

ГИДРИДНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В СИСТЕМЕ Pd-H. СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ПАЛЛАДИЯ И ЕГО ГИДРИДА

М. В. Гольцова, Г. И. Жиров

Белорусский национальный технический университет,
Минск, Республика Беларусь
m_goltsova@mail.ru

Представлен обзор современных представлений и экспериментально полученных данных о природе гидридных превращений в системах металл-водород, кинетике и морфологии продуктов превращения в системе палладий-водород, а также о структуре и свойствах гидрида палладия.

Введение

Водород является примесью, неоднозначно изменяющей свойства металлических материалов. В ряде случаев он вызывает водородную хрупкость [1] и неконтролируемое разрушение. Однако существует широкий спектр металлов и сплавов, которые способны улучшать свои структуру и свойства под воздействием водорода. К улучшаемым водородом материалам относятся: титановые сплавы [2], сплавы типа NdFeB для постоянных магнитов, алюминиевое литье, и другие [3].

Такое многогранное влияние водорода на металлы обусловлено тем, что водород, растворяясь в металле, изменяет все его свойства: физические химические, физико-химические и механические [4, 5]. На физическом уровне меняется электронная структура материала, увеличивается равновесная концентрация вакансий, и соответственно, возрастает диффузионная подвижность атомов компонентов сплавов, и т. д. На химическом уровне особую роль играет то, что водород – сильный восстановитель, и реагирует с оксидами, карбидами, вследствие чего осуществляется не прямое легирование матрицы, модифицируются поверхностные слои материала. Физико-химическая компонента водородного воздействия состоит в том, что водород приводит к потере материалом термодинамической стабильности и, соответственно, к нарушениям термодинамических условий существования материала и его отдельных фаз. В результате возникает так называемый «искусственный», индуцированный водородом полиморфизм и изменяются термодинамические условия для осуществления природного полиморфизма. Наконец, механическая компонента водородного воздействия обусловлена тем, что водород, растворенный в материале, вызывает сильное расширение кристаллической решетки и, соответственно, любые неоднородности и перераспределения, любые градиенты концентрации водорода, обусловленные внешними или внутренними факторами, приводят к появлению, перераспределению и релаксации внутренних водо-

родных концентрационных (ВК) напряжений, и обусловленными этим водородоупругими и водородопластическими эффектами [4, 5]. Все это порождает многообразие явлений и эффектов в системах Me-H в целом и в системе Pd-H, в частности. В данном докладе обобщены результаты многолетних систематических исследований гидридных превращений в системе Pd-H и свойств гидрида палладия.

Фазовые превращения, индуцированные водородом в металлах и природа гидридных превращений

Существуют четыре типа фазовых превращений, инициированных водородом в металлах и металлических материалах. Они классифицированы в [5]. Согласно этой классификации, различают:

- *Гидридные превращения.*

Они осуществляются в гидридообразующих материалах при температурах $T < (0,2-0,45)T_{пл}$. При этих температурах диффузия атомов матрицы полностью подавлена, а диффузия атомов водорода осуществляется. Примером таких превращений служат гидридные превращения в Pd, Nb, Ta, V.

- *Диффузионные фазовые превращения.*

Осуществляются при температурах $T > (0,2-0,45)T_{пл}$, в материалах, которые состоят из гидридообразующих и негидридообразующих металлов одновременно.

Примеры – превращения в интерметаллиде $Nd_2Fe_{14}B$, описываемые формулой



- *Промежуточные фазовые и структурные превращения, индуцированные водородом*

Имеют место при $T \approx (0,2-0,45) T_{пл}$ в сплавах и интерметаллидах, таких как Zr_3Rh , Ti_3Ga , $Pd_{0,6}Cu_{0,4}$. Для превращений этого типа характерны черты как гидридных, так и диффузионных превращений. Водородная обработка, основанная на этих превращениях, позволяет достичь аморфизации, упорядочения-разупорядочения, и т. д.

- *Фазовые превращения, контролируемые водородным воздействием*

Пример: временное обратимое легирование водородом титановых сплавов, стабилизирующее высокотемпературную β -фазу, перераспределение легирующих элементов и спектр структурно-фазовых изменений, зависящих от температурных условий и содержания в сплаве водорода.

Многие исследователи отмечали в своих работах необычность гидридных превращений. Высказывались предположения, что гидридные превращения по своей природе имеют мартенситный (Zr-H), диффузионный (Nb), или бейнитный характер.

В 1980-х был осуществлен синтез представлений о гидридных превращениях и было показано, что они принципиально отличны от хорошо изученных классических фазовых переходов (мартенситных, диффузионных и т. д.).

При низких температурах диффузия атомов металла полностью подавлена, в то время как диффузия водорода не может быть подавлена даже при гелиевых температурах. Соответственно, гидридные превращения осуществляются по диффузионно-кооперативному механизму. Важной отличительной чертой гидридных превращений, является то, что внутренние водородные напряжения играют главную роль в развитии гидридных превращений.

Это напряжения двух видов. Первый вид обусловлен разностью удельных объемов превращающихся фаз («водородофазовые напряжения» или ВФ-напряжения). Второй вид напряжений обусловлен тем, что атомы водорода расширяют кристаллическую решетку металла, и градиент концентрации водорода вызывает возникновение водородных концентрационных напряжений (ВК-напряжения). Соответственно, любые перераспределения водорода вызывают появление ВК-напряжений, вследствие формирования градиента концентраций водорода в металле.

Фундаментальной особенностью гидридных превращений является то, что поля водородных напряжений и поля водородных концентраций взаимобусловлены и синергетически реагируют на все внешние параметры и на развитие гидридного превращения. Поэтому, несмотря на сходство с мартенситным превращением, для гидридных превращений положение о термоупругом равновесии превращающихся фаз оказывается недостаточным. При гидридных превращениях работает термо(баро)-упруго-диффузионное равновесие превращающихся фаз – ТБУД-равновесие [5].

Условие ТБУД-равновесия требует, чтобы поток водорода через фазовые границы был равен нулю:

$$\nabla[D\nabla C - DC(RT)^{-1} \nabla U] = 0, \quad (1)$$

где $D = f(C, T)$ – эффективный коэффициент диффузии водорода; $C = f(x, y, z, T)$ – концентрация водорода; $U = f(C, m)$ – потенциал поля водородного напряжения; $m = f(C, T)$ – модуль упругости решетки; R – газовая постоянная; T – температура.

Явление ТБУД-равновесия широко наблюдается при гидридных превращениях в системе Pd-H. Экспериментальное подтверждение ТБУД-равновесия превращающихся фаз при гидридном превращении дано в работе [6].

Система Pd-H – модель для изучения основных закономерностей взаимодействия водорода с металлами и металлическими материалами

Традиционно модельной системой для изучения основных закономерностей взаимодействия водорода с металлами является термодинамически открытая система палладий-водород [7]. Она относится к системам, претерпевающим распад твердого раствора, и обладает относительно простой диаграммой состояния, показанной на рис. 1. Купол на диаграмме (рис. 1) ограничивает двухфазную область.

