

ВОДОРОДОУПРУГИЕ И ВОДОРОДОПЛАСТИЧЕСКИЕ ЭФФЕКТЫ НА ПОВЕРХНОСТИ ПАЛЛАДИЯ ПРИ ЕГО НАСЫЩЕНИИ ВОДОРОДОМ

УДК 669.234.017.3:669.788

М. В. Гольцова, Г. И. Жиров

Донецкий национальный технический университет
ул. Артема, 58, Донецк, 83000, Украина
E-mail: m_goltsova@mail.ru, goltsova@fem.dgtu.donetsk.ua



Гольцова
Мария Викторовна

Гольцова М. В.

Сведения об авторе: кандидат техн. наук, ассистент кафедры физического материаловедения Донецкого национального технического университета.

Образование: Донецкий государственный технический университет (1995 г.).

Область научных интересов: водородное материаловедение и водородная обработка материалов; основные закономерности взаимодействия водорода с металлами и сплавами, в частности кинетика и морфология гидридных превращений в системе Pd-H. Соавтор методики микро-видеосъемки фазовых и структурных превращений в приповерхностных слоях сплавов Me-H.

Публикации: автор и соавтор 13 научных статей.

Жиров Г. И.

Сведения об авторе: ассистент кафедры физики Донецкого национального технического университета.

Образование: Донецкий государственный технический университет, степень магистра (1998 г.).

Область научных интересов: фазовые и структурные превращения в системах Me-H, в частности изучение кинетики и морфологии гидридных превращений в районе критической точки системы Pd-H.

Публикации: автор и соавтор 8 научных статей.



Жиров
Григорий Иванович

There are described experimental conditions in which saturation of palladium and PdH_x alloys with hydrogen causes a local coherent reverse swellings on the preliminary polished surface of Pd and PdH_x alloys (hydrogen elastic effect) or irreversible palladium grains shift (hydrogen plastic effect). It is shown, that irreversible grains shift multiply intensifies in case of PdH_x saturation with hydrogen. There are discussed causes of the effects under review. Effects discovered must be taken into account for the guarantee of functional materials exploitation reliability in hydrogen and hydrogen-contenting environment.

Введение

В настоящее время водородная энергетика интенсивно развивается и достигла этапа коммерциализации [1–11]. Интенсивно разрабатываются водородные технологии, использующие металлы и сплавы для диффузионных мембран, электродов, катализаторов и т. д., в связи с чем возникает потребность более глубокого понима-

ния общих закономерностей взаимодействия водорода с металлами для обеспечения безопасности их использования.

В проблеме взаимодействия водорода с металлами и сплавами можно выделить два аспекта. Во-первых, растворенный водород вызывает деградацию сталей и сплавов (водородная хрупкость, флокены, водородная стресс-коррозия и т. д.), и необходимо предупреждать эти

вредные воздействия. Во-вторых, используя при определенных условиях воздействие водорода, можно улучшать структуру и свойства металлов и сплавов. Это новое направление металловедения получило название «Водородная обработка материалов» и интенсивно развивается в настоящее время [12].

Классической модельной системой для изучения основных закономерностей взаимодействия водорода с металлами и металлическими материалами служит термодинамически открытая система палладий–водород. Прямые и обратные гидридные превращения в этой системе изучены достаточно полно [13]. Именно гидридные фазовые превращения определяют, с одной стороны, некоторые виды водородной хрупкости, а с другой — лежат в основе многих видов водородной обработки металлических материалов: водородной обработки на водородофазовый наклеп, для получения сплавов с гидридным эффектом памяти формы и т. д. [14, 15].

