

ОБ ОСОБОЙ РОЛИ ВНУТРЕННИХ НАПРЯЖЕНИЙ, ИНДУЦИРОВАННЫХ ВОДОРОДОМ В МЕТАЛЛАХ: ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ПОДТВЕРЖДЕНИЯ

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

В статье дан краткий обзор некоторых водородоупругих и водородопластических эффектов, экспериментально зафиксированных при исследовании модельной системы Pd-H методиками прямого наблюдения *in situ*, в том числе с видеозаписью протекающих процессов.

Показано, что описанные в данной статье экспериментально зарегистрированные эффекты представляют не только строго научный интерес для углубления знаний о фундаментальных закономерностях взаимодействия водорода с металлами. Их следует учитывать в конкретных технологиях использования систем Me-H и водородной обработки материалов.

Ключевые слова: внутренние напряжения, гидридные фазовые превращения, изгибы пластины, термо-баро-упругое равновесие.

ON THE SPECIAL ROLE OF INTERNAL STRESSES, INDUCED WITH HYDROGEN IN METALS: EXPERIMENTAL EVIDENCES

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

The article gives a brief overview of some hydrogen elastic and hydrogen plastic effects experimentally recorded in the study of a model system Pd-H with direct observation *in situ* technique, including a processes videoregistraion.

It is shown experimentally registered effects are not only of strictly scientific interest to deepen the knowledge of metals hydrogen interaction fundamental laws. They should be taken into account in the use of specific Me-H technologies and hydrogen processing of materials.

Keywords: internal stresses, hydride phase transformations, plate bendings, termo-baro-elastic equilibrium.



Мария Викторовна
Гольцова
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 палладия (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.

Введение

Любые энергетические проекты предусматривают в том или ином виде использование термодинамически открытых систем Ме-Н, поэтому изучение взаимодействия водорода и его изотопов с металлами не теряет своей актуальности и вызывает живой интерес [1]. При этом системы Ме-Н – уникальные физические объекты, которые состоят из двух атомных подсистем: водородной и металлической. Эти подсистемы различаются по диффузионной подвижности больше чем в 10^{20} – 10^{30} раз, что выделяет их в особый ряд по сравнению с другими системами внедрения [2] и обуславливает многие особенности и необычные физические явления.

Большинство систем Ме-Н обладают сложными диаграммами состояния, что затрудняет их экспериментальные исследования. Система Pd-H стоит особняком в ряду систем Ме-Н не только из-за уникальной способности палладия пропускать водород, но и благодаря относительной простоте ее диаграммы состояния, что дает возможность использовать палладий в качестве модельного материала для исследований основных закономерностей взаимодействия водорода с металлами [3].

Именно на палладии было систематически, теоретически и экспериментально изучено явление водородоупругости [4]. Поскольку внедренный атом водорода расширяет кристаллическую решетку металла, в кристаллической решетке возникает упругое (деформационное) дальнodelствующее взаимодействие атомов водорода. Часто специфические особенности подструктуры внедрения решаются в рамках модели, в которой кристаллическая решетка рассматривается только как жесткий «контейнер», не реагирующий на поведение водородной подсистемы [3]. Однако при возникновении в металле градиентов концентраций водорода возникают и градиенты расширения кристаллической решетки, что в итоге приводит к появлению внутренних напряжений, индуцированных водородом. Такие напряжения принято называть водородными концентрационными (ВК) напряжениями. В случае, когда ВК-напряжения не превышают предела текучести металла, говорят о явлении водородоупругости [4]. В противном случае возникает пластическая деформация металла, вызванная водородным воздействием. Явление водородоупругости проявляется на практике «внешне» совершенно различными экспериментальными эффектами (см. классификацию в [2]). В одних случаях на первый план выступают диффузионные аспекты явления водородоупругости, обусловленные развитием восходящей диффузии водорода: замедление гидридных фазовых превращений, возможность достижения термо-баро-упруго-диффузионного равновесия превращающихся фаз, эффект Льюиса и др. В других на первый план выступают механические проявления водородоупругости: обратимое и необ-

ратимое формоизменение (коробление) металлических изделий, эффект Горского. Если в результате насыщения металла водородом (или при его дегазации) в металле развивается фазовое превращение, то ситуация осложняется возникновением, помимо ВК-напряжений, и водородофазовых (ВФ) напряжений, обусловленных разностью удельных объемов превращающихся фаз [5].

В данной статье приведен краткий обзор некоторых водородоупругих и водородопластических эффектов микро-, мезо-, и макромасштабов, экспериментально зафиксированных при исследовании модельной системы Pd-H методиками прямого наблюдения *in situ*, в том числе с видеозаписью протекающих процессов.

Материал и методики

Во всех экспериментах использовали чистый палладий, чистотой 99,98%, изготовленный на Екатеринбургском заводе по обработке цветных металлов и специально сконструированные для целей и задач исследований водородо-вакуумные установки.

Для изучения диффузионных проявлений водородоупругости использовали проволоочные образцы, Ø 0,5 мм, длиной 23 мм, изогнутые в виде буквы П. На верхней части образцов были подготовлены металлографические шлифы по специальной методике, сводящей к минимуму наклеп приповерхностных слоев образца. Затем шлифы помещались в водородо-вакуумную установку ВВУ-2, которая позволяет исследовать взаимодействие палладия с водородом при температурах от комнатной до 700 °С и при давлениях от 10–100 Па до 2,5 МПа. Подробно о подготовке шлифов и методиках эксперимента можно прочесть в [6, 7]. Важно, что исследования в ВВУ-2 осуществлялись одновременно двумя методиками прямого наблюдения: оптической микроскопией *in situ*, с видеозаписью процессов в приповерхностных слоях испытываемого образца, и методикой интегрального измерения удельного электросопротивления, позволяющей непосредственно в ходе эксперимента отслеживать процессы, осуществляющиеся в его объеме.

