. Фундаментальная особенность гидридных превращений заключается в том, что поля упругих напряжений и поля концентрации водорода взаимосвязаны и взаимно обусловлены. Они синергетически реагируют на все изменения внешних параметров и на ход развития гидридного превращения [7].

Эксперименты, описанные в данной работе, дают новую, полезную возможность для раскрытия некоторых конкретных особенностей гидридных фазовых превращений в системах Ме-Н в условиях их термодинамической открытости и обмена с внешней средой не только энергией, но и веществом (водородом).

#### Материал и образцы для исследования

Международный издательский дом научной периодики "Спейс"

В настоящей работе материалом для исследований служил палладий чистотой 99,98%, который содержал следующие микропримеси: Pt - 0,009%, Rh -0,002%, Fe - 0,002%, Ir, Au, Ni, In, Si - не более 0.0001%.

На Екатеринбургском заводе по обработке цветных металлов (ЕЗОЦМ) из указанного палладия была изготовлена проволока диаметром 0,5 мм. В нагартованном состоянии поставки (~95% деформации) палладий имел следующие механические характеристики:  $\sigma_{\rm B} = 297$  H/мм<sup>2</sup>;  $\sigma_{0,2} = 224$  H/мм<sup>2</sup>;  $\delta = 1,1\%$ .

Из указанной палладиевой проволоки изготавливались образцы для исследований применительно для параметров водородовакуумной установки ВВУ-2 [9] следующим образом.

Проволочные образцы палладия длиной 23 мм и диаметром 0,5 мм предварительно изгибали Побразно. Затем их отжигали в вакууме ~1 Па при 1000 °С в течение 1 часа и охлаждали вместе с печью до комнатной температуры. Величина зерна палладия после отжига составляла 150 мкм.

На верхней части образцов готовили металлографические шлифы по специально разработанной методике, сводящей к минимуму наклеп в приповерх-

International Scientific Journal for Alternative Energy and Ecology © Scientific Technical Centre «TATA», 2015 ностных слоях образца. Для этого П-образный образец зажимали двумя пластиковыми пластинами в мини-струбцине. Затем поверхность образца шлифовали на фотобумаге с использованием мелкодисперсной алмазной пасты. В процессе шлифования верхняя часть образца стачивалась на глубину 0,1– 0,2 мм; в среднем площадь шлифа составляла ~0,45×2,6 мм. Окончательное полирование осуществляли на влажной бархатной ткани. После полировки шлиф очищали медицинским спиртом, извлекали из струбцины и монтировали в рабочую камеру установки BBУ-2.

Установка позволяет реализовать на одном образце две методики исследований: методику оптической микроскопии с видеозаписью протекающих изменений на поверхности шлифа в реальном времени и методику измерения электросопротивления.

Подробно схема водородовакуумной установки и методика исследований приведена в работе [10].

Видеозапись изменений поверхности образца обрабатывалась с помощью компьютера. Точность покадрового анализа составляла 0,04 секунды. Оцифрованная информация обрабатывалась с помощью программ: Pinnacle Studio, Adobe Premiere, Corel.

#### Результаты эксперимента

Во всех экспериментах, выполненных на установке BBУ-2, отожженный образец палладия первоначально нагревали в вакууме (~1 Па) до 350 °C (со скоростью 5-7 °C/мин) и выдерживали при этой температуре до стабилизации электросопротивления. Далее образцы медленно насыщали водородом (со скоростью 0,1-0,2 МПа/мин) для получения исходных отожженных сплавов PdH<sub>x</sub>. Параметры обработок обобщены в табл. 1. Далее для каждого нижеописанного способа подготовки отожженных образцов укажем подход, используемый для инициации в них фазово-структурных превращений.

#### Таблица 1 Экспериментальные параметры водородных обработок, обеспечивающих получение отожженных сплавов палладий-водород

Table 1

Experimental parameters of hydrogen treatments to produce annealed alloys palladium-hydrogen

№ п/п	Параметр	Значение
1	Скорость нагрева/охлаждения в вакууме, °С/мин	5-7/3-5
2	Скорость нагрева/охлаждения в водороде, °С/мин	2-4/2-3
3	Скорость напуска/эвакуации водорода, МПа/мин	0,1–0,2/ 0,05–0,1
4	Среднее время выдержки в вакууме, мин	~10
5	Среднее время выдержки в водороде, мин	не менее 10

Рассмотрим подробно проведение каждого отдельного эксперимента.