Исключительно важную роль в системах металл–водород играют водородные концентрационные (ВК) напряжения, возникающие в металле при наличии градиентов концентрации водорода [16]. Они не только оказывают решающее влияние на развитие гидридных превращений, ускоряя, замедляя, или полностью их останавливая при определенных условиях, но и являются причиной существования самостоятельных, отдельных эффектов в системах металл–водород. Если ВК-напряжения не превышают предела пропорциональности металла, то мы имеем дело с явлением водородоупругости и сопутствующими эффектами [16]. Когда ВК-напряжения превышают предел упругости металла, наблюдается целый ряд водородопластических эффектов, обусловленных развитием релаксационных процессов, например, водородофазовый наклеп 2-го рода и другие эффекты [14].

В настоящей обзорной работе рассматриваются два ярких примера водородоупругих и водородопластических эффектов в системе Pd-H при насыщении палладия водородом: эффект локального обратимого когерентного выпучивания поверхности металла и эффект необратимого сдвига зерен.

Водородоупругий эффект локального обратимого когерентного выпучивания поверхности металла

Этот эффект был зарегистрирован при систематических видеоисследованиях плоской полированной поверхности палладиевого образца при его насыщении водородом в области однофазного β -твердого раствора. Исходными образцами служили проволочные образцы палладия чистотой 99,98 %, длиной 23 мм и диаметром 0,5 мм, предварительно изогнутые в виде буквы «П», а затем отожженные при 1000 °С в вакууме ~1 Па в течение 1 ч. Затем на верхней части образцов

были изготовлены металлографические шлифы размерами ~0,45×2,6 мм по специально разработанной методике, сводящей к минимуму наклеп в приповерхностных слоях образца. Для экспериментов использовали водородовакуумную установку ВВУ-2, позволяющую реализовать одновременно на одном образце две методики изучения процессов, протекающих на поверхности и в объеме палладиевого образца при его насыщении водородом и дегазации: исследования изменений поверхностного рельефа по методике оптической видеомикроскопии *in situ* с регистрацией протекающих процессов в приповерхностных слоях образца и исследования кинетики абсорбции–десорбции водорода палладием по методике интегрального измерения электросопротивления. Для видеозаписи изменений на поверхности шлифа к оптическому микроскопу МТ-7 подсоединяли видеокамеру Samsung. Аудио- и видеопленки коммутировали с телевизором, и изменения на поверхности шлифа, записываемые видеокамерой в реальном времени, наблюдали непосредственно на экране телевизора. По окончании эксперимента видеозапись анализировалась на компьютере Pentium III с использованием специальной платы видеомонтажа miroVideo DC10Plus, которая позволяет переводить аналоговый сигнал видеокамеры в цифровой без потери кадров и затем просматривать видеозапись в непрерывном и покадровом режимах. Точность покадрового анализа по времени составляла 0,04 с. Характерные видеок кадры изменений на шлифе распечатывали затем в программах PhotoPaint или Corel.

Эксперименты проводили в следующем порядке. Образец помещали в рабочую камеру установки, которую затем вакуумировали и нагревали до 350 °С. После этого в камеру напускали газообразный водород со скоростью 0,1–0,2 МПа/мин до давления 2,3 МПа. Процесс сорбции водорода образцом контролировали по изменению электросопротивления, пропорционального концентрации водорода в образце. В условиях 350 °С и $P_{H_2} = 2,3$ МПа образец выдерживали 30 мин до полной стабилизации его удельного электросопротивления, что свидетельствовало об окончании процесса поглощения водорода. Важно, что эти условия (350 °С и $P_{H_2} = 2,3$ МПа) значительно превосходят критическую точку системы палладий–водород (292 °С, $P_{H_2} = 1,97$ МПа) [17]. После выдержки образца в данных условиях его охлаждали. Согласно фазовой диаграмме состояния Pd-H [18] в процессе охлаждения происходит дополнительное поглощение образцом водорода, что фиксировали по увеличению его удельного электросопротивления. При этом фигуративная точка образца переходила в однофазную β -область, т. е. при таком насыщении по всему объему образца образуется β -твердый раствор водорода в