Для изучения механических проявлений водородоупругости при одностороннем насыщении палладия водородом использовали палладиевую пластину размерами (68×5,5×0,27 мм), предварительно отожженную при 700 °С в течение 60 минут и затем охлажденную с печью. Одну сторону отожженного образца электролитически покрывали медью. Для исследований использовали экспериментальную водородо-вакуумную установку ВВУ-4, которая позволяет изучать формоизменение консолидно закрепленной палладиевой пластины при температурах до 360 °С и при давлениях водорода от 0,01 МПа до 2,5 МПа. Важно, что эксперименты всегда осуществляли в изотермических условиях и вели регистрацию изменения стрелы прогиба образца через кварцевое



окно с помощью катетометра с одновременной видеозаписью процесса формоизменения образца в реальном времени. Методика подготовки образцов, экспериментальная установка ВВУ-4 и методика проведения экспериментов достаточно подробно описаны в оригинальной работе [8] и обзорной по систематическим исследованиям формоизменения палладиевой пластины [9].

Все полученные как на ВВУ-2, так и на ВВУ-4 видеозаписи затем анализировали в специализированных программах для обработки видеозаписей кадр за кадром. Ошибка измерения времени составляла $\pm 0,04$ с. Ошибка измерения положения свободного конца пластины составляла $\pm 0,03$ мм. Использование видеозаписи особенно важно для тех экспериментов, в которых быстрота осуществления регистрируемого эффекта превышает возможности регистрации изменений в приповерхностных слоях образца с помощью фотографирования или измерений стрелы прогиба пластины с помощью катетометра.

При исследованиях формоизменения палладиевой пластины при двустороннем насыщении водородом использовали образцы размерами $65,0 \times 5,0 \times 0,2$ мм, предварительно отожженные в вакууме при температуре 1000°C в течение 3 ч (охлаждение с печью). Двусторонние водородные нагрузки консолю закреплённой палладиевой пластины проводили в специально сконструированной водородо-вакуумной установке ВВУ-3. Принципиальным отличием этих экспериментов от экспериментов по изучению формоизменения палладиевой пластины при одностороннем насыщении водородом являлось и то, что они проводились в условиях насыщения водородом при упругом механическом нагружении палладиевой пластины подвешиванием груза на ее свободный торец. Подробно эксперименты по исследованию формоизменения палладиевой пластины при двустороннем насыщении водородом описаны и обсуждены в [10].

Диффузионные проявления водородоупругости

Термо-баро-упруго-диффузионное равновесие превращающихся фаз

Впервые теоретическое положение о термо-баро-упруго-диффузионном равновесии в системах Me-H было выдвинуто в работе [11] по аналогии с положением о термоупругом равновесии, сформулированным Г.В. Курдюмовым для мартенситных превращений. Затем был получен ряд экспериментальных подтверждений теоретически обоснованного явления, самое яркое из которых описано в [12]. При инициации прямого гидридного $\alpha \rightarrow \beta$ превращения переохлаждением на 9°C относительно критической температуры для давления $P_{H_{2kp}} = 1,6$ МПа, со скоростью охлаждения $1^\circ\text{C}/\text{мин}$, было зафиксировано развитие массивного выделения новой β -фазы, которое росло вначале с постоянной средней скоростью

($v \sim 5,4$ мкм/с), в течение первых 12 с. В результате увеличения размера массивного гидрида усиливающиеся водородные (водородные концентрационные и водородофазовые) напряжения замедлили диффузионную подачу водорода к растущему гидриду и скорость роста массивного гидрида начала замедляться (ТБУД-торможение). Наконец рост гидрида полностью остановился, и действовало ТБУД-равновесие в течение 1 с (рис. 1).

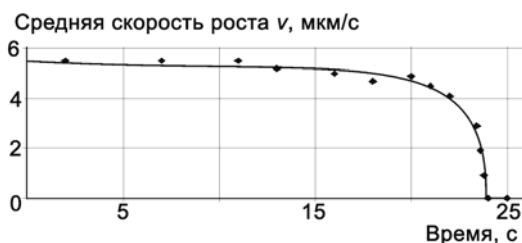


Рис. 1. Зависимость средней скорости движения границы массивного материнского β -гидрида во времени [12]

Fig. 1. Dependence of massive maternal β -hydride boundary movement average rate on time [12]

Но термодинамическая сила превращения продолжала действовать, и после остановки роста ТБУД-равновесие было нарушено выбросом игольчатого отростка. Детальный покадровый анализ роста игольчатого гидрида [12] выявил интересные особенности, а именно: линейный рост этого гидрида осуществляется как последовательность периодов увеличения его длины, быстрого торможения и достижения локального ТБУД-равновесия, которое затем срывается, и картина повторяется. При этом после каждого срыва равновесия рост игольчатого гидрида замедляется, а время последующей остановки роста (равновесия) увеличивается (рис. 2).



Рис. 2. Кинетические особенности роста игольчатого β -выделения: а – изменение длины игольчатого β -отростка; б – изменение средней скорости роста β -выделения во времени [12]

Fig. 2. Kinetic peculiarities of specular β -phase outgrowth: а – β -phase outgrowth length change; б – β -phase outgrowth average rate change in time

Необходимо отметить, что «скачкообразное» ускорение гидридного превращения после замедления развития наблюдалось неоднократно и в других экспериментах по изучению кинетики обратных превращений в системе Pd-H.

Замедление гидридных превращений

Итак, накопление водородных напряжений затрудняет диффузию водорода и тормозит развитие гидридного превращения. При этом величина возникающих водородофазовых напряжений зависит от разности удельных объемов превращающихся фаз. Поскольку двухфазный «купол» на диаграмме состояния Pd-H с увеличением температуры сужается и ветви купола сходятся в критической точке системы, то и разность удельных объемов превращающихся фаз с увеличением температуры эксперимента становится меньше, соответственно, осуществление превращений должно индуцировать меньший уровень внутренних ВФ-напряжений. В работе [6] обобщены результаты исследований гидридных превращений в системе Pd-H. Обратные гидридные превращения изучали, инициируя их в исходно ненаклепанном малодефектном β -гидриде палладия. Методически вначале палладий насыщали водородом таким образом, чтобы фигуративная точка образца не пересекала двухфазную область на диаграмме состояния Pd-H («в обход» купола двухфазной области). Насыщенный таким образом палладий сохранял свою исходно отожженную структуру и пластичность, что было подтверждено рентгеноструктурными исследованиями и измерениями механических свойств в работах [13, 14]. Затем инициировали обратное гидридное превращение либо повышением температуры, либо понижением давления газообразного водорода [6]. По результатам измерения удельного электросопротивления *in situ* строили кинетические диаграммы гидридного превращения, так, как это принято в металловедении.