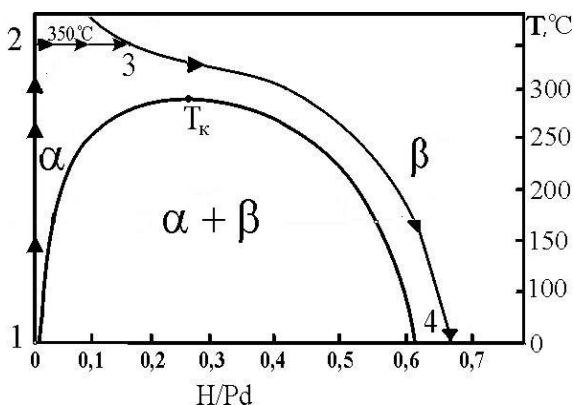


Рис. 1. Равновесная диаграмма состояния системы Pd-H [7] и схема насыщения палладиевого образца водородом «в обход» купола двухфазной области.

В условиях, соответствующих области слева от купола, существует разбавленный твердый раствор водорода в палладии (α -фаза), справа от купола – насыщенный твердый раствор водорода в палладии, (обозначается β -фаза, реже – α' -фаза). Если при насыщении палладия водородом до состава β -фазы фигуративная точка образца пересекает двухфазную область, в образце развивается гидридное превращение. Продукты гидридного превращения не выявляются травлением, поэтому их морфологию изучают, исследуя *in situ* развитие поверхностного рельефа на предварительно подготовленном металлографическом шлифе в оптический микроскоп в косом освещении.

В работе [8] показано, что во время гидридных превращений, как $\alpha \rightarrow \beta$, так и $\beta \rightarrow \alpha$, предварительно подготовленный металлографический шлиф необратимо деформируется. Если же палладиевый образец медленно насыщать водородом до состава β -фазы в «обход» купола двухфазного состояния, т. е. таким образом, чтобы фигуративная точка образца не пересекала двухфазную область, то гидридное превращение не развивается и металлографический шлиф остается в целом неизменным [8, 9].

Результаты изучения кинетических и морфологических закономерностей гидридных превращений в системе Pd-H были вначале обобщены в коллективной монографии на английском языке [3], а затем в специальном выпуске российского научного журнала «Альтернативная энергетика и экология» на русском языке [10].

Кинетика и морфология продуктов гидридных превращений в системе Pd-H

Поскольку система Pd-H является термодинамически открытой, инициировать гидридное превращение можно двумя путями: либо изменением температуры, либо изменением давления водорода. Исследования показали, что способ инициации превращения не влияет на тип диаграммы, описывающей скорость гидридного превращения. Кинетика прямых гидридных превра-

щений описывается классическими С-образными диаграммами, характерными для различных типов превращений в сталях и сплавах при охлаждении: нормальных (диффузионных), промежуточных (бейнитных) и даже для мартенситных превращений в некоторых сплавах. Причиной С-образной формы кривых зависимости степени изотермического превращения от температуры и времени являются противоположные температурные зависимости числа зародышей, способных к росту, и скорости диффузионного транспорта водорода к этим зародышам. С понижением температуры превращения число зародышей экспоненциально увеличивается, а скорость диффузионного транспорта водорода экспоненциально уменьшается. Это и обуславливает тот факт, что с увеличением переохлаждения скорость гидридного $\alpha \rightarrow \beta$ превращения сначала возрастает, достигая максимума, а затем уменьшается.

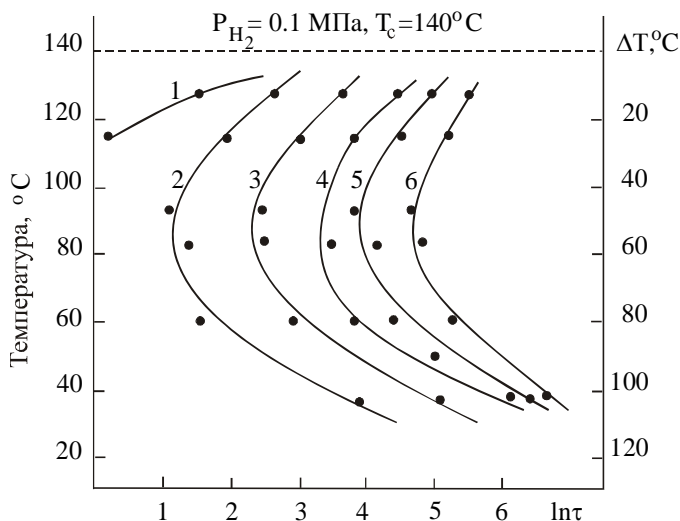


Рис. 2. Изотермическая кинетическая диаграмма прямых гидридных фазовых превращений: 1 – 0 % превращения, 2 – 5 %, 3 – 20 %, 4 – 50 %, 5 – 70 %, 6 – 90 % [8, 9]

Для кинетики обратных гидридных превращений характерен принципиально другой тип диаграмм, подобный диаграммам, описывающим превращения в сталях при нагреве. Оба фактора (диффузия и скорость зарождения новой фазы) изменяются в одном направлении, что и инициирует превращение перегрев или снижение давления водорода ниже критического для данной температуры. Эта ситуация полностью аналогична таковой, характеризующей прямое и обратное превращения в сталях. Любопытно, что в интерметаллических сплавах типа $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, TbFe_2 , DyFe_2 , в которых реализуются индуцированные водородом диффузионные превращения, сохраняется такая же закономерность кинетики диффузионных прямых и обратных превращений, индуцированных водородом: прямые диффузионные превращения описываются С-образными диаграммами, а обратные диффузионные превращения описываются диаграммами, подобным диаграммам, описывающим превращения в сталях и сплавах при нагреве [11].

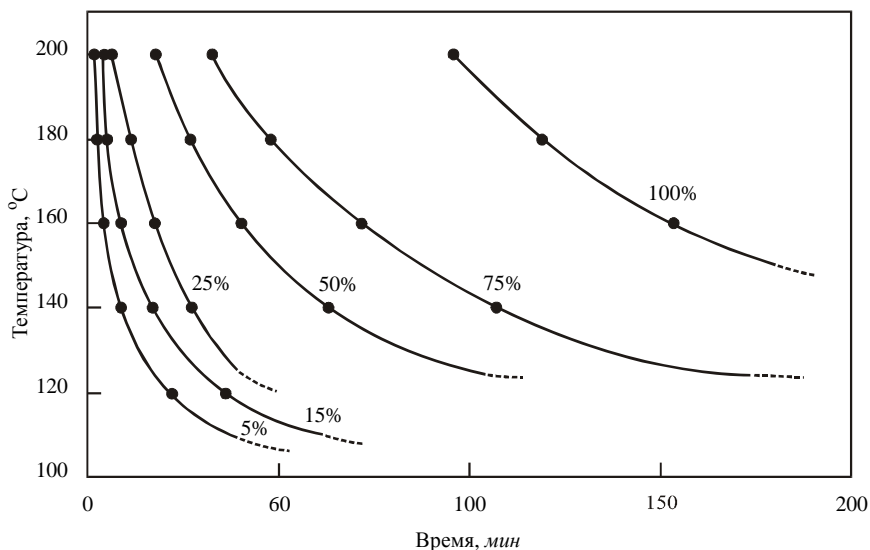


Рис. 3. Изотермическая диаграмма обратного $\beta \rightarrow \alpha$ гидридного фазового превращения инициированного перепадом давления водорода в системе палладий-водород при низких температурах [8, 9]