Всего было выполнено пять экспериментов, условия проведения которых обобщены в табл. 2. После выдержки образца в вакууме при температуре T = 350 °C и напуска в рабочую камеру водорода до давления  $P_{\rm H_{2KP}}$  МПа (см. табл. 2, колонка 3) производили выдержку до стабилизации электросопротивления. Далее осуществляли медленное охлаждение до  $T_{\rm кp}$  (колонка 2) при постоянном давлении водорода ( $P_{\rm H_{2KP}} = {\rm const}$ ). В результате система Pd–H приводилась к критическим условиям с максимально возможным содержанием водорода в  $\alpha$ -фазе ( $\alpha_{\rm max}$ -PdH<sub>x</sub>).

Таблица 2

Международный издательский дом научной периодики "Спейс

```
Условия инициации прямых гидридных фазовых превращений переохлаждением сплавов \alpha_{max}-PdH<sub>x</sub>
Table 2
```

Conditions of direct hydride phase transformations initiation by  $\alpha_{max}$ -PdH<sub>x</sub> alloys overcooling

№ п/п	Равновесная температура, $T_{\rm kp}$ , °C°	Равновесное давление водоро- да, <i>P</i> <sub>H<sub>2</sub>kp</sub> , Мпа	Состав сплава $\alpha_{max}$ -PdH <sub>x</sub>	Переохлаждение <i>ΔT</i> , °C	Температура превращения, <i>T</i> , °C	Пересыщение, $\Delta x^*$	Длительность превращения, с
1	2	3	4	5	6	7	8
1	273	1,5	PdH <sub>0,17</sub>	33	240	0,06	150
2	277	1,6	PdH <sub>0,18</sub>	9	266	0,02	210
3	281	1,7	PdH <sub>0,19</sub>	16	265	0,03	270
4	285	1,8	PdH <sub>0,2</sub>	15	270	0,03	450
5	288	1,9	PdH <sub>0,22</sub>	-	_		-

 $^*\Delta x$  – пересыщение сплава  $\alpha_{max}$ -PdH<sub>x</sub> по водороду, достигаемое после его переохлаждения от  $T_{xp}$  до температуры эксперимента.

22

Nº 17-18

(181-182)

2015

International Scientific Journal for Alternative Energy and Ecology © Scientific Technical Centre «TATA», 2015

76

**@**|5

Инициация прямого гидридного превращения достигалась переохлаждением сплава  $\alpha_{\max}$ -PdH<sub>x</sub> от температуры  $T_{\kappa p}$  со скоростью 2–3 °C/мин ( $P_{H_2\kappa p} =$  = const). Как только замечали первые признаки  $\alpha \rightarrow \beta$  превращения, охлаждение останавливали и развитие превращения изучали далее в изобарическо-изотермических условиях.

Далее опишем структурно-морфологические особенности  $\alpha \rightarrow \beta$  гидридных превращений в зависимости от условий эксперимента (табл. 2).

Эксперимент № 1. Условия проведения эксперимента приведены в табл. 2 (эксп. № 1). Результаты эксперимента обобщены на рис. 1.



Рис. 1. Морфология прямого  $\alpha \rightarrow \beta$  гидридного фазового превращения, инициированного переохлаждением сплава  $\alpha_{\text{max}}$ -PdH<sub>0,17</sub> при PH<sub>2</sub> = 15 МПа = const. Время от начала превращения на поверхности: a - 0 с; b - 1 с; c - 8 с; d - 17 с; e - 20 с; f - 24 с; g - 27 с; h - 31 с; i - 39 с; j - 41 с; k - 44 с; l - 150 с

**Fig.1.** Morphology of direct  $\alpha \rightarrow \beta$  hydride phase transformation initiated by overcooling of  $\alpha_{max}$ -PdH<sub>0.17</sub> alloy at *P*H<sub>2</sub> = 15 MPa = = const. Time from beginning transformation at surface: *a* – 0 s; *b* – 1 s; *c* – 8 s; *d* – 17 s; *e* – 20 s; *f* – 24 s; *g* – 27 s; *h* – 31 s; *i* – 39 s; *j* – 41 s; *k* – 44 s; *l* – 150 s