Исследования показали, что при определенных условиях в экспериментах наблюдается весьма сильное замедление скорости превращения и дегазации образца с уменьшением температуры или перепада давления водорода, во много раз превышающее простое уменьшение коэффициента диффузии водорода с понижением температуры в температурном интервале экспериментов. Например, при уменьшении температуры от 270 до 150 °C коэффициент диффузии водорода в палладии уменьшается менее чем в 5 раз (от $21 \cdot 10^{-9} \text{ м}^2/\text{с}$ до $4,84 \cdot 10^{-9} \text{ м}^2/\text{с}$). Однако скорость $\beta \rightarrow \alpha$ превращения уменьшается в 10 раз. Другой пример: если бы время превращения и дегазации зависело бы только от скорости диффузии водорода в палладии, то, как показывают расчеты с использованием известных коэффициентов диффузии водорода в палладии и законов Фика, при 200 °C дегазация должна была бы завершиться за ~1 мин, а при 150 °C дегазация должна была бы завершиться за ~3 мин. Однако экспериментально установленное время

$\beta \rightarrow \alpha$ превращения и дегазации при этих температурах оказывается в 60–100 раз больше. Наблюдавшееся замедление дегазации в α -области (150 °C), замедление самого $\beta \rightarrow \alpha$ превращения (140–110 °C) и полное торможение дегазации в β -области (100 °C) не могли быть связаны с поверхностными процессами, так как поверхность образцов являлась хорошо активированной многократными воздействиями водорода в широком интервале температур. Из всего этого был сделан вывод [6], что обнаруженное торможение превращения и дегазации образцов имеет иную природу, более сложную, чем простое уменьшение коэффициентов диффузии водорода с понижением температуры.

Согласно современным представлениям, системы металл-водород имеют сложную диффузионно-кооперативную природу, а гидридные превращения осуществляются по диффузионно-кооперативному механизму [2]. Доставка водорода к зародышам новой фазы и его перераспределение в подсистеме внедрений осуществляются на микро- и макрорасстояния диффузионным путем, а взаимообусловленная перестройка кристаллической решетки осуществляется кооперативным, мартенситоподобным механизмом [11, 2]. В превращениях этого класса внутренние, водородные напряжения обусловлены, во-первых, разностью удельных объемов превращающихся фаз (ВФ-напряжения) и, во-вторых – градиентами концентрации водорода (ВК-напряжения), которые необходимы для диффузионной доставки (отвода) водорода к (из) внешней среде и затем от (к) растущих зародышей новой фазы.

С точки зрения термодинамики энергия этих водородных напряжений вносит свой вклад в общее изменение свободной энергии термодинамической системы металл-водород в результате гидридного фазового превращения, так же как возникающие внутренние напряжения вносят свой вклад в развитие мартенситных превращений. Поэтому применительно к обратному $\beta \rightarrow \alpha$ гидриднему фазовому превращению можно записать [2]:

$$\Delta F = -\Delta F_{об} + \Delta F_{пов} + \Delta F_{вн}, \quad (1)$$

где $\Delta F_{об}$ – уменьшение свободной энергии системы вследствие перехода некоторого объема β -фазы в α -фазу; $\Delta F_{пов}$ – увеличение свободной энергии вследствие образования поверхности раздела фаз; $\Delta F_{вн}$ – увеличение свободной энергии вследствие возникновения водородофазовых и водородных концентрационных напряжений.

Из (1) наглядно видно, что с ростом водородных напряжений (т.е. с ростом $\Delta F_{вн}$) термодинамическая движущая сила $\beta \rightarrow \alpha$ превращения уменьшается, и оно должно неизбежно тормозиться. Следовательно, можно предположить, что именно возникновение и рост водородных напряжений в процессе $\beta \rightarrow \alpha$ гид-

ридного превращения ответственны за экспериментально наблюдаемые кинетические особенности $\beta \rightarrow \alpha$ превращения и за сильное торможение его скорости при низких температурах, при малых перегревах и малых перепадах давления.

Учитывая, что ВФ-напряжения зависят от разности удельных объемов превращающихся фаз, был проведен сравнительный анализ температурной зависимости разности удельных объемов β - и α -фаз ΔV [6] и определенной из результатов экспериментов средней скорости $\beta \rightarrow \alpha$ превращения. Результаты представлены на рис. 3.

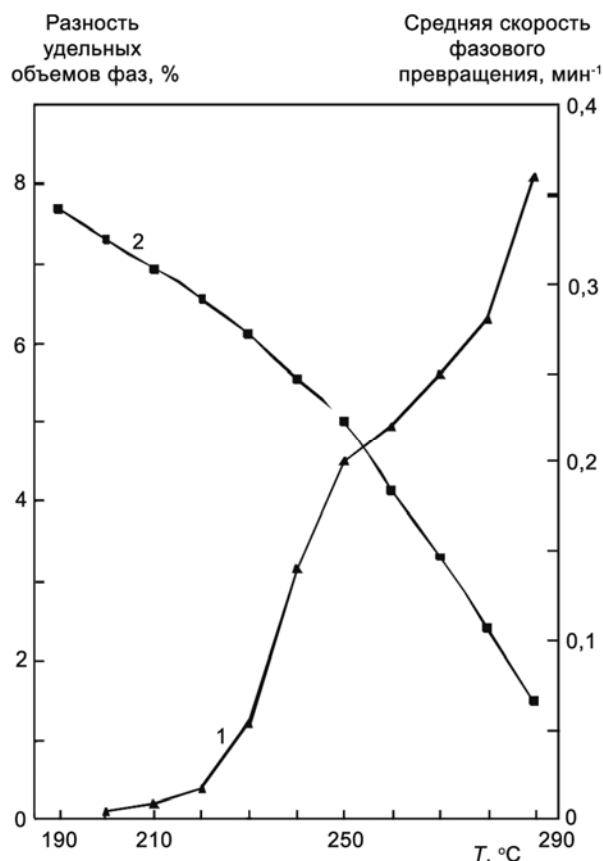


Рис. 3. Зависимость средней скорости гидридного фазового превращения (1) и разности удельных объемов превращающихся фаз (2) от температуры [6]

Fig. 3. Dependence of hydride phase transformation average rate (1) and transforming phases specific volumes (2) on temperature [6]

Очевидно, что имеет место хорошая качественная корреляция: с понижением температуры разность удельных объемов фаз увеличивается, при этом средняя скорость $\beta \rightarrow \alpha$ превращения, соответственно, уменьшается. Так как ΔV определяет величину водородных напряжений, генерируемых в процессе $\beta \rightarrow \alpha$ превращения, то отмеченная корреляция, несомненно, свидетельствует в пользу представлений об особой роли водородных напряжений в торможении $\beta \rightarrow \alpha$ превращения при низких температурах и, соответ-

ственно, в ускорении превращения при ослаблении «упругого» торможения при высоких температурах.