палладии (β -PdH_x). Если охлаждение проводить в условиях, близких к равновесным, со скоростью 1–2 °С/мин [18], то фигуративная точка образца движется практически по изобаре 2,3 МПа [19], а поверхность шлифа остается плоской и практически неизменной [20]. Если скорость охлаждения повысить до 5 °С/мин, картина окажется другой (рис. 1) [21]. Так, до 232 °С поверхность охлаждаемого сплава β -PdH_x оставалась неизменной (рис. 1а). При 232 °С на поверхности шлифа замечено появление локальной выпуклости (рис. 1б), которая имела плавные формы. Интересно, что на изменении удельного электросопротивления образца это не отразилось: оно продолжало изменяться так же монотонно, как и до появления выпуклости. При появлении выпуклости охлаждение было сразу остановлено, но выпуклость продолжала расти над поверхностью (при анализе видеозаписи отчетливо видно, что выпуклость растет в высоту), приобретая более четкие формы. Через 13 с она достигла своего максимума в виде удлиненного «рубца» $2,3 \cdot 10^{-1}$ мм длиной и $3,8 \cdot 10^{-3}$ мм шириной (рис. 1в).

Видно также, что оставшаяся часть поверхности по сравнению с рис. 1а уже не является совершенно плоской. На ней появились неровности, которые можно также идентифицировать как углубления (рис. 1в, стрелка 1) и выпуклости (рис. 1в, стрелка 2), но более слабо выраженные.

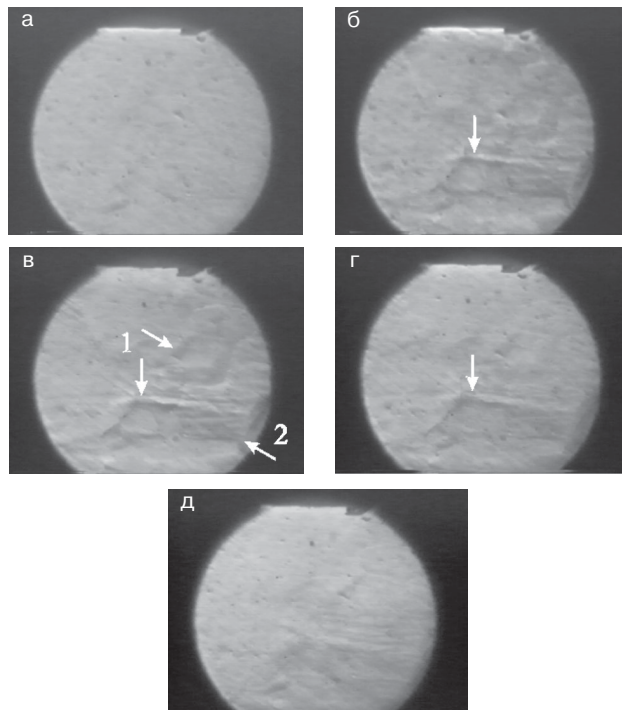


Рис. 1. Когерентные изменения поверхности гидроксида палладия при насыщении водородом: а — исходная поверхность шлифа [21]; б — появление локальной выпуклости на поверхности образца; в — 13 с от момента появления выпуклости, максимальное проявление эффекта; г — «рассасывание» выпуклости; д — 1 мин 43 с от момента проявления эффекта, полное исчезновение локальной выпуклости

ные. После достижения максимальных размеров выпуклость стала уменьшаться и «расплываться» (рис. 1г) и полностью исчезла через 1 мин 43 с от момента своего появления. Таким образом, эта выпуклость являлась локальной, когерентной с основной частью поверхности и почти полностью обратимой. На рис. 1д представлена поверхность образца после того, как она претерпела описанные изменения. Это явление было названо «выпучиванием» поверхности [21] по аналогии с явлением, которое описано в работах по сопротивлению материалов [22]. Из рис. 1 видно, что полного возврата к плоской исходной поверхности не произошло. На месте выпучивания осталось остаточное искажение поверхности.