Вторым характерным моментом для кинетики обратного гидридного превращения является сильное изменение скорости превращения с изменением температуры. Например, при уменьшении температуры от 270 до 150 °C истинный коэффициент диффузии водорода уменьшается менее чем в 5 раз (от $21 \cdot 10^{-9}$ до $4,84 \cdot 10^{-9}$ м²/с), а зарегистрированная скорость обратного $\beta \rightarrow \alpha$ превращения уменьшается при данных температурах в 10 раз [9]. Другой пример: если бы время превращения и дегазации зависело бы только от скорости диффузии водорода в палладию, то, как показывают расчеты с использованием известных коэффициентов диффузии водорода в палладию 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 оказывается в 60–100 раз больше.

Есть веские основания полагать, что именно зарождение и релаксация водородных напряжений во время гидридных превращений вызывают их замедление при слабом перегреве и низких температурах. При более высоких температурах влияние водородных напряжений радикально снижается, и в области температур от ~240 до 290 °C обратное $\beta \rightarrow \alpha$ превращение протекает очень быстро. Это хорошо иллюстрирует рис. 4. На рис. 4 кривая 1, рассчитанная на основе экспериментальных результатов, представляет среднюю скорость $\beta \rightarrow \alpha$ превращения (для 50 % превращения) в зависимости от температуры. Кривая 2 показывает температурную зависимость разности удельных объемов β - и α -фаз (ΔV) как функцию температуры. Кривые 1 и 2 хорошо коррелируют. Поскольку ΔV отражает водородные напряжения, индуцированные вследствие $\beta \rightarrow \alpha$ превращения, то эта корреляция подтверждает огромную важность водородных напряжений в замедлении $\beta \rightarrow \alpha$ превращения при низких температурах и в его ускорении при высоких температурах.

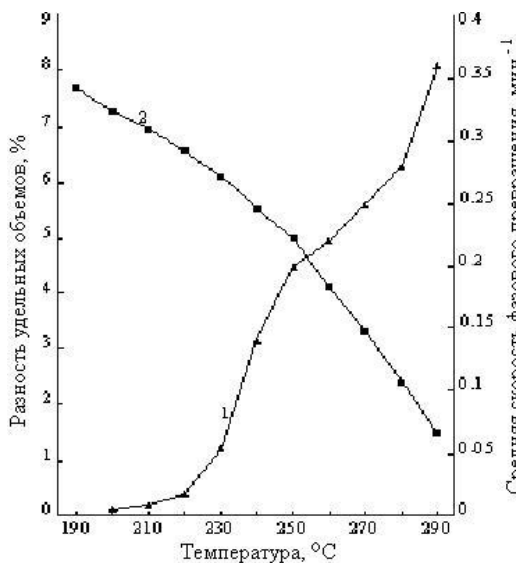


Рис. 4. Удельные объемы превращающихся фаз и средняя скорость $\beta \rightarrow \alpha$ превращения как функция температуры [9]

Другой причиной сильного торможения $\beta \rightarrow \alpha$ гидридного превращения и дегазации β -фазы палладия в условиях низких температур и полной непрерывной откачки водорода из рабочей камеры установки может являться критическое замедление диффузии водорода вблизи кривой расслоения на диаграмме состояния системы Pd–H (ранее в литературе обсуждалась такая возможность для системы Nb–H). Возможный вклад этого фактора – вклад критического замедления диффузии – был проанализирован с использованием разработанной модели критического замедления диффузии водорода в палладии. Было показано, что в модели критического замедления диффузии водорода в палладии временная зависимость дегазации образца β -гидрида палладия хорошо описывается выражением

$$\bar{c}(t) = C_{\beta} + \frac{C_0 - C_{\beta}}{1 + \gamma t}, \quad (2)$$

где C_{β} – концентрация водорода в образце «на кривой расслоения» со стороны β -фазы; C_0 – начальная концентрация водорода в образце в данных экспериментальных условиях; t – время; γ – некоторый параметр, зависящий от симметрии образца [12].

Расчеты по формуле (2) и сопоставление результатов расчета с экспериментальными результатами показало хорошее качественное согласие теории и эксперимента.

Для исследований морфологии продуктов прямого гидридного превращения было применено фотографирование, при исследовании обратных гидридных превращений применяли видеозапись процессов превращения в реальном времени. Было установлено, что как прямые, так и обратные гидрид-

ные превращения в системе палладий–водород развиваются по классическому механизму зарождения и роста зародышей (рис. 5). Этот механизм работает вне зависимости от способа инициирования превращения: путем повышения температуры либо путем понижения давления водорода. Этот фундаментальный результат показывает, что даже для принципиально отличных от сталей и сплавов термодинамически открытых систем Me–H работают общие закономерности фазовых превращений в твердом теле.

Форма выделяющихся продуктов гидридных превращений зависит от многих факторов. При низких температурах выделяющаяся новая фаза массивна, неравносна, формируется сильнодеформированный рельеф превращения. Возможны торможения растущих массивных зародышей вплоть до полной остановки роста, срыв равновесия путем смены структурного механизма гидридного $\alpha \rightarrow \beta$ превращения (выброса игловидного отростка от массивной фазы и дальнейший его рост).

Интересной особенностью морфологии продуктов гидридных превращений является то, что при низких температурах (100–130°) крупные выделения α -фазы составляют на полированной поверхности хорошо ограненные впадины, так что в целом по завершении превращения исходно полированная поверхность шлифа переходит в необратимо измененную сильно деформированную поверхность.

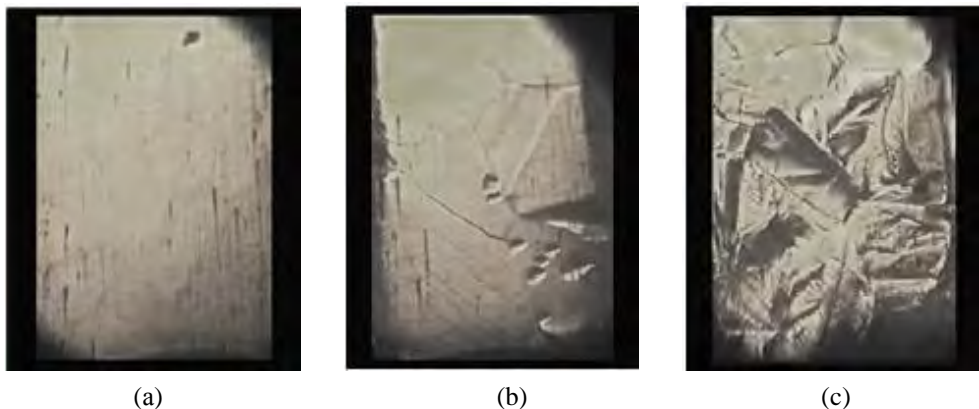


Рис. 5. Предварительно полированный шлиф (а), развитие зародышей (б) и необратимо деформированный на финальных стадиях обратного гидридного $\beta \rightarrow \alpha$ превращения рельеф (с) [8, 9]

Было установлено, что изменение температуры обратного гидридного превращения всего на 90 °С (от 100 до 190 °С) вызывает изменение средней скорости фазового перехода в приповерхностных слоях палладия в более чем 1100 раз (т. е. более чем на 3 порядка!), что проиллюстрировано на рис. 6.