В описанных выше явлениях ТБУД-равновесия и явлении замедления скорости гидридного превращения с увеличением разности удельных объемов превращающихся фаз, несомненно, большую роль играют ВФ-напряжения. Однако это не значит, что за пределами двухфазной области, где, по определению, ВФ-напряжений существовать не может вследствие отсутствия фазовых переходов, градиенты концентрации водорода и индуцированные ими ВК-напряжения не вызовут структурных изменений и наклепа. Ниже вы увидите яркие примеры того, что ВК-напряжения в однофазной области могут быть настолько сильны, что вызывают целый спектр эффектов.

Выявление границ зерен в палладии при дополнительном насыщении водородом

При подготовке ненаклепанного β -гидрида палладия [15], а именно, в случаях ускоренного (25 °/мин) охлаждения его области β -фазы до выбранных температур эксперимента, когда согласно диаграмме состояния системы Pd-H происходит дополнительное поглощение водорода, на полированной поверхности предварительно подготовленного шлифа наблюдалось выявление границ зерен (рис. 4). При этом тот факт, что каждое отдельное зерно сохранило свою плоскую полированную поверхность, дал основание полагать [15], что механизм наблюдаемого эффекта – сдвиг зерен друг относительно друга в результате возникновения ВК-напряжений в объеме всего образца. Закономерным вопросом стало: возможен ли такой же эффект сдвига зерен при ускоренном насыщении водородом палладия в области α -фазы?

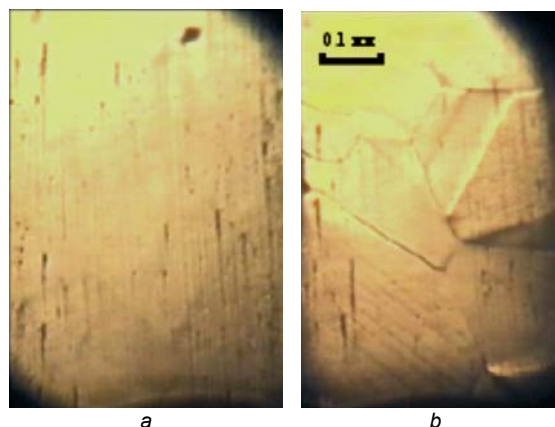


Рис. 4. Сдвиг зерен при ускоренном дополнительном насыщении водородом сплава β -PdH_x [15]:

a – исходный полированный шлиф; *b* – границы зерен
Fig. 4. Grains shift at β -PdH_x accelerated additional saturation with hydrogen [15]: *a* – an initial cross section of pure palladium; *b* – grains shift

В результате систематических экспериментов было установлено [16], что любые интенсивные воздействия водородом на чистый палладий (вплоть до

резкого увеличения давления водорода в рабочей камере до 2,5 МПа со скоростью 1,0 МПа/с) не приводят к сколь бы то ни было существенным изменениям поверхности чистого палладия, исходно не содержащего водород. Напротив, если сначала палладий насытить водородом до составов, соответствующих разбавленным α -твердым растворам водорода в палладии, а затем провести дополнительное интенсивное насыщение этих сплавов водородом, но так, чтобы фигуративная точка образца оставалась в пределах однофазной области, то в образцах происходит сильный сдвиг зерен и необратимое выявление их границ. То есть сплавы палладия с водородом в значительно большей степени подвержены эффекту сдвига зерен при водородном ударе, нежели собственно палладий как металл.

Покадровый анализ выявил [16], что сдвиг зерен в сплаве α -PdH_x при водородных ударах происходит не одновременно по всему шлифу и не моментально. Напротив, этот процесс осуществляется поэтапно и в течение некоторого времени. Он может включать некоторое начальное выпучивание зерен, неодновременное и неодинаковое их реагирование на водородное воздействие, обратное «втягивание» отдельных зерен в объем и т.д., в результате чего картина шлифа перманентно изменяется. При этом ему может предшествовать некоторый инкубационный период, а весь процесс «игры» зерен развивается в зависимости от условий эксперимента от $\tau = 0,8$ до $\tau = 3,6$ с. В дальнейшем процесс «подвижки» зерен прекращается и картина стабилизируется. Полная эвакуация водорода из палладия не приводит к исходному зеренному расположению, и сдвиг зерен сохраняется как остаточный эффект водородного удара.

В работе [16] дан анализ наблюдаемых эффектов сдвига зерен. Первопричиной смещения зерен палладия и сплавов палладия с водородом, несомненно, являются водородные концентрационные напряжения, возникающие в металле при его ускоренном насыщении водородом. Причиной же большей склонности к сдвигу зерен именно сплавов PdH_x, нежели чистого палладия, является то, что возникший вследствие интенсивного насыщения водородом («водородного удара») первоначальный градиент концентрации водорода вызывает затем восходящую диффузию уже содержащегося в образце водорода из глубины к поверхности. Такой сложный синергетический процесс переформирования полей ВК-напряжений вызывает, по-видимому, суммарное увеличение уровня внутренних напряжений и, соответственно, приводит к усилению процесса сдвига зерен. Это сложный диффузионный в своей основе процесс, поэтому сдвиг зерен происходит не моментально, а длительно во времени. При этом временные интервалы этого процесса (секунды) вполне соизмеримы со временем, необходимым для диффузионного перераспределения водорода в приповерхностных слоях палладия толщиной порядка десятков микрон [16].

Несомненно, что возникавшие внутренние напряжения, приводящие к необратимым изменениям в приповерхностных слоях образца, превышали предел текучести палладия и сплавов PdH_x (в противном случае изменения бы не выходили из упругой области и оставались бы обратимыми).

Обратимые выпучивания, стационарные и движущиеся

Яркими примерами обратимых явлений в приповерхностных слоях палладия и его сплавов с водородом являются когерентные выпучивания [16], которые, в зависимости от действия возникающих полей ВК-напряжений, могут быть либо стационарными, либо движущимися.