Дополнительные эксперименты [21] показали, что эффект локального выпучивания обладает стабильной повторяемостью в температурном интервале 230–250 °С при скорости охлаждения 3–5 °С/мин. При этом с увеличением скорости охлаждения размеры выпуклости увеличивались. Что же произойдет, если при $P_{H_2} = 2,3$ МПа все более и более увеличивать скорость охлаждения β -гидрида палладия в водороде?

Водородопластический эффект необратимого сдвига зерен

Образцы той же партии, тех же размеров и предварительной обработки с металлографически шлифами помещали в рабочую камеру установки ВВУ-2 и насыщали водородом по описанной выше методике, а именно: образец нагревали в вакууме до 350 °С, медленно напускали водород до $P_{H_2} = 2,3$ МПа и проводили 10-минутную выдержку, а затем в изобарических условиях образец охлаждали, но скорость охлаждения была повышена до 25 °С/мин. На поверхности образца появились границы зерен (рис. 2) [18]. Как видно, поверхность отдельных зерен оставалась плоской, недеформированной. На этом основании сделан вывод [18], что в данном случае работают

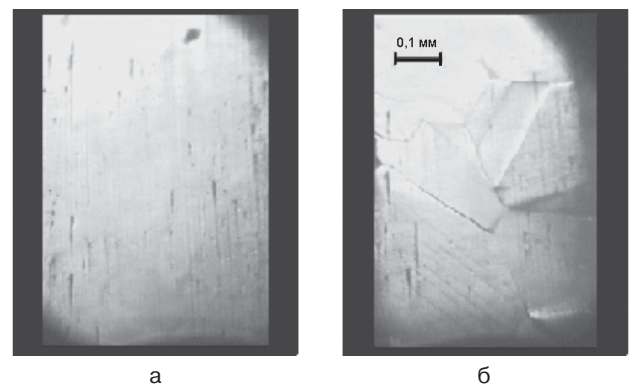


Рис. 2. Необратимое выявление границ зерен на поверхности гидроксида палладия [18]: а — исходная поверхность; б — поверхность с выявленными границами зерен

макроскопические ВК-напряжения 1-го рода, действующие в пределах всего образца.

Итак, если скорость охлаждения гидрида палладия $\beta\text{-PdH}_x$ в водороде ($P_{\text{H}_2} = 2,3$ МПа) в однофазной β -области превышала некоторое предельное значение, то на полированной поверхности образца четко фиксировался сдвиг зерен относительно друг друга.

Далее представляло интерес провести систематическое изучение эффекта сдвига зерен в палладии в однофазной α -области на диаграмме состояния системы Pd-H и исследовать факторы, влияющие на его проявления. Для решения данной задачи использовались те же материал, предварительная обработка и экспериментальная установка, что и в экспериментах по изучению когерентных выпучиваний и выявления границ зерен в гидриде палладия $\beta\text{-PdH}_x$, однако порядок экспериментов был изменен [23]. После размещения образца в рабочей камере ВВУ-2, ее вакуумировали, а образец нагревали в вакууме до 350 °С. После стабилизации удельного электросопротивления образца в рабочую камеру напускали водород с заданной скоростью до заданного давления.

Когда скорость напуска водорода была максимально возможной для ВВУ-2 (1,0 МПа/с), насыщение образца водородом было далеким от равновесия. Будем называть такое насыщение «водородным ударом». Очевидно, что этот термин аналогичен широко используемому термину «тепловой удар» [24].

Итак, установлено [23], что в исходном, предварительно не насыщенном водородом палладии, сдвиг зерен палладия имеет место, однако эффект выражен весьма слабо (рис. 3). Как видно из рис. 3а, на исходной полированной поверхности чистого палладия после водородного удара при скорости подачи водорода $V_{\text{ср}} = 0,7$ МПа/с и значении водородного удара $\Delta P_{\text{H}_2} = 0,9$ МПа не произошло никаких изменений. При $V_{\text{ср}} = 1,0$ МПа/с, $\Delta P_{\text{H}_2} = 1,4$ МПа на поверхности шлифа слабо выделились отдельные элементы границ зерен (рис. 3б).