Как видно из рис. 1, *a*, в исходном равновесном состоянии ( $T_{\kappa p} = 273$  °C,  $P_{H_2 \kappa p} = 1,5$  МПа) сплав  $\alpha_{max}$ -РdH<sub>0,17</sub> сохранил отожженное состояние с плоской полированной поверхностью. При переохлаждении

образца до 240 °С в верхней части шлифа (рис. 1, *b*, стрелка A) было замечено появление  $\beta$ -фазы в виде массивно растущего выделения. Охлаждение было остановлено, и последующий ход превращения осуществляли в изотермических и изобарических условиях ( $T_{3 \text{ксп}} = 240$  °С,  $P_{\text{H}_{2} \text{жсп}} = 1,5$  МПа). Как видно из табл. 1, гидридное превращение стало развиваться при величине переохлаждения  $\Delta T = 33$  °С, которому соответствует пересыщение сплава по водороду  $\Delta x = 0,06$ . Из рис. 1, *b*, *c*, *d* хорошо видна динамика роста массивного гидридного выделения.

Как показал анализ видеозаписи, по прошествии 17 с характер роста β-фазы изменился. Рост массивного выделения затормозился (рис. 1, d). Интересно, что далее из массивного выделения произошел выброс игловидного β-отростка, который стал быстро расти справа налево (см. рис. 1, е, стрелка Б). Далее, достигнув своих максимальных размеров, игловидный отросток прекратил свой интенсивный «продольный» рост, а через ~1 с от момента своего образования он начал разрастаться и сливаться с материнским массивным гидридом (рис. 1, f). В последующем вновь произошло торможение роста массивного гидрида и ситуация повторилась, а именно, вновь произошел выброс игловидного выделения (рис. 1, g, стрелка В). Динамика его развития и постепенного превращения в массивный гидрид наглядно видна на рис. 1, h-l).

Как видно из рис. 1, *l*, по завершении прямого гидридного превращения исходно полированная плоская поверхность шлифа оказалась достаточно сильно и неравномерно деформированной. Общее время превращения на поверхности шлифа составило ~150 с.

В описанной выше морфологической картине развития  $\alpha \rightarrow \beta$  превращения особый интерес представляет зафиксированная смена структурного механизма роста гидридной фазы, когда массивно растущий гидрид замедляет свой рост и затем «выбрасывает» иглообразный гидридный отросток. Этот экспериментальный результат, полученный нами при повышенной температуре, хорошо согласуется с данными работы [9], в которой авторы наблюдали подобную смену структурного механизма  $\alpha \rightarrow \beta$  гидридного превращения при более низкой температуре ( $\alpha \rightarrow \beta$  превращение при 170 °C).

Описанная смена структурного механизма гидридного α→β превращения представляет несомненный интерес в рамках задачи физики металлов о фазовых превращениях и, в общем, для проблемы взаимодействия водорода с материалами. Особый интерес представляет получение количественных характеристик, а именно, скоростей роста, длительности временных интервалов роста и остановок роста массивных и игловидных гидридных фаз и т.д. Соответственно, эти задачи были поставлены и решены в эксперименте № 2.

International Scientific Journal for Alternative Energy and Ecology © Scientific Technical Centre «TATA», 2015 Международный издательский дом научной периодики "Спейс"

Эксперимент № 2 (табл. 1). Гидридное превращение стало развиваться при переохлаждении сплава  $\alpha_{\max}$ -PdH<sub>0,18</sub> на 9 °С ниже критической точки ( $T_{\text{кр}} = 277$  °С,  $P_{\text{H}_2\text{кр}} = 1,6$  МПа). Подробный анализ этого превращения проведен в работе [11]. Морфологически особенности этого превращения аналогичны представленным в эксперименте № 1, поэтому подробно мы их не рассматриваем.

Эксперименты № 3–5. В ниже описанных экспериментах выяснилось, что с приближением температуры превращения к вершине купола ( $\alpha+\beta$ )-области ( $T_{\kappa p} = 292$  °C) морфологические особенности  $\alpha \rightarrow \beta$  превращения претерпевают существенные изменения. Далее рассмотрим и проанализируем морфологические особенности прямых  $\alpha \rightarrow \beta$  гидридных превращений в этих условиях.