Стационарные когерентные выпучивания были зарегистрированы при дополнительном насыщении сплава β -PdH_x водородом в условиях $P_{H_2} = 2,3$ МПа, охлаждение с 350 °С со скоростью 5 °С/мин. При температуре 232 °С на поверхности шлифа было замечено появление локальной выпуклости, имеющей локальные формы. Охлаждение было остановлено, но выпуклость продолжала расти, достигла максимума через 13 с от момента появления и после достижения своих максимальных размеров $2,3 \cdot 10^{-1}$ мм длиной и $3,8 \cdot 10^{-3}$ мм шириной стала уменьшаться, полностью исчезнув через 1 мин 43 с от своего появления. После «рассасывания» выпуклости было зафиксировано незначительное остаточное искажение исходно плоской поверхности. Это явление было названо «выпучиванием» по аналогии с явлением, которое имеет место в науке о сопротивлении материалов [17].

Движущееся когерентное выпучивание было зарегистрировано при интенсивном насыщении водородом («водородном ударе») сплава PdH_{0,1}, находящегося в критических условиях ($T = 230$ °С и $P_{H_2} = 0,68$ МПа). Скорость напуска водорода составляла $\approx 0,5$ МПа/мин [16]. Вначале произошел сдвиг зерен, длившийся ~ 2 с, а через 8,4 с в правой части одного из зерен зародилось и начало волнообразное движение справа налево некое удлиненное размытое выпучивание, которое было зафиксировано видеозаписью. В течение 0,4 с наблюдаемое волновое движение переформировывалось, в результате чего на поверхности того же зерна образовалось второе движущееся выпучивание, переместившееся на расстояние 45 мкм, дошедшее до границы зерна и полностью исчезнувшее в ней. За время его жизни 1,6 с оно двигалось с монотонно увеличивающейся скоростью от 16 до 40 мкм/с (средняя скорость движения составила 28 мкм/с). Важно, что с точки зрения атомного масштаба, наблюдаемое выпучивание было весьма большим образованием: длина его, 110 мкм, была соизмерима с размером зерна, а ширина в направлении движения составляла 8 мкм, что эквивалентно в ширину $\sim 10^4$, а в длину $\sim 10^5$ параметров решетки палладия. Таким образом, наблюдавшееся



выпучивание – это коллективное явление гигантского атомного масштаба, в котором проявилась уникальная специфика систем металл-водород, взаимосвязанность и взаимообусловленность металлической и водородной подсистем при их перестройках в сильно неравновесных условиях [16].

В работе [16] дан подробный физический анализ явлений стационарного и движущегося выпучивания. Показано, что природа стационарного выпучивания сродни природе выявления границ зерен: и в том и в другом случае явления определяются восходящей диффузией водорода, уже содержащегося в глубине образца, в приповерхностные слои. Локализация стационарных выпучиваний объясняется неидеальностью поверхности шлифа: существуют места, предпочтительные для адсорбции водорода, и от разных участков поверхности образца вглубь возникают различные градиенты концентрации водорода.

Движущее когерентное выпучивание имеет совершенно другую природу. Как показал анализ [16], оно является солитоном, а именно – солитоном Расса, и описывается точным решением КдФ-уравнения, имеющим вид:

$$y(t, x) = \frac{y_0}{ch^2[(x - vt)/l]}, \quad (2)$$

где $y(t, x)$ – отклонение любой точки солитона от поверхности воды в данный момент времени; y_0 – высота солитона; l – полуширина солитона; v – скорость солитона, которая описывается уравнением

$$v = v_0(1 + y_0/2h), \quad (3)$$

где v_0 – скорость «движения» вдоль оси X точек солитона, расположенных (примыкающих) к поверхности воды; h – глубина мелкой воды.

С физической точки зрения, экспериментально обнаруженный PdH-солитон представляет собой физическое явление, отражающее особую диффузионно-кооперативную природу систем металл-водород. С практической точки зрения, можно утверждать, что возникновение волновых процессов, рождение и движение MeH-солитонов составляют особый, ранее неизвестный механизм релаксации и выравнивания внутренних напряжений в сплавах металл-водород.

Механическое проявление водородоупругости

При неравномерном распределении водорода в металле возникающие ВК-напряжения приводят к формоизменению (короблению) металла, подобно тому, как неравномерное распределение температуры по сечению металла вызывает его коробление вследствие появления температурных напряжений. Термодинамические основы водородоупругости изложены в [18].

Формоизменение палладиевой пластины при одностороннем насыщении водородом

Индукционное водородом формоизменение палладиевой пластины было изучено в интервале температур 110–350 °С. Эксперименты проводили в следующем порядке. Образец в рабочей камере ВВУ-4 медленно (3 К/мин) нагревали до выбранной температуры эксперимента и выдерживали при этой температуре 20 мин. После этого в рабочую камеру подавали диффузионно очищенный водород до заданного давления. От начала подачи водорода ($t = 0$ с) вели регистрацию изменения стрелы прогиба образца через кварцевое окно с помощью катетометра и видеокамеры Samsung. В серии экспериментов по исследованию влияния давления водорода на формоизменение палладиевой пластины давление водорода повышали до различных значений при $T_{\text{const}} = 240$ °С. Результаты исследований обобщены в [18].

Общей закономерностью полученных результатов является то, что реакция палладиевой пластины на водородное воздействие развивается во времени в два принципиально различных этапа: на первом этапе пластина весьма быстро (9–20 с) изгибается и достигает максимального изгиба, а на втором – существенно более длительном этапе (более 120 с) – пластина распрямляется с высокой степенью обратимости. При этом пластина либо полностью возвращается в исходное состояние, либо имеет место достижение некоторого стационарного состояния с весьма небольшим отклонением от исходного состояния.

Максимальный изгиб пластины с повышением температуры изменяется по экстремальному закону и в районе температур 220–260 °С изгиб достигает максимального значения. Показано, что максимальный изгиб пластины определяется двумя фундаментальными свойствами системы Pd-H, а именно, коэффициентом диффузии и равновесной растворимостью водорода в палладии (рис. 5).