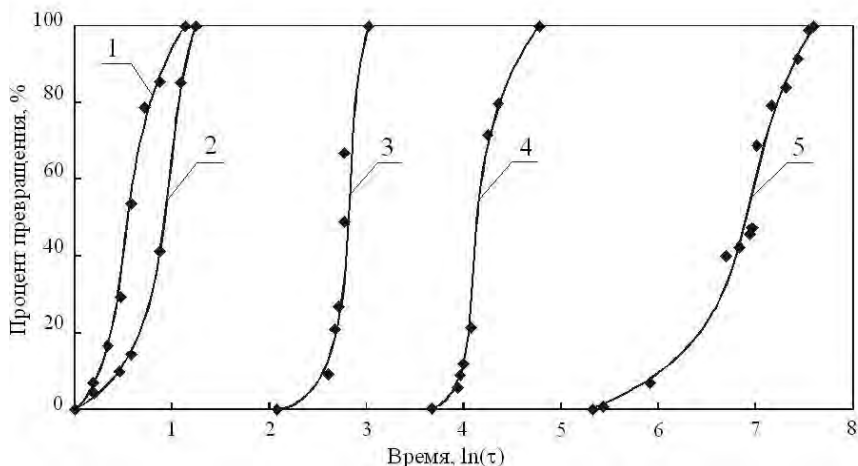


Рис. 6. Прирост новой фазы в приповерхностных слоях при обратных гидридных превращениях. 1 – 190 °С, 2 – 170 °С, 3 – 150 °С, 4 – 130 °С, 5 – 100 °С

С ростом температуры превращения рельеф α -выделений постепенно сглаживается и выше 230 °С обратное $\beta \rightarrow \alpha$ фазовое превращение вообще не вызывает каких-либо изменений на полированной поверхности металла, что так же может быть непротиворечиво объяснено ослаблением водородофазовых напряжений с повышением температуры эксперимента.

Водородофазовый наклеп и его влияние на микроструктуру и тонкую структуру палладия

В результате гидридных фазовых превращений металлы и сплавы сильно упрочняются и изменяются все их физические свойства (это явление получило название «водородофазовый наклеп» (ВФН)) [13]. Водородофазовый наклеп состоит в том, что под воздействием водорода и индуцированных им фазовых гидридных превращений происходит управляемое упрочнение металла, изменение его структуры и всего комплекса физических свойств [13]. Явление ВФН было изучено вначале на палладии, затем – на ниобии [14].

Влияние ВФН на размеры зерен

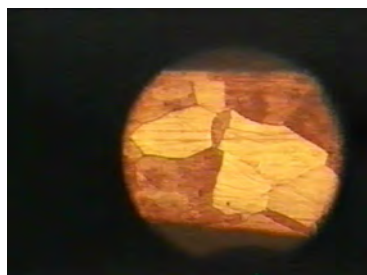
В работе [15] использовали образцы из чистого палладия (99,98 %) в виде проволоки диаметром 0,5 мм, длиной 23 мм. Образцы предварительно отжигали в вакууме при температуре 1000 °С в течение 1 ч для получения крупного зерна. Далее на образцах готовили продольные металлографические шлифы и травлением с механической полировкой выявляли микроструктуру металла, которую фотографировали (пример микроструктуры отожженного металла показан на рис. 7,а).

Далее эти микрошлифы монтировали в рабочую камеру водородо-вакуумной установки ВВУ-2. Установка позволяет испытывать образцы в атмосфере водорода при давлениях до 2,5 МПа и в вакууме, а также при температурах от комнатной до 600 °С. Для насыщения образцов «в обход» купола

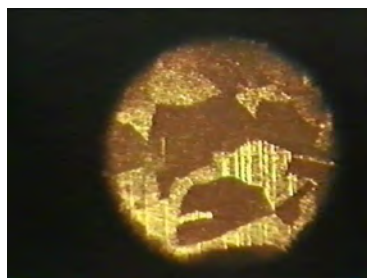
двухфазной области (согласно схеме на рис. 1) их нагревали в вакууме до 350 °С. Затем в камеру напускали водород со скоростью 0,1–0,2 МПа/мин, до давления 2,3 МПа. Насыщение образца водородом отслеживали по изменению удельного электросопротивления. В условиях (350 °С, $P_{H_2} = 2,3$ МПа) образец выдерживали в течение 10 мин для полной стабилизации его удельного электросопротивления, что свидетельствует о завершении процесса поглощения водорода палладием. После выдержки образец охлаждали, средняя скорость охлаждения составила 2 °С/мин. После охлаждения до температуры эксперимента, выбранной из интервала (100–292 °С), давление водорода в рабочей камере снижали до значения, критического для данной температуры. В соответствии с диаграммой состояния системы Pd–H, испытываемый образец теперь представлял собой ненаклепанную β -фазу по всему своему объему.

Далее в изотермических условиях проводили непрерывную откачку водорода из рабочей камеры, пока значение удельного электросопротивления не становилось равным таковому для чистого палладия. После завершения откачки водорода образцы охлаждали, рабочую камеру открывали, образцы извлекали, снова шлифовали, полировали, травили и фотографировали микроструктуру. Таким образом было изучено изменение микроструктуры образцов после обратного $\beta \rightarrow \alpha$ гидридного превращения при 100, 170 и 200 °С.

Пример микроструктуры палладия после обратного $\beta \rightarrow \alpha$ гидридного превращения при температуре 170 °С представлен на рис. 7. Из рис. 7 можно сделать заключение, что размер зерна палладия после одного цикла обратного $\beta \rightarrow \alpha$ гидридного превращения остается практически неизменной. Действительно, если средний диаметр зерна до водородной обработки при 100 °С составлял $6,2 \cdot 10^{-5}$ м, то после нее – $4,5 \cdot 10^{-5}$ м. Для температуры обработки 170 °С эти цифры составили $8,9 \cdot 10^{-5}$ м (до) и $8,4 \cdot 10^{-5}$ м (после); а для 200 °С – $1 \cdot 10^{-4}$ м и $0,8 \cdot 10^{-4}$ м, соответственно.



а



б

Рис. 7. Микроструктура палладия до (а) и после (б) обратного $\beta \rightarrow \alpha$ гидридного превращения при 170 °С [15]

Таким образом, из проведенных экспериментов следует однозначный вывод: обратное $\beta \rightarrow \alpha$ гидридное превращение в системе Pd–H не вызывает изменения размера зерна палладия.