100 мкм a d С e f h q

International Publishing House for scientific periodicals "Space"

International Scientific Journal for Alternative Energy and Ecology © Scientific Technical Centre «TATA», 2015

Как показал анализ видеозаписи экспериментов № 3 и 4 (табл. 2), при давлении  $P_{\rm H_2} = 1,7$  МПа = const,  $T_{\rm кp} = 281$  °C и  $P_{\rm H_2} = 1,8$  МПа = const,  $T_{\rm kp} = 285$  °C гидридные превращения реализуются только путем роста массивных выделений β-фазы. При этом выброс игольчатых гидридов, который имел место при более низких температурах и давлениях, теперь не наблюдается. Сказанное проиллюстрировано далее результатами эксперимента № 4 (табл. 2).

Эксперимент № 4. Превращение было инициировано переохлаждением исходного сплава  $\alpha_{\text{max}}$ -PdH<sub>0,2</sub> ( $T_{\text{кр}} = 285 \text{ °C}, P_{\text{H}_2\text{кр}} = 0,18 \text{ МПа}$ ) и развивалось при 270 °C в изотермическо-изобарических условиях.

Как видно на рис. 2, *b*, по сравнению с рис. 2, *a*, фазовое превращение начинается ростом  $\beta$ -фазы от края шлифа массивным фронтом. На рис. 2, *b*, *c*, *d* хорошо видна динамика роста  $\beta$ -фазы. Массивному росту  $\beta$ -гидрида сопутствует при этом выделение границ зерен палладия (рис. 2, *d*, стрелки А). Динамика оккупирования поверхности шлифа  $\beta$ -фазой хорошо представлена на рис. 2, *d*–g.

Так, стрелками В (рис. 2, *e*) и С (рис. 2, *f*) отмечено смещение границы раздела двух фаз. Видно (рис. 2, *c*-*f*), что выделившиеся в процессе превращения границы зерен сохраняются в этом состоянии и по завершении превращения на поверхности шлифа (рис. 2, *g*). Поверхность шлифа оказывается при этом необратимо деформированной и сохраняется таковой по завершении эксперимента ( $T_{комн}$ , воздух). Общее время превращения на поверхности в эксперименте № 4 составило 450 с.

В эксперименте № 5 был получен сплав  $\alpha_{max}$ -PdH<sub>0,22</sub> (см. табл. 2). При температуре  $T_{\kappa p} = 288$  °C ( $P_{H_{2\kappa p}} = 1,9$  МПа), что на 4 °C ниже критической температуры системы Pd–H. При медленном переохлаждении этого сплава на поверхности шлифа не было зафиксировано никаких изменений. Это согласуется с данными работы [12], в которой изучались обратные гидридные превращения, в том числе и в районе купола системы Pd-H.

Рис. 2. Морфология прямого  $\alpha \rightarrow \beta$  гидридного фазового превращения, инициированного переохлаждением сплава  $\alpha_{max}$ -PdH<sub>0,2</sub> при *P*H<sub>2</sub> = 18 МПа = const.

Время от начала превращения на поверхности: a – 0 с; б – 80 с; e – 140 с; e – 230 с; ∂ – 310 с; e – 390 с; ж – 480 с; з – вакуум, 7<sub>комн</sub>

**Fig. 2.** Morphology of direct  $\alpha \rightarrow \beta$  hydride phase transformation initiated by overcooling of  $\alpha_{max}$ -PdH<sub>0.2</sub> alloy at *P*H<sub>2</sub> = 18 MPa = = const. Time from beginning transformation at surface: a - 0 s; b - 80 s; c - 140 s; d - 230 s; e - 310 s; f - 390 s; g - 480 s; h -vacuum,  $T_{room}$ 

№ 17-18 Междун (181-182) «Альтернативн

2015

Международный научный журнал «Альтернативная энергетика и экология» © Научно-технический центр «TATA», 2015

ð ISJ

#### Обсуждение результатов эксперимента

Итак, обобщим и проанализируем результаты выполненных экспериментов, исходя из имеющихся знаний о системе Pd–H, о диффузионно-кооперативной природе систем Ме–H и гидридных превращений. Напомним, что любая структурная перестройка системы Pd–H при ее насыщении водородом сопровождается возникновением в сплавах сильных внутренних напряжений двух видов: водородных концентрационных (ВК-) напряжений и водородофазовых (ВФ-) напряжений [8].