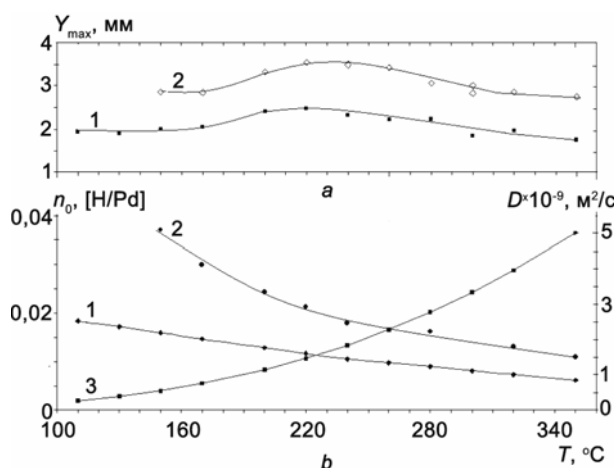


Рис. 5. Влияние температуры на максимальное формоизменение пластины (а), равновесную растворимость и коэффициент диффузии водорода в палладии (б)

Fig. 5. Influence of temperature on maximal bending (a), equilibrium solubility and hydrogen diffusion coefficient (b)

Увеличение давления газообразного водорода приводит к сильному росту максимального изгиба пластины, так что при давлении водорода, равном 0,43 МПа, максимальный изгиб пластины достигает весьма большой величины со стрелой прогиба, равной 10 мм (рис. 6). Степень обратимости индуцированного водородом изгиба пластины возрастает при увеличении давления водорода, так что при $P_{H_2} = 0,43$ МПа и стреле прогиба ≈ 10 мм изгиб пластины оказывается практически полностью обратимым.

Более того, максимальные обратимые изгибы, достигаемые при водородном нагружении, в три раза превосходят максимальные упругие обратимые изгибы, которые демонстрирует исследуемая палладиевая пластина при чисто механическом нагружении. Этот эффект был проанализирован [9] в рамках теории упругости. Было показано, что индуцированные водородом обратимые изгибы палладиевой пластины являются результатом «работы» временного градиентного упруго напряженного когерентного сплава α -PdH_n. Таким образом, механизм изгиба палладиевой пластины при водородном нагружении принципиально отличен от такового при механическом нагружении.

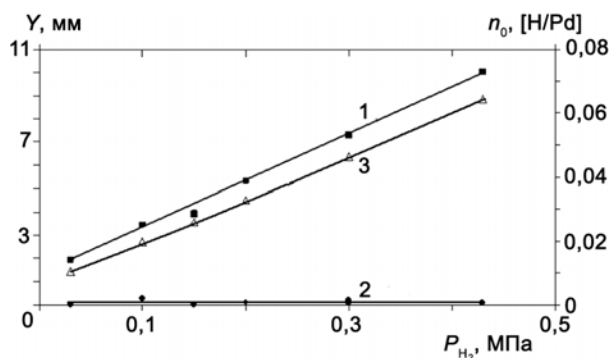


Рис. 6. Влияние давления водорода на максимальный (кривая 1) и остаточный, стационарный (кривая 2) изгиб пластины при 240 °С. Кривая 3 – зависимость от давления равновесной растворимости водорода в палладии при 240 °С

Fig. 6. Influence of hydrogen pressure on maximal (curve 1) and residual, stationary (curve 2) bending of plate at 240 °C. Curve 3 is a dependence of equilibrium solubility of hydrogen in palladium at 240 °C from hydrogen pressure

Формоизменение палладиевой пластины при двустороннем насыщении водородом

Хорошо известно, что расширение кристаллической решетки (упругие напряжения растяжения) увеличивает растворимость и ускоряет диффузию водорода в металле. Напротив, сжатие кристаллической решетки вызывает противоположные изменения растворимости и диффузии водорода в металле. В работе [10] было экспериментально изучено формоизменение консольно закрепленной палладиевой пластины, предварительно подвергнутой внешнему упругому изгибу путем подвешивания грузика на свобод-

ный торец пластины. Масса грузика была подобрана экспериментальным путем в соответствии с работой [9] таким образом, чтобы после его подвешивания образец гарантированно оставался в области упругих обратимых изгибов. Затем пластину, стабилизировавшуюся в упругонапряженном состоянии, дополнительно нагружали водородом при температуре 170 °С и давлении водорода 0,02 МПа. Результаты приведены на рис. 7. Из рис. 7 видно, что пластина претерпела в результате насыщения водородом дополнительный изгиб (участок АБ), который после достижения максимального значения оставался постоянным в течение 25 минут (участок БГ). То есть исходно упругонапряженная пластина при двустороннем насыщении водородом дополнительно изгибается в ту же сторону, что и под действием внешней механической нагрузки. Этот экспериментальный факт является прямым доказательством того, что растяжение кристаллической решетки вызывает увеличение коэффициентов диффузии и равновесной растворимости водорода в палладии.

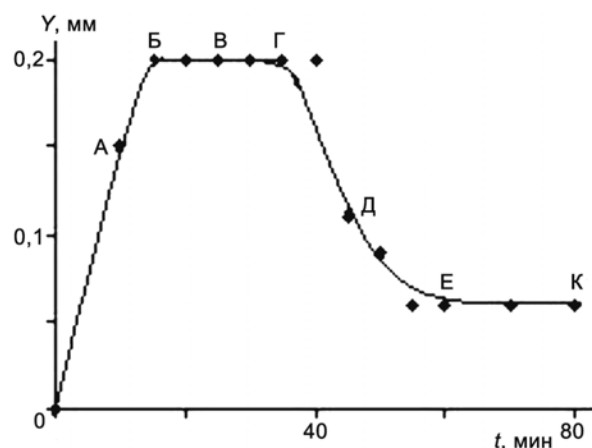


Рис. 7. Временная зависимость стрелы дополнительного прогиба предварительно упругонапряженной пластины при ее двустороннем насыщении водородом при $P_{H_2} = 0,02$ МПа и последующей дегазации ($T = 170$ °С)

Fig. 7. Time dependence of additional bending of preliminary elastically stressed plate at its two-side saturation with hydrogen at $P_{H_2} = 0.02$ MPa and following degassing ($T = 170$ °C)

При уменьшении давления водорода в рабочей камере пластина стала распрямляться, но так и не достигла первоначального, исходного состояния. Необратимый индуцированный водородом остаточный изгиб (участок ЕК) составляет 30% от максимального дополнительного изгиба пластины.

Сравнение этих результатов с результатами работы [9] (рис. 8) и анализ в рамках модельных представлений о работе временного градиентного упругонапряженного когерентного сплава α -PdH_n позволили выявить различия в поведении упругонапряженной (предварительно механически нагруженной) и свободной (без механического нагружения) пластин. Принципиально наблюдаются два различия.