Изменения тонкой структуры гидрида палладия при водородофазовом наклепе

Образцы длиной 28 мм стачивали на 0,2–0,25 мм так, чтобы каждый образец имел плоский продольный шлиф. Подготовленные таким образом образцы отжигали в вакууме при 750 °С в течение 0,5 ч. Затем их подвергали водородной обработке: насыщали водородом «в обход» купола двухфазного состояния. Затем в полученном ненаклепанном малодефектном образце β -PdH_x инициировали однократное $\beta \rightarrow \alpha$ гидридное превращение и последующую полную эвакуацию водорода. После водородной обработки образцы разрезали на мерные отрезки длиной 6 мм, из которых формировали систему образцов с общей плоской поверхностью размерами 6×3,5 мм. Полученную систему образцов юстировали в центре кюветы рентгеновского дифрактометра ДРОН-2 с компьютерным сбором и обработкой информации в излучении CuK_α. Дифракционные спектры получали в дискретном режиме с интервалом изменения углов $\Delta 2\theta = 0,02^\circ$. Экспозиция в каждой точке менялась от 20 с для сильных линий до 60 с для слабых. Исползованная методика соответствовала общепринятым стандартам. Результаты обработки экспериментальных результатов приведены на рис. 8 и 9 [16].

Итак, водородофазовый наклеп палладия, достигаемый при водородной обработке, включающий одно полное $\beta \rightarrow \alpha$ гидридное фазовое превращение и полную эвакуацию водорода из палладия, вызывает характерные изменения тонкой структуры палладия: плотность дислокаций возрастает на ~2 порядка, блоки мозаики измельчаются в ~5 раз и достигают 0,1 мкм, а микроискажения возрастают на порядок.

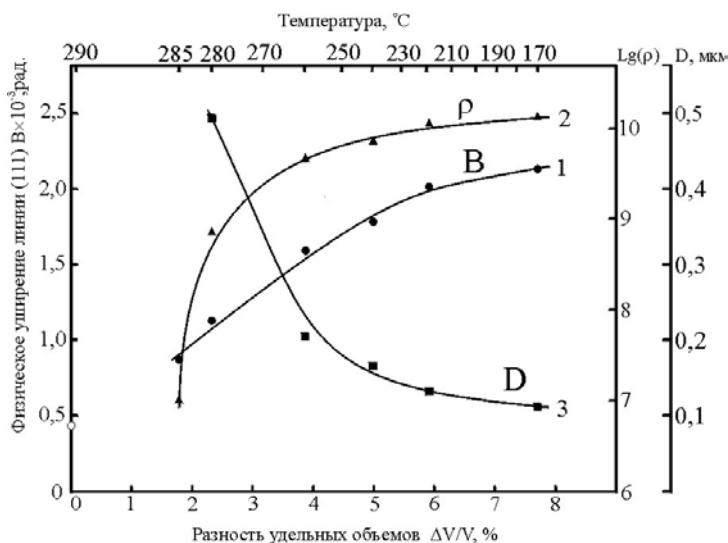


Рис. 8. Зависимость изменения физического уширения (1) линии (111), плотности дислокаций (2), размеров блоков мозаики (3) палладия при водородофазовом наклепе от разности удельных объемов α - и β -фаз и температуры, при обратном $\beta \rightarrow \alpha$ гидридном фазовом превращении [16]

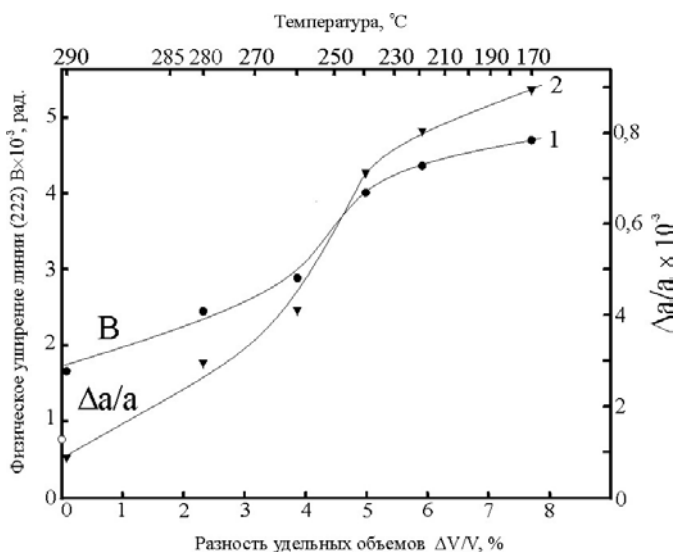


Рис. 9. Зависимость изменения физического уширения (1) линии (222) и величины микроискажений (2) палладия при водородофазовом наклепе от разности удельных объемов α - и β -фаз и температуры, при обратном $\beta \rightarrow \alpha$ гидридном фазовом превращении [16]

Влияние водородофазового наклепа на свойства палладия

В работе [14] было показано изменение механических свойств предварительно отожженного палладия (проволока диаметром 0,5 мм) при его ВФН обработке. С этой целью образцы помещали в атмосферу водорода и насыщали водородом. Гидридные $\alpha \rightarrow \beta \rightarrow \alpha$ превращения достигали термоциклированием ($20 \leftrightarrow 250^{\circ}\text{C}$) в атмосфере водорода. После заданного числа $\alpha \rightarrow \beta \rightarrow \alpha$ превращений образцы полностью дегазировали.

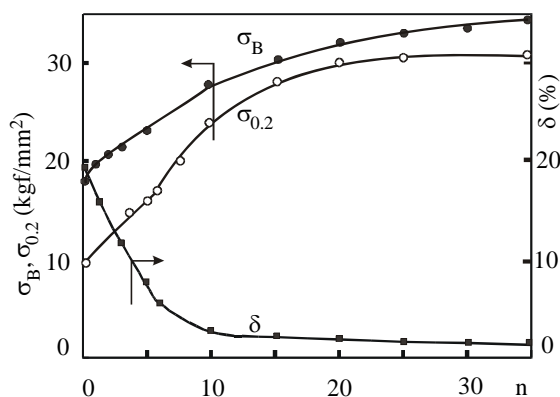


Рис. 10. Изменение механических свойств предварительно отожженного палладия, (из работы [14])

Как видно из рис. 10, по мере увеличения числа фазовых переходов палладий закономерно упрочняется, а его пластичность, соответственно, уменьшается. В итоге при числе циклов фазовых переходов $n > 30$ предел прочности палладия возрастает почти в 2 раза, предел текучести – почти в 3 раза, а относительное удлинение уменьшается до 1 %.

Таково влияние многократного ВФН на свойства палладия. Для понимания природы влияния водорода на свойства металлических материалов в целом, и палладия в частности, было решено изучить, как повлияет на свойства палладия однократное $\beta \rightarrow \alpha$ гидридное превращение, инициированное в ненаклепанном β -гидриде палладия, полученном предварительным насыщением палладия водородом «в обход» купола двухфазной области на диаграмме состояния системы Pd-H [17, 18].