Далее необходимо обратить внимание на следующее обстоятельство. Поставленная в работе цель - изучить воздействие водорода на сплавы Pd-H именно в районе купола двухфазной области [13, 14] - представляет особый интерес, так как, изменяя температуру эксперимента в этой области, можно закономерно и сильно изменять от эксперимента к эксперименту разность удельных объемов α- и β-фаз  $(\Delta V/V)$ . Это наглядно видно из рис. 3, где представлена температурная зависимость  $\Delta V/V$ , рассчитанная нами на основе данных работ [13, 14]. Соответственно, повышая температуру эксперимента и приближаясь к Т<sub>кр</sub>, мы имеем возможность закономерным образом варьировать уровень возникающих водородных напряжений: ВФ-напряжений и ВК-напряжений, обусловленных возникновением градиентов концентрации водорода, необходимых для доставки водорода к выделениям В-фазы.



Рис. 3. Зависимость от температуры разности удельных объемов превращающихся фаз ( $\alpha_{max}$ -PdH<sub>x</sub> и  $\beta_{min}$ -PdH<sub>x+\Deltax</sub>) при изотермических гидридных превращениях в системе Pd–H **Fig. 3.** Dependence of transforming phases specific volumes difference ( $\alpha_{max}$ -PdH<sub>x</sub> и  $\beta_{min}$ -PdH<sub>x+\Deltax</sub>) on temperature at isothermal hydride transformations in Pd-H system

В целом особенность выполненных экспериментов состоит в том, что в каждом из реализованных способов инициации гидридных фазовых превращений (в нашем случае переохлаждением) на начальном этапе водородного воздействия доминировала какая-то одна система водородных напряжений, а именно, либо ВФ-, либо ВК-напряжений. Это и определяло (в главном) специфику поведения системы Pd–H при  $\alpha \rightarrow (\alpha+\beta) \rightarrow \beta$  переходах в конкретных условиях наших экспериментов. Далее, в свете вышесказанного, кратко суммируем наши взгляды на основные экспериментальные результаты настоящей работы.

## Об особенностях *α*→βгидридных превращений в сплавах *α<sub>max</sub>-PdH<sub>x</sub>*, инициируемых переохлаждением ниже критической точки

В исходных сплавах  $\alpha_{max}$ -PdH<sub>x</sub> до начала развития превращения отсутствуют как ВФ-, так и ВКнапряжения (градиентов концентрации водорода нет, выделений В-фазы еще нет). При малых и достаточно быстрых переохлаждениях ВК-напряжения не возникают. Термическими напряжениями из-за их очевидной малости будем пренебрегать. Теперь исходные сплавы, будучи переохлажденными, становятся неравновесными. При этом средняя концентрация водорода, одинаковая по всему объему образцов, находящихся в α-состоянии, оказывается теперь больше равновесной концентрации в новых условиях на величину  $\Delta x$ . Соответственно, возникает термодинамическая движущая сила, которая уже на начальном этапе требует развития α→β гидридного превращения во всем объеме образца.

В согласии с литературными данными [9-12, 15] в настоящей работе показано, что при относительно низких температурах (рис. 1) гидридные превращения реализуются по классическому механизму зарождения и роста. Зарождение и рост выделений новой β-фазы приводят к возникновению и перманентному переформированию системы внутренних (ВФ- и ВК-) напряжений, где, по нашему мнению, доминируют ВФ-напряжения. Интересно, что при таком способе инициации и при таких условиях эксперимента при развитии α→β превращения экспериментально зафиксирована реализация явления термо-баро-упругодиффузионного (ТБУД) торможения роста массивных β-выделений и достижение ТБУД-равновесия превращающихся α- и β-фаз [11]. Срыв ТБУДравновесия вследствие продолжающегося действия термодинамической движущей силы реализуется новым структурным механизмом - выбросами иглообразных гидридов.