Первое состоит в том, что при насыщении водородом свободной пластины она претерпевает быстрый максимальный изгиб и затем еще при продолжающемся насыщении водородом распрямляется практически полностью, тогда как упругонапряженная пластина сохраняет достигнутый максимальный изгиб постоянным и процесс распрямления начинается только с началом дегазации. Второе различие заключается в том, что с началом дегазации свободная пластина изгибается в противоположную сторону (участок CD на рис. 7) и затем возвращается в исходное, до насыщения водородом состояние (участок DEF, рис. 7). Упругонапряженная пластина с началом дегазации лишь уменьшает остаточный изгиб и не возвращается в исходное состояние (участок ГДЕК кривой на рис. 7). Дальнейшие эксперименты по многократным повторениям циклов «насыщение водородом-дегазация» показали, что упругонапряженная пластина «накапливает» остаточный изгиб с ростом числа циклов, так что после четырех циклов стрела прогиба пластины в целом увеличивается на 20%.

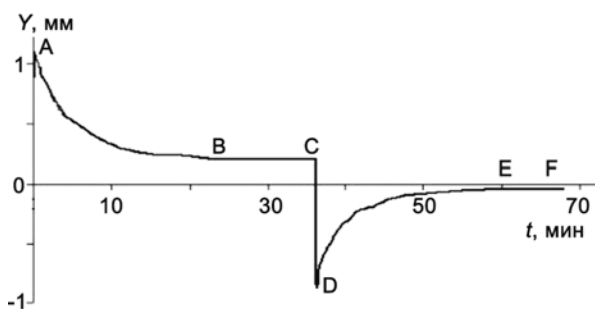


Рис. 8. Временная зависимость стрелы прогиба свободной пластины при ее одностороннем насыщении водородом при $P_{H_2} = 0,03$ МПа и последующей дегазации ($T = 170$ °C)

Fig. 8. Time dependence of free plate bending at its mono side saturation with hydrogen at $P_{H_2} = 0.03$ MPa and following degassing ($T = 170$ °C)

Механические свойства палладия [10] Mechanical properties of palladium [10]

Механические свойства палладия	В состоянии поставки	Отожженный	Число циклов водородной обработки		
			3	10	20
σ_B , МПа	297	188	212	204	193
$\sigma_{0,2}$, МПа	224	38	68	43	52
δ , %	1,1	33	15	18	12

Бароциклирование проволоочных образцов палладия в условиях ($T = 200$ °C, $P_{H_2} = 0,3$ МПа) [10], т. е. только в области α -фазы, без осуществления фазово-

го гидридного $\alpha \rightarrow \beta$ превращения, и проведенные затем измерения механических свойств бароциклированного палладия показали, что происходит существенное упрочнение металла (см. таблицу).

Таким образом, в работе [10] впервые был экспериментально установлен факт развития внутренней пластической деформации в палладии при насыщении/дегазации его водородом в условиях, исключающих осуществление гидридного превращения. Именно упрочнение палладия, свидетельствующее об измельчении структуры и продуцировании дефектов кристаллического строения, может быть одной из причин индуцированного водородом остаточного формоизменения упругонапряженной пластины. Второй обсуждаемой в [10] причиной может быть установление макроскопического ТБУД-равновесия между неоднородным концентрационным полем в металле и полем внутренних напряжений.

В заключение данного обзора хотелось бы добавить, что все описанные выше эффекты, начиная от диффузионных и заканчивая механическими, представляют не только строго научный интерес для углубления понимания фундаментальных закономерностей взаимодействия водорода с металлами. Их следует учитывать в конкретных технологиях использования систем Ме-Н и водородной обработки металлов.

Выводы

1. Сложная диффузионно-кооперативная природа систем Ме-Н в общем и модельной системы Pd-Н в частности проявляется целым спектром специфических водородоупругих и водородопластических эффектов микро-, мезо- и макроскопических масштабов. Сильные внутренние напряжения, индуцируемые водородом, могут приводить к необратимой пластической деформации металла, а могут релаксировать ранее неизвестными в классическом металлостроении способами, например, возникновением волновых процессов, рождением и движением МеН-солитонов.

2. О силе возникающих водородных напряжений свидетельствует экспериментально зарегистрированный факт развития пластической деформации в области разбавленных твердых растворов водорода в палладии α -PdH_x.

3. Описанные в данной статье экспериментально зарегистрированные эффекты представляют не только строго научный интерес для углубления знаний о фундаментальных закономерностях взаимодействия водорода с металлами, но их следует учитывать в конкретных технологиях использования систем Ме-Н и водородной обработки материалов.

Список литературы

1. Взаимодействие изотопов водорода с конструкционными материалами. IHISM'15 Junior. Сборник тезисов докладов 10 Международной Школы молодых ученых и специалистов им. А.А. Курдюмова. Москва, 28 июня - 4 июля 2015, НИЦ «Курчатовский институт».
2. Гольцов В.А. Фундаментальные основы водородной обработки материалов // Альтернативная энергетика и экология – ISJAE. 2014. № 1 (141). С. 42-69.
3. Водород в металлах / Под ред. Г. Алефельда и И. Фелькля. Пер с англ. М.: Мир, 1981. Т. 1, Т. 2.
4. Глухова Ж.Л., Гольцов В.А. Явление водородоупругости в системах металл-водород // Альтернативная энергетика и экология – ISJAE. 2014. № 1 (141). С. 138-151.
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. Гольцова М.В., Артеменко Ю.А., Жиров Г.И. Гидридные превращения: природа, кинетика, морфология // Альтернативная энергетика и экология – ISJAE. 2014. № 1 (141). С. 70-84.
7. Гольцова М.В. Структурные изменения в приповерхностных слоях палладия и сплавах палладий-водород, индуцированные водородом // Альтернативная энергетика и экология – ISJAE. 2014. № 1 (141). С. 97-110.
8. Гольцова М.В., Любименко Е.Н. Особенности формирования градиентного сплава палладий-водород и формоизменение палладиевой пластины в процессе одностороннего насыщения водородом // Физика металлов и металловедение. 2011. Т. 112, № 4. С. 393-403.
9. Гольцова М.В., Любименко Е.Н. Экспериментальные особенности и феноменологическая модель формоизменения палладиевой пластины при ее одностороннем насыщении водородом // Альтернативная энергетика и экология – ISJAE. 2014. № 1 (141). С. 152-166.
10. Котельва Р.В., Гольцова М.В. Формоизменение упругонапряженной палладиевой пластины при ее двустороннем насыщении водородом // Альтернативная энергетика и экология – ISJAE. 2014. № 1 (141). С. 167-174.
11. Гольцов В.А. О природе диффузионно-кооперативных (гидридных) превращений // Изв. вузов. Цветная металлургия. 1987. № 1. С. 88-96.
12. Жиров Г.И., Гольцова М.В. Экспериментальное подтверждение явления термо-баро-упруго-диффузионного равновесия превращающихся фаз при гидридных превращениях // Физика металлов и металловедение. 2002. Т. 94, № 1. С. 70-74.