Материалом, как и во всех предыдущих экспериментах, служил чистый палладий 99,98 %, \varnothing 0,5 мм. Образцы длиной 165 мм отжигали в вакууме при 750 °С в течение 0,5 ч. Затем их подвергали водородной обработке: насыщали водородом «в обход» купола двухфазного состояния в специальной водородо-вакуумной установке согласно схеме, представленной на рис. 1. Механические испытания образцов после их водородной обработки проводили при комнатной температуре на разрывной машине модели РМУ-0,05-1, длина рабочей части образцов составляла 100 мм. Подробно методика экспериментов описана в [18]. 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 , %. Приборная относительная ошибка измерения механических свойств составляла 1–2 %.

Как видно из табл. 1, водородная обработка, проведенная по разработанной методике «в обход» купола двухфазного состояния обеспечила получение гидрида палладия в отожженном состоянии. Действительно, механические свойства полученных гидридов близки к свойствам исходного отожженного палладия.

Таблица 1

Механические свойства отожженного палладия и гидрида палладия [18]

№ п/п	Материал	Обработка	Предел прочности σ_b , Н/мм ²	Условный предел текучести $\sigma_{0,2}$, Н/мм ²	Относительное удлинение δ , %
1	Pd	отжиг при 750 °С, 0,5 ч	188	38	33
2	PdH _{0,69}	насыщение водородом отожженного палладия «в обход» купола при 310 °С, $P_{H_2 \max} = 2,3$ МПа	179	37	35
3	PdH _{0,69}	насыщение водородом отожженного палладия «в обход» купола при 350 °С, $P_{H_2 \max} = 2,3$ МПа	200	31	34

Итак, гидрид палладия по своей природе в отожженном состоянии является мало прочным и высоко пластичным материалом. Подчеркнем не тривиальность этого результата, так как традиционно считается, что гидриды являются исходно хрупкими материалами [19].

Далее для экспериментов были выбраны образцы без предварительного отжига, т. е. «нагартованные», в состоянии поставки. Степень деформации таких образцов составляет 95 %. После измерения механических свойств исходного, нагартованного палладия в состоянии поставки, (их уровень составил $\sigma_b = 302 \text{ Н/мм}^2$, $\sigma_{0,2} = 236 \text{ Н/мм}^2$, $\delta = 1\%$), экспериментальные образцы и образцы-свидетели помещали в рабочую камеру специальной водородо-вакуумной установки. Рабочую камеру вакуумировали, образцы нагревали до $130 \text{ }^\circ\text{C}$. При этой температуре в рабочую камеру подавали водород со скоростью $0,1 \text{ МПа/мин}$ до давления $2,5 \text{ МПа}$. Иными словами, образцы наводороживали таким образом, что они претерпевали прямое гидридное фазовое $\alpha \rightarrow \beta$ превращение. По достижении давления $2,5 \text{ МПа}$ делали изотермобарическую выдержку, отслеживая изменение удельного электросопротивления образца-свидетеля, до полного насыщения деформированного палладия водородом. Механические свойства наклепанного β -гидрида палладия, как оказалось, имеют следующие характеристики: $\sigma_b = 280 \text{ Н/мм}^2$, $\sigma_{0,2} = 180 \text{ Н/мм}^2$, $\delta = 1 \%$. Рекристаллизационный отжиг каждой партии полученного упрочненного β -гидрида палладия (3 образца) осуществляли сразу и непосредственно в установке ВВУ-3 путем их нагрева со скоростью $4\text{--}5^\circ\text{C/мин}$ в водороде ($P_{\text{H}_2} = 2,5 \text{ МПа}$) до заданной температуры, выбранной из интервала $170\text{--}700 \text{ }^\circ\text{C}$. После стабилизирующей выдержки (5 мин) образцы отжигали в течение 90 мин. По окончании рекристаллизационного отжига рабочую камеру без откачки водорода охлаждали сначала вместе с печью до $150 \text{ }^\circ\text{C}$. Затем образцы извлекали из печи, охлаждали на воздухе до комнатной температуры и сразу же испытывали на разрывной машине. Возврат механических свойств исходно упрочненного гидрида палладия особенно наглядно виден на рис. 11.

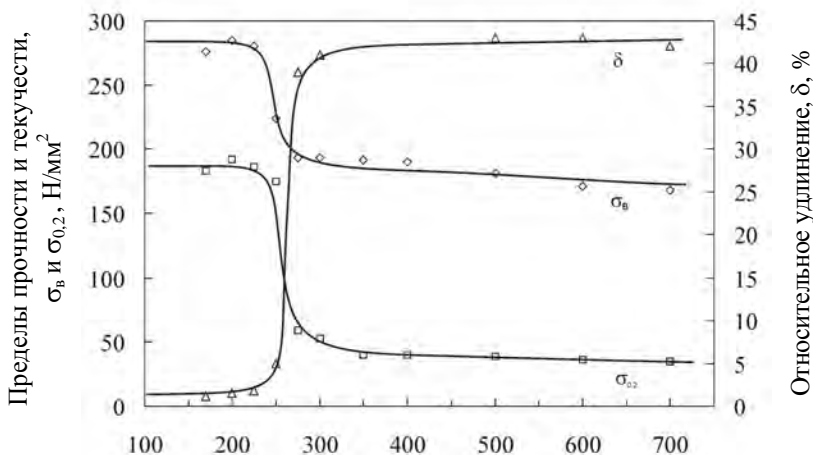


Рис. 11. Возврат механических свойств упрочненного

β -гидрида палладия при отжиге в водороде

Весьма интересно, что гидрид палладия после рекристаллизационного отжига обладает еще более высокой пластичностью ($\delta = 42\%$), чем наклепанный гидрид палладия (35%) и отожженный палладий ($\delta = 37\%$).

В связи с этим было решено измерить модуль упругости β -гидрида палладия в исходном состоянии поставки, отожженного палладия, и палладия, насыщенного водородом до состава β -PdH_x «в обход» купола двухфазного состояния.

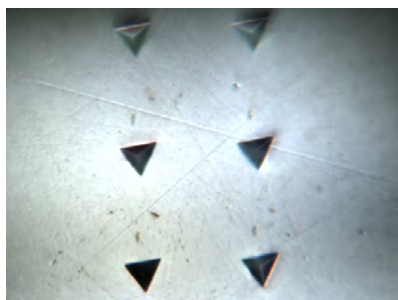
Для этого, образцы палладия чистотой 99,98 % площадью 10×10 мм были вырезаны из палладиевой пластины толщиной 2,7 мм. Один из образцов был оставлен в исходном состоянии – после прокатки, остальные были подвергнуты отжигу при 700 °С в течение 1 ч для снятия наклепа и остаточных напряжений. Далее на всех образцах были приготовлены металлографические шлифы 14 класса (шероховатость поверхности не превышала 100 нм).

Два образца: исходный и отожженный сразу же испытали на приборе Nano Indenter G200. Испытания проводились индентором Берковича с радиусом затупления в вершине 230 нм при постоянной скорости деформации 0,05 с⁻¹ с максимальной глубиной внедрения 2 мкм.