Международный издательский дом научной периодики "Спейс

С приближением температуры превращения к  $T_{\rm kp}$  = 292 °С разность удельных объемов превращающихся  $\alpha$ - и  $\beta$ -фаз (рис. 3) быстро уменьшается. Это приводит к фундаментальным последствиям. Вследствие уменьшения ВФ- и ВК-напряжений сначала с ростом температуры гидридное превращение начинает реализовываться только путем роста массивных выделений  $\beta$ -фазы. Причем ТБУД-торможение и ТБУД-равновесие теперь не реализуются и не наблюдается смена массивного роста выбросом игловидных выделений (игольчатых гидридов). Новая  $\beta$ -фаза растет монотонно.

International Scientific Journal for Alternative Energy and Ecology © Scientific Technical Centre «TATA», 2015

В условиях, совсем близких к критической точке, и при малых переохлаждениях ВФ- и ВКнапряжения становятся столь слабыми, что на поверхности шлифа вообще не наблюдается никаких изменений.

#### Выводы

1. Систематически изучены «in situ» с видеозаписью и покадровым анализом гидридные фазовые превращения в приповерхностных слоях сплавов палладий-водород в районе купола двухфазной области и установлены их структурно-морфологические особенности в зависимости от используемых способов инициации превращений и условий их проведения (по отношению к критической температуре системы Pd-H).

2. Экспериментально установлено, что при инициации гидридных α→β фазовых превращений переохлаждением сплавов астал-РdH<sub>x</sub> указанные превращения подчиняются нижеописанным фазовоструктурным закономерностям:

2.1. При относительно низких температурах превращения осуществляются по классическому механизму зарождения и роста. При этом реализуется

Список литературы

1. Гольдшмидт Х.Дж. Сплавы внедрения / пер. с англ. М.: Мир, Вып. 2. 1971.

2. Андриевский Р.А., Уманский Я.С. Фазы внедрения. М.: Наука, 1977.

3. Кристиан Дж.У. Фазовые превращения // Физическое металловедение. М.: Металлургия, 1968. С. 227 - 346

4. Новиков И.И. Теория термической обработки металлов: учебник. М.: Металлургия, 1986.

5. Гольцов В.А. Явления, обусловленные водородом и индуцированными им фазовыми превращениями // Взаимодействие водорода с металлами / отв. ред. А.П. Захаров. М.: Наука, 1987. Гл. 9. С. 264-292.

6. Goltsov V.A. Fundamentals of hydrogen treatment of materials // Progress in Hydrogen Treatment of Materials. Donetsk-Coral Gables: Kassiopeya Ltd, 2001. P. 3-36.

7. Гольцов В.А. О природе диффузионно-кооперативных (гидридных) превращений // Изв. вузов. Цветная металлургия. 1987. № 1. С. 88-96.

8. Progress in Hydrogen Treatment of Materials / editor V.A. Goltsov. Donetsk-Coral Gables: Kassiopeya Ltd., 2001.

9. Гольцов В.А., Артеменко Ю.А. Кинетические и морфологические особенности гидридных превращений в системе палладий-водород // Физика металлов и металловедение. 1991. № 2. С. 181-188.

термо-баро-упруго-диффузионное (ТБУД) торможение роста β-выделений и временная остановка их роста при достижении ТБУД-равновесия превращающихся фаз. Срыв ТБУД-равновесия осуществляется сменой структурного механизма превращения, и исходные массивные β-выделения «выбрасывают» быстро растущие иглообразные β-отростки; в последующем иглообразные β-отростки «утолщаются», скорость их роста замедляется и они переформировываются в составные части исходных массивных βвыделений.

2.2. При приближении температуры фазового перехода к критической температуре системы Pd-H структурно-морфологический механизм гидридного α→β превращения претерпевает существенные изменения. Сначала при повышении температуры механизм зарождения и роста сохраняется, но механизм ТБУД-торможения не работает, и  $\alpha \rightarrow \beta$  переход осуществляется только путем роста массивной βфазы. При дальнейшем приближении температуры к Т<sub>кр</sub> переход из α- в β-область осуществляется без изменений на полированной поверхности сплавов палладий-водород.