References

1. Vzaimodejstvie izotopov vodoroda s konstrukcionnymi materialami. IHISM'15 Junior. Sbornik tezisov dokladov 10 Meždunarodnoj Školy molodyh učenyh i specialistov im. A.A. Kurdûmova. Moskva, 28 iûnâ - 4 iûlâ 2015, NIC «Kurčatovskij institut».
2. Gol'cov V.A. Fundamental'nye osnovy vodorodnoj obrabotki materialov // Al'ternativnaâ ènergetika i èkologiâ – ISJAE. 2014. № 1 (141). S. 42-69.
3. Vodorod v metallah / Pod red. G.Alefel'da i I. Fel'klâ. Per s angl. M.: Mir, 1981. T. 1, T. 2.
4. Gluhova Ž.L., Gol'cov V.A. Âvlenie vodorodouprugosti v sistemah metall-vodorod // Al'ternativnaâ ènergetika i èkologiâ – ISJAE. 2014. № 1 (141). S. 138-151.
5. Gol'cov V.A. Âvleniâ, obuslovlennye vodorodom i inducirovannymi im fazovymi prevrašeniâmi // Vzaimodejstvie vodoroda s metallami / Otv. red. A.P. Zaharov. M.: Nauka, 1987. Gl. 9. S. 264-292.
6. Gol'cova M.V., Artemenko Ū.A., Žirov G.I. Gidridnye prevrašeniâ: priroda, kinetika, morfologiâ // Al'ternativnaâ ènergetika i èkologiâ – ISJAE. 2014. № 1 (141). S. 70-84.
7. Gol'cova M.V. Strukturnye izmeneniâ v pripoverhnostnyh sloâh palladiâ i splavah palladij-vodorod, inducirovannye vodorodom // Al'ternativnaâ ènergetika i èkologiâ – ISJAE. 2014. № 1 (141). S. 97-110.
8. Gol'cova M.V., Lûbimenko E.N. Osobennosti formirovaniâ gradientnogo splava palladij-vodorod i formoizmenenie palladievoj plastiny v processe odnostoronnego nasyšeniâ vodorodom // Fizika metallov i metallovedenie. 2011. T. 112, № 4. S. 393-403.
9. Gol'cova M.V., Lûbimenko E.N. Èksperimental'nye osobennosti i fenomenologičeskaâ model' formoizmeneniâ palladievoj plastiny pri ee odnostoronnem nasyšeniî vodorodom // Al'ternativnaâ ènergetika i èkologiâ – ISJAE. 2014. № 1 (141). S. 152-166.
10. Kotel'va R.V., Gol'cova M.V. Formoizmenenie uprugonaprâžennoj palladievoj plastiny pri ee dvustoronnem nasyšeniî vodorodom // Al'ternativnaâ ènergetika i èkologiâ – ISJAE. 2014. № 1 (141). S. 167-174.
11. Gol'cov V.A. O prirode diffuzionno-kooperativnyh (gidridnyh) prevrašenij // Izv. vuzov. Cvet-naâ metallurgiâ. 1987. № 1. S. 88-96.
12. Žirov G.I., Gol'cova M.V. Èksperimental'noe potvrždenie âvleniâ termo-baro-uprugo-diffuzionnogo ravnovesiâ prevrašâûšisâ faz pri gidridnyh prevrašeniâh // Fizika metallov i metal-lovedenie. 2002. T. 94, № 1. S. 70-74.
13. Žirov G.I., Gol'cov V.A., Glâkov D.A. Mehaničeskie svojstva otožžennogo i vodorodofazonaklepannogo gidrida palladiâ // Fizika metallov i metallovedenie. 2004. T. 97, № 3. S. 113-120.

13. Жиров Г.И., Гольцов В.А., Гляков Д.А. Механические свойства отожженного и водородофазонакленного гидрида палладия // Физика металлов и металловедение. 2004. Т. 97, № 3. С. 113-120.

14. Жиров Г.И. Отожженный и водородофазонакленный гидрид палладия: методики получения и механические свойства // Физика и техника высоких давлений. 2003. Т. 13, № 2. С. 71-82.

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

16. Гольцова М.В. Структурные изменения в приповерхностных слоях палладия и сплавах палладий-водород, индуцированные водородом // Альтернативная энергетика и экология – ISJAEE. 2014. №1 (141). С. 97-110.

17. Беляев Н.М. Сопротивление материалов. М.: Наука, 1976.

18. Гольцов В.А., Редько А.Л., Глухова Ж.Л. Термодинамические основы явления водородоупругости // Физика металлов и металловедение. 2003. Т. 95, № 1. С. 21-26.

14. Žirov G.I. Otožžený i vodorodofazonaklepanýj gidrid palladiâ: metodiki polučeniâ i mehaničeskie svojstva // Fizika i tehnika vysokih davlenij. 2003. T. 13, № 2. S. 71-82.

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

16. Gol'cova M.V. Strukturnye izmeneniâ v pripoверхnostnyh sloâh palladiâ i splavah palladij-vodorod, inducirovannye vodorodom // Al'ternativnaâ ènergetika i èkologiâ – ISJAEE. 2014. №1 (141). S. 97-110.

17. Belâev N.M. Soprotivlenie materialov. M.: Nauka, 1976.

18. Gol'cov V.A., Red'ko A.L., Gluhova Ž.L. Termodinamičeskie osnovy âvleniâ vodorodouprugosti // Fizika metallov i metallovedenie. 2003. T. 95, № 1. S. 21-26.

Транслитерация по ISO 9:1995