Анализ результатов, полученных на не содержащем водорода палладии, и сопоставление их с результатами работ [18, 25], где во время дополнительного насыщения водородом β -твердого раствора водорода в палладии наблюдался сильный сдвиг зерен, позволили сделать пред-

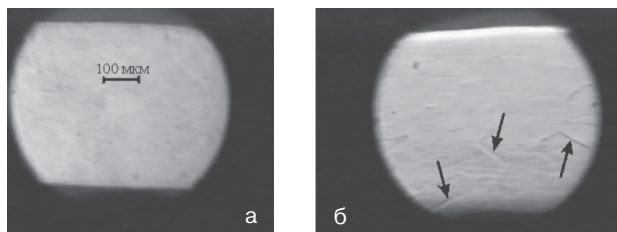


Рис. 3. Результаты эксперимента с водородным ударом

положение, что важным фактором является наличие в палладии предварительно растворенного водорода.

Покадровый анализ видеозаписи выявил весьма интересные детали закономерностей и специфические особенности процесса сдвига зерен в сплавах $\alpha\text{-PdH}_x$. Так, водородный удар $\Delta P_{\text{H}_2} = 0,45$ МПа не вызвал никаких изменений поверхности исходно чистого палладия, а такой же силы водородный удар вызвал уже вполне заметные изменения поверхности шлифа сплава $\text{PdH}_{0,019}$: поверхность образца стала заметно «холмистой».

Увеличение водородного удара до 0,7 и 0,85 МПа при таком же исходном составе сплава ($\text{PdH}_{0,019}$) привели уже к ярко выраженным необратимым сдвигам зерен. Дальнейшие эксперименты и их покадровый анализ выявили, что сдвиг зерен в сплаве $\alpha\text{-PdH}_x$ при водородных ударах происходит не одновременно по всему шлифу и не моментально. Напротив, этот процесс осуществляется поэтапно и в течение некоторого времени. При этом ему может предшествовать некоторый инкубационный период, а весь процесс «игры» зерен развивается в зависимости от условий эксперимента от 0,8 до 3,6 с.

Более того, динамика этого процесса достаточно сложна. Она 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. В дальнейшем процесс «подвижки» зерен прекращается и картина стабилизируется. Полная эвакуация водорода из палладия не приводит к исходному расположению зерен, и сдвиг сохраняется как остаточный эффект.

Характерный пример временной зависимости процесса сдвига зерен в сплаве $\text{PdH}_{0,027}$ показан на рис. 4 [23].

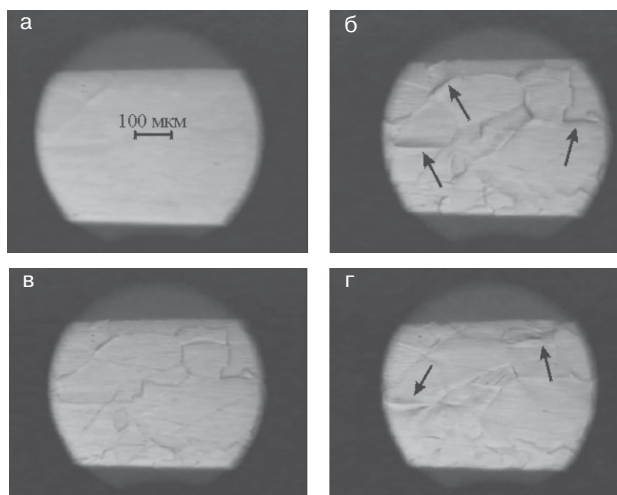


Рис. 4. Видеокadres процесса выделения границ зерен в сплаве $\text{PdH}_{0,27}$: а — 0,6 с; б — 0,72 с; в — 1,08 с; г — 3,4 с