### References

1. Gol'dšmidt H.Dž. Splavy vnedreniâ / per. s angl. M.: Mir, Vyp. 2. 1971.

Международный издательский дом научной периодики "Спейс

2. Andrievskij R.A., Umanskij Â.S. Fazy vnedreniâ. M.: Nauka, 1977.

3. Kristian Dž.U. Fazovye prevraŝeniâ // Fizičeskoe metallovedenie. M.: Metallurgiâ, 1968. S. 227-346.

4. Novikov I.I. Teoriâ termičeskoj obrabotki metallov: učebnik. M.: Metallurgiâ, 1986.

5. Gol'cov V.A. Âvleniâ, obuslovlennye vodorodom i inducirovannymi im fazovymi prevraŝeniâmi // Vzaimodejstvie vodoroda s metallami / otv. red. A.P. Zaharov. M.: Nauka, 1987. Gl. 9. S. 264-292.

6. Goltsov V.A. Fundamentals of hydrogen treatment of materials // Progress in Hydrogen Treatment of Materials. Donetsk-Coral Gables: Kassiopeya Ltd, 2001. P. 3-36.

7. Gol'cov V.A. O prirode diffuzionno-kooperativnyh (gidridnyh) prevraŝenij // Izv. vuzov. Cvetnaâ metallurgiâ. 1987. № 1. S. 88–96.

8. Progress in Hydrogen Treatment of Materials / editor V.A. Goltsov. Donetsk-Coral Gables: Kassiopeya Ltd., 2001.

9. Gol'cov V.A., Artemenko Û.A. Kinetičeskie i morfologičeskie osobennosti gidridnyh prevraŝenij v sisteme palladij-vodorod // Fizika metallov i metallovedenie. 1991. № 2. S. 181-188.

International Scientific Journal for Alternative Energy and Ecology © Scientific Technical Centre «TATA», 2015

55

2015

رکا 🕲

TATA

10. Гольцова М.В., Артеменко Ю.А., Зайцев В.И. Особенности кинетики дегазации и гидридного бета– альфа превращения в термодинамически открытой системе палладий-водород // Физика металлов и металловедение. 1997. Т. 84. С. 140–143.

11. Жиров Г.И., Гольцова М.В. Экспериментальное подтверждение явления термо-баро-упругодиффузионного равновесия превращающихся фаз при гидридных превращениях // Физика металлов и металловедение. 2002. Т. 94, № 1. С. 70–74.

12. Goltsova M.V. Reverse hydride transformations in the Pd-H system // International Journal of Hydrogen Energy, Volume 31, Issue 2, February 2006, P. 223-229.

13. Водород в металлах / ред. Г. Алефельд и И. Фёлькль; пер с англ. М.: Мир, 1981. Т. 1, Т. 2.

14. Фромм Е., Гебхардт Е. Газы и углерод в металлах / пер. с англ. М.: Металлургия, 1980.

15. Goltsova M.V., Artemenko Yu.A., Zaitsev V.I. Kinetics of reverse  $\beta \rightarrow \alpha$  hydride transformation in thermodynamically open palladium-hydrogen system // J. Alloys and Compounds. 1999. Vols 293–295. P. 379-384.

10. Gol'cova M.V., Artemenko Û.A., Zajcev V.I. Osobennosti kinetiki degazacii i gidridnogo beta–al'fa prevraŝeniâ v termodinamičeski otkrytoj sisteme palladij-vodorod // Fizika metallov i metallovedenie. 1997. T. 84. S. 140–143.

11. Žirov G.I., Gol'cova M.V. Èksperimental'noe podtverždenie âvleniâ termo-baro-uprugo-diffuzionnogo ravnovesiâ prevraŝaûŝihsâ faz pri gidridnyh prevraŝeniâh // Fizika metallov i metallovedenie. 2002. T. 94, № 1. S. 70–74.

12. Goltsova M.V. Reverse hydride transformations in the Pd-H system // International Journal of Hydrogen Energy, Volume 31, Issue 2, February 2006, P. 223-229.

13. Vodorod v metallah / red. G. Alefel'd i I. Fël'kl'; per s angl. M.: Mir, 1981. T. 1, T. 2.

14. Fromm E., Gebhardt E. Gazy i uglerod v metallah / per. s angl. M.: Metallurgiâ, 1980.

15. Goltsova M.V., Artemenko Yu.A., Zaitsev V.I. Kinetics of reverse  $\alpha \rightarrow \beta$  hydride transformation in thermodynamically open palladium-hydrogen system // J. Alloys and Compounds. 1999. Vol. 293–295. P. 379-384.

Транслитерация по ISO 9:1995

Международный издательский дом научной периодики "Спейс