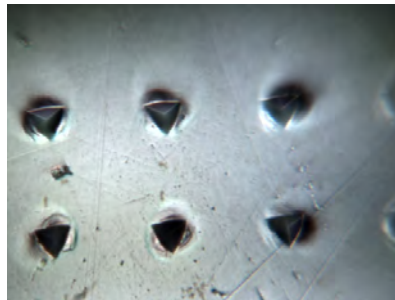
Два других отожженных образца с приготовленными металлографическими шлифами насыщали водородом в таких условиях, при которых фигуративная точка системы не попадает в двухфазную (α + β)-область.

Первый образец был подвергнут измерениям через 36 ч после выдержки на воздухе. Второй образец был помещен в рабочую камеру наноиндентора непосредственно после изъятия из контейнера с водородом, но вследствие технологии работы наноиндентора Nano Indenter G200 подвергся испытаниям через 12 ч.

На рис. 2 представлена поверхность исходного (а) и отожженного (б) шлифов после испытаний на наноинденторе. Очевидно, что поверхность металлографического шлифа в результате предварительного отжига в вакууме не деформировалась. При этом, если вокруг отпечатков индентора на исходном палладии деформации также не наблюдается, то вокруг отпечатков индентора на отожженном палладии деформация хорошо видна (рис. 2,б). Это само по себе свидетельствует о том, что материал после отжига стал намного «мягче». Действительно, среднее значение нанотвердости для исходного образца составляет 1,695 ГПа, тогда как у отожженного это значение на 25 % меньше, и составляет 1,213 ГПа. При этом модуль упругости также отличается: для случая исходного образца он составляет 133 ГПа, для отожженного – 128 ГПа.



а



б

Рис. 12. Поверхность исходного, в состоянии поставки (а) и отожженного (б)

металлографических шлифов после наноиндентирования. $\times 1000$ [20]

На рис. 13 представлен фрагмент поверхности шлифа, насыщенного водородом до состава β -гидрида.

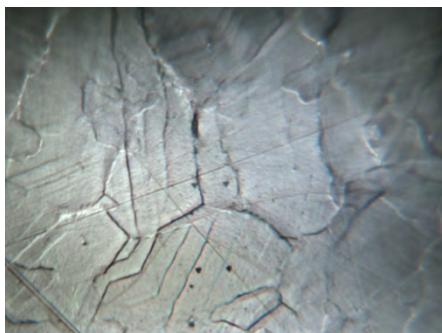


Рис. 13. Поверхность шлифа отожженного образца, после насыщения водородом до состава β -фазы «в обход» купола двухфазной области, $\times 1000$ [20]

Видно, что при насыщении водородом на шлифе проявились границы зерен, а в пределах отдельно взятых зерен появились полосы скольжения. Это согласуется с данными работы [21], в которой методикой оптической микроскопии *in situ* исследовано выявление границ зерен в палладии при насыщении водородом. Такой эффект является результатом того, что возникающие в образце внутренние ВК-напряжения, обусловленные разностью концентраций водорода во внешних и внутренних слоях образца, релаксировали путем сдвига зерен (подробнее об этом явлении см. в [22]). Отсутствие поверхностного рельефа в теле зерен свидетельствует о том, что фигуративная точка образца обошла двухфазную область.

Наноиндентирование гидрида палладия показало следующие результаты. Также, как и в случае отожженного образца чистого палладия, вблизи поверхности значение нанотвердости выше, чем в более глубоких нанослоях. При этом среднее значение нанотвердости β -PdH_x меньше, чем нанотвердость чистого палладия и составило 0,897 ГПа на образце, подвергшемся испытаниям после 36 ч выдержки на воздухе, и 0,842 ГПа для образца, испытанного после 12 часовой выдержки в наноинденторе. Эти значения меньше нанотвердости чистого отожженного палладия (1,213 ГПа) на 30 %.

Модуль упругости сплава β -PdH_x, испытанного через 36 ч после извлечения из среды водорода, совпадает с измеренным значением модуля упругости чистого палладия и составляет 128,0 ГПа. Модуль упругости образца β -PdH_x, испытанного через 12 ч после извлечения из среды водорода, меньше, и составляет 124,8 ГПа.

Было сделано предположение, что значение модуля упругости β -гидрида палладия действительно, понижено по сравнению с модулем отожженного палладия, но увеличивается по мере эвакуации водорода из образца в процессе выдержки на воздухе.

Чтобы проверить эту гипотезу, были проведены дополнительные рент-

генофазовые исследования образцов β -PdH_x размерами (10×5×0,27)мм, полученных по описанной выше методике насыщения водородом в «обход» купола двухфазного состояния. После насыщения, их извлекли из рабочей камеры ВВУ-3 и подвергли рентгенофазовому анализу – непосредственно после насыщения, затем через 24 и 48 ч выдержки на воздухе. Рентгенофазовый анализ был проведен на дифрактометре ДРОН-3, в отфильтрованном медном излучении ($\text{Cu } k_{\alpha} = 1,54181 \text{ \AA}$, $\text{Cu } k_{\alpha_1} = 1,54056 \text{ \AA}$). Дифрактометр снабжен программой оцифровки рентгеновских спектров. Дифрактограммы были записаны при одинаковых режимах.

Анализ показал, что состав образцов не менялся в течение 24 ч после извлечения из среды водорода, первые существенные изменения на рентгенограммах начались после выдержки 48 ч. Следовательно, действительно, существует тенденция к понижению модуля упругости палладия, насыщенного водородом «в обход» купола двухфазной области. Различия в значениях модулей упругости образцов β -PdH_x, испытанных через 12 и 36 ч выдержки на воздухе, объясняются процессами перераспределения водорода в образцах, но не процессами дегазации водорода из них.

Выводы

1. Проведены комплексные, систематические, многолетние исследования гидридных превращений и их продуктов в термодинамически открытой системе Pd-H, являющейся модельной системой для изучения основных закономерностей взаимодействия водорода с палладием.

2. Несмотря на то, что система Pd-H принципиально отличается от классических сталей и сплавов, однако, в ней работают общие кинетические и морфологические закономерности фазовых превращений в твердом теле.

3. Особую роль в системе Pd-H играют водородофазовые и водородоконцентрационные напряжения. В развитии гидридных превращений они являются причиной сильного изменения скорости гидридного превращения с изменением температуры, сглаживания поверхностного рельефа, смены механизма превращения.

4. Водородофазовый наклеп палладия при однократном гидридном превращении не влияет на размеры зерен палладия, но существенным образом изменяет его тонкую структуру, увеличивая плотность дислокаций на ~2 порядка, измельчая блоки мозаики в ~5 раз, и увеличивая микроискажения на порядок.

5. Свойства гидрида палладия сильно зависят от предыстории его обработки. Гидрид палладия в отожженном состоянии является малопрочным и высокопластичным материалом. Насыщение водородом исходно нагартованного палладия позволяет получить β -гидрид в сильно упрочненном виде, ($\sigma_{\text{в}} = 280 \text{ Н/мм}^2$, $\sigma_{0,2} = 180 \text{ Н/мм}^2$, $\delta = 1\%$).