Как видно из рис. 4а, по прошествии 0,6 с после водородного удара ($V_{cp} = 1,0$ МПа/с, $\Delta P_{H_2} = 0,9$ МПа) поверхность сплава еще остается плоской. После этого инкубационного периода начинается сдвиг зерен, и через 0,72 с после водородного удара их границы становятся достаточно хорошо различимыми (рис. 4б). Еще через 0,36 с (рис. 4в) границы зерен хорошо выявлены, а некоторые из них (на рис. 4в, г показаны стрелками) имеют объемный рельеф. В течение еще 0,88 с имеют место лишь небольшие локальные изменения. Далее неравномерность сдвигов отдельных зерен уменьшается, картина несколько «сглаживается», но сами зерна остаются хорошо видимыми (рис. 4г). Естественно, что от эксперимента к эксперименту (от образца к образцу) картины проявления зерен и особенностей их смещений в деталях различаются, однако в главном остаются такими, как это описано выше, а именно: зерна не выявляются или выявляются слабо в чистом палладии и ярко выявляются в сплавах палладия с водородом α - и β -PdH_x.

Причины возникновения наблюдаемых эффектов

Очевидно, что первопричиной эффектов локального когерентного обратимого выпучивания поверхности сплава β -PdH_x и смещения зерен палладия и его сплавов с водородом при водородном ударе являются внутренние ВК-напряжения, генерируемые градиентами концентрации водорода, возникающими вследствие нарушения термодинамического равновесия при ускоренном охлаждении образца β -PdH_x и необходимости доставки водорода в его объем. Систематическими экспериментами впервые было показано [23], что чрезвычайно важным фактором, многократно усиливающим влияние водорода на насыщаемый им палладий, является наличие в палладии исходно растворенного водорода. Другими словами, сплавы палладия с водородом в значительно большей степени подвержены эффекту сдвига зерен при водородном ударе, нежели собственно палладий как металл.

Причина образования локального обратимого когерентного выпучивания. Возникновение и трансформация во времени градиентов концентрации водорода, как это следует из связанных уравнений водородоупругости [17], является функцией многих переменных:

$$dC/dn = f(\vartheta, J, t), \quad (1)$$

где dC/dn — градиент концентраций водорода в заданном направлении n ; ϑ — скорость перехода адсорбированного водорода в приповерхностные слои металла; J — поток водорода в направлении n , который, в свою очередь, является функцией эффективного коэффициента диффузии водорода, градиента его концентрации и возникающего напряженного состояния; t — время.

Палладий и сплавы палладия с водородом обладают изотропной для диффузии гкц-решеткой, поэтому диффузионный транспорт водорода не зависит от ориентации зерен. Однако участки шлифа, на которые выходят различно ориентированные зерна β -PdH_x, адсорбируют и поглощают водород с различной скоростью, и, соответственно, от разных участков поверхности образца вглубь возникают различные градиенты концентрации водорода. Эти градиенты генерируют сложно-напряженное состояние, и в некоторых приповерхностных участках сжимающие напряжения оказываются настолько сильными, что инициируют формирование видимых в оптический микроскоп локальных выпуклостей на исходно полированной поверхности образца. Весьма интересно, почему в наблюдаемых экспериментах выпуклость не охватывает всей поверхности зерна, а локализована в некоторой области внутри него. Можно предположить, что даже в пределах одного зерна поверхность шлифа, не будучи идеальной, имеет места, предпочтительные для адсорбции водорода и для его перехода в приповерхностные слои металла. Физические причины существования таких мест пока не выяснены [23].

Таким образом, наблюдаемые локальные, когерентные, практически полностью обратимые выпучивания на полированной поверхности гидрида β -PdH_x в процессе дополнительного насыщения водородом есть частное мезоскопическое проявление водородоупругого явления в системах металл–водород, так как возникающее упруго-напряженное состояние является весьма и весьма сложным. На данном этапе не представляется возможным решить эту задачу на основе связанных уравнений [16], однако главные особенности наблюдаемого эффекта когерентного выпучивания могут быть отражены в упрощенной феноменологической модели [21] (рис. 5).

Сначала гидрид β -PdH_x находился в исходном состоянии при $T_1 = \text{const}$ и $P_{H_2} = \text{const}$. При ускоренном охлаждении (рис. 5а) термодинамическое равновесие нарушается, образец начинает поглощать водород, и возникают градиенты концентрации водорода в приповерхностных слоях β -гидрида. Из-за повышенного содержания водорода поверхностные слои стремятся расшириться, и в результате в них возникает область сжатия (область 1 на рис. 5а). В некотором предпочтительном для проникновения водорода месте возникают несколько большие деформации и некоторое первоначальное выпучивание. При этом фактически область 1 и область 2 — два различных сплава β -PdH_x с различными удельными объемами. По сравнению с исходным состоянием несколько сжатый сплав области 1 обладает большим, а растянутый сплав 2 меньшим удельным объемом кристаллической решетки по сравнению с исходным гидридом. Между этими сплавами существует некоторая переходная зона, и они со-

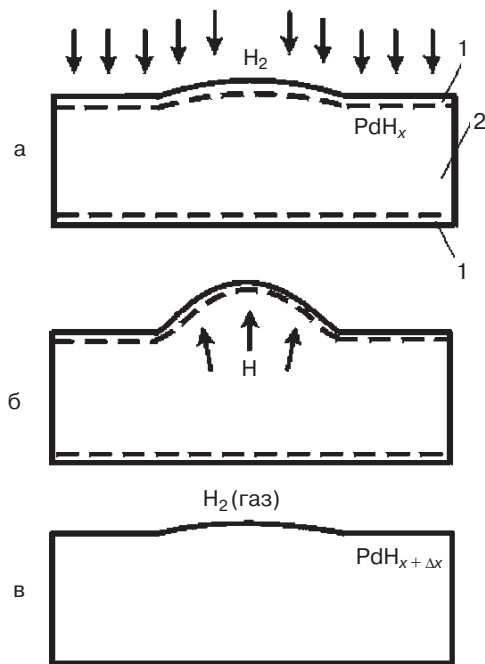


Рис. 5. Схема механизма выпучивания на поверхности гидрида палладия: а — охлаждение при $P_{H_2} = \text{const}$ до появления исходного видимого выпучивания при $T_2 \neq \text{const}$; б — движение системы PdH к равновесию через промежуточный рост и исчезновение выпучивания при $T_2 = \text{const}$, $T_2 < T_1$ и $P_{H_2} = \text{const}$; в — установление нового равновесия при $T_2 = \text{const}$, $P_{H_2} = \text{const}$

пряжены когерентно. Таким образом, вблизи возникшей области малого локального исходного выпучивания (3) создаются условия для более интенсивной восходящей диффузии и начинается перенос водорода из объема гидрида в область выпучивания. В результате, несмотря на остановку охлаждения (рис. 5б) и возникновение условий для установления термического равновесия, имеет место временное усиление локального неравновесного состояния и когерентное выпучивание продолжает расти в течение некоторого времени, достигая максимума. В дальнейшем уменьшение снижается и почти полностью исчезает. Гидрид палладия приходит к новому равновесному состоянию с новым равновесным содержанием водорода $\beta\text{-PdH}_{x+\Delta x}$ (рис. 5в).