6. β -гидрид палладия после рекристаллизационного отжига обладает более высокой пластичностью ($\delta = 42\%$), чем отожженный палладий ($\delta = 37\%$).

7. Наноиндентирование отожженного палладия и его ненаклепанного β -гидрида показало, что модуль упругости имеет тенденцию к уменьшению

в сплавах палладия с водородом. Так, у ненаклепанного β -гидрида палладия, полученного насыщением палладия водородом «вне» купола двухфазной области, модуль упругости равен 124,8 ГПа, а модуль упругости отожженного чистого палладия составляет 128 ГПа.

Список литературы

1. Колачев Б. А. Водородная хрупкость металлов. М.: Metallurgy, 1985.
2. Водородная технология титановых сплавов / А. А. Ильин, Б. А. Колачев, В. К. Носов, А. М. Мамонов; Под общей редакцией чл.-корр. РАН А. А. Ильина. М.: МИСИС, 2002.
3. Progress in Hydrogen Treatment of Materials (Ed. V. A. Goltsov) (Donetsk: Kassiopeya Ltd.: 2001).
4. Goltsov V. A. (in Progress in Hydrogen Treatment of Materials) (Donetsk: Kassiopeya Ltd.: 2001).
5. Гольцов В. А. Фундаментальные основы водородной обработки материалов // Альтернативная энергетика и экология. 2014, № 1 (141). С. 42–69.
6. 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.
7. Vike E., Brodovskiy Kh. (V kn.: Vodorod v metallakh: Moskva: Mir: 1981) (Russian translation).
8. Goltsova M. V., Artemenko Yu. A., Zhiron G. I. Hydride transformations: nature, kinetics, morphology (in Progress in Hydrogen Treatment of Materials) (Donetsk: Kassiopeya Ltd.: 2001).
9. Гольцова М. В., Артеменко Ю. А., Жиров Г. И. Гидридные превращения: природа, кинетика, морфология // Альтернативная энергетика и экология. 2014, № 1 (141). С. 70–84.
10. Альтернативная энергетика и экология. Международный научный журнал. Специальный выпуск. 2014, № 1 (141).
11. Гольцов В. А., Рыбалка С. Б., Васильев А. Г. Индуцированные водородом диффузионные фазовые превращения в интерметаллических сплавах гидридообразующих и негидридообразующих металлов // Альтернативная энергетика и экология. 2014, № 1 (141). С. 175–197.
12. Гольцова М. В., Артеменко Ю. А., Смирнов Л. И. О критическом замедлении диффузии водорода в системе палладий–водород // Физика металлов и металловедение. 2000. Т. 89, № 2. С. 71–74.
13. Goltsov V. A., Timofeev N. I. Sposob uprochneniya gidridoobrazuyushchikh metallov i spлавov Authors' Certificate 510529 SSSR (Published April 15, 1976) (in Russian).
14. Гольцов В. А. Явления, обусловленные водородом и индуцированными им фазовыми превращениями // Взаимодействие водорода с металлами / Отв. ред. А. П. Захаров. М.: Наука, 1987. С. 264–292.
15. Гольцова М. В., Жиров Г. И. Изменение зеренной и тонкой структуры палладия в результате водородофазового наклепа // Металловедение и тер-

мическая обработка металлов. 2007, № 3 (621). С. 49–54.

16. Zhirov G. I., Goltsova M.V., Shatalova G. E. Hydrogen phase naklep influence on palladium grain and fine structures // International Journal of Hydrogen Energy. 2006. Vol. 31. Issue 2. P. 231–236.

17. Гольцова М. В., Жиров Г. И. Изменение механических свойств упороченного β -гидрида палладия при его отжиге в водороде // Металловедение и термическая обработка металлов. 2013, № 6.

18. Жиров Г. И. Отожженный и водородофазонаклепанный гидрид палладия: методики получения и механические свойства // ФТВД. 2003. Т. 13, № 2. С. 71–82.

19. Жигач А. Ф., Стасиневич Д. С. Химия гидридов. М.: Химия, 1969.

20. Гольцова М. В., Любименко Е. Н., Толмачева Г. Н., Жиров Г. И. Модуль упругости и нанотвердость ненаклепанного гидрида палладия // Металлофизика и новейшие технологии. 2015. Т. 37, № 8. С. 1135–1146.

21. 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.

22. Жиров Г. И., Гольцова М. В. Сдвиг зерен в палладии и сплавах PdH_x при водородных ударах // Физика металлов и металловедение. 2002. Т. 94, № 3. С. 66–71.

HYDRIDE TRANSFORMATIONS IN THE Pd-H SYSTEM. STRUCTURE AND PROPERTIES OF PALLADIUM AND PALLADIUM HYDRIDE

M. V. Goltsova, H. I. Zhirov

Belarusian National Technical University, Minsk, Belarus
m_goltsova@mail.ru

Pure palladium is a monomorphic plastic metal, which does not undergo phase transitions, so the possibilities of its treatment are very limited. In the early 1970s it was shown that the structure and properties of palladium can be varied and controlled by manageable and reversible hydrogen treatment. Specificity of hydrogen action is as follows. If the palladium is saturated with hydrogen by the way of "bypassing" biphasе diagram cupola then continuous series of solid solutions is formatted and lattice crystal will grow gradually, without decomposition of the solid solution. If palladium is saturated with hydrogen by such a way that the figurative point crosses the two-phase cupola, a hydride $\alpha \rightarrow \beta$ transformation: in α -phase which has a lower specific volume, a β -phase with larger specific volume generates and grows. As a result hydrogen-phase naklep (HPN), i.e. palladium hardening de-

velops, and palladium plasticity decreases. By increasing the number of phase transitions it is possible to strength palladium and accordingly to decrease ductility. When the number of cycles of phase transitions $n > 30$, the tensile strength of palladium increases almost 2 times; the yield strength does about 3 times and the elongation is reduced to 1 %.

Single $\beta \rightarrow \alpha$ hydride phase transformation initiated in low defect annealed palladium hydride, also strongly modifies the fine structure of metal. As shown by X-ray analysis, a resulting palladium dislocation density increases by ~ 2 order, mosaic blocks are crushed in ~ 5 times and reach 0,1 mcm. Microdistortions increases by an order.

Palladium hydride properties strongly dependent on the method of saturating metal with hydrogen and from prehistory processing. In our work with co-workers there has been experimentally shown that annealed low-defect β -hydride of palladium obtained "bypassing" the cupola of two-phase state on the Pd-H diagram is very plastic material, with properties comparable to that of annealed palladium. However, initial saturation with hydrogen allows to obtain highly hardened cold-worked palladium β -hydride with the following mechanical characteristics: $\sigma_b = 280 \text{ H/MM}^2$, $\sigma_{0,2} = 180 \text{ H/MM}^2$, $\delta = 1\%$. There will be also reported experimental results of hydrogen degassing rate research when palladium hydride is exposure in air, and there will be shown that HPN stabilizes palladium hydride, slowing the degassing of a hydrogen.

The results presented in the paper, are important for the safety operation of hydrogen energy technologies, and to the general scientific understanding of hydrogen interaction with metals.