Весьма интересно и важно, что этот обнаруженный мезоскопический эффект выпучивания полностью согласуется с эффектом Льюиса [26, 27]. Как известно, этот макроскопический эффект состоит в следующем: палладиевая трубка, насыщенная водородом, находится первоначально в равновесии с газообразным водородом, находящимся внутри нее. Трубка с одной стороны заглушена, а с другой стороны подсоединена к высокоточному манометру, фиксирующему давление водорода внутри трубки. Если теперь внешняя сторона трубки подвергается интенсивному насыщению водородом из газовой фазы или электролитически, то в течение достаточно длительного начального этапа давление газообразного водорода в трубке не растет (как можно

ожидать исходя из законов диффузии Фика), а резко и быстро падает. По прошествии некоторого времени устанавливается стационарное состояние, начинается «нормальное» проникновение водорода через стенку трубки и давление газообразного водорода в трубке начинает закономерно расти. Механизм этого явления связан с тем, что в первые моменты водородного удара поверхностные слои палладия расширяются и возникают условия для развития восходящей (uphill) диффузии водорода из внутренних объемов стенки трубки к ее внешней, насыщаемой водородом стороне. Соответственно равновесие внутренней стороны стенки трубки с газообразным водородом нарушается, и стенка начинает поглощать водород, в связи с чем его давление внутри трубки уменьшается.

Не трудно видеть, что при разных масштабах и внешних проявлениях эффект локального когерентного выпучивания и эффект Льюиса в основном имеют, по-видимому, одинаковый атомный механизм, основанный на восходящей диффузии водорода, вызванной воздействием самого водорода на металл. При более общем рассмотрении очевидно, что оба эффекта являются частными проявлениями более общего и широкого явления водородоупругости [16].

Причина необратимого сдвига зерен. Подчеркнем еще раз: в работе [23] систематическими экспериментами впервые показано, что важным фактором, усиливающим сдвиг зерен, является наличие в палладии исходно растворенного водорода. Другими словами, сплавы палладия с водородом в значительно большей степени подвержены эффекту сдвига зерен при водородном ударе, нежели собственно палладий как металл. В связи с этим могут обсуждаться две причины.

Первая причина аналогична обсуждавшейся выше для образования обратимых когерентных выпучиваний, вызванных дополнительным насыщением β -гидрида палладия водородом. Эта причина состоит в том, что исходное формирование первоначального градиента концентрации водорода как следствие водородного удара сопровождается восходящей диффузией водорода из глубины образца к его поверхности. Эта восходящая диффузия вызывается полем ВК-напряжений, порожденных водородным ударом. Такой сложный суммарный самоорганизующийся синергетический процесс переформирования водородных концентрационных полей и полей ВК-напряжений, по-видимому, может вызвать суммарный рост внутренних напряжений и, соответственно, привести к усилению процесса сдвига зерен. Этим процессом, по-видимому, объясняется то, что сдвиг зерен происходит не моментально, а растянут во времени. При этом временные интервалы процесса (секунды) вполне соизмеримы со временем, необходимым для диффузионного перераспределения водорода в приповерхностных слоях палладия толщиной порядка десятков микрон.

Возможно, что именно эти процессы перераспределения водорода в приповерхностных слоях металла в результате прямой и восходящей диффузии ответственны также за «игру» приповерхностной зеренной структуры, когда на поверхности наблюдаются неодновременные сдвиги зерен, и их «проседание» в объем образца такое, что они исчезают из поля видимости на плоском полированном шлифе.

Процессы перераспределения водорода могут вызвать возникновение не только ВК-напряжений 1-го рода в объеме всего образца, но еще и ВК-напряжений 2-го рода, т. е. напряжений в масштабах одного зерна или его частей. Последнее делает понятным наблюдавшиеся выпучивания поверхности некоторых зерен.

Итак, одной из возможных причин большей чувствительности сплавов α -PdH_x к водородным ударам по сравнению с палладием, исходно не содержащим водород, состоит в следующем: после водородного удара имеет место восходящая диффузия водорода из глубины образцов к их поверхности.

Рассмотрим другую возможную причину: не исключено, что водород, растворенный в палладии, ослабляет границы его зерен. Действительно, водород, растворяясь в металлах, расширяет их кристаллическую решетку. Именно с этим связано возникновение ВК-напряжений. Можно полагать, что границы зерен, потенциально являясь местами предпочтительного скопления водорода, расширяются сильнее, чем регулярная решетка палладия. Силы связи в них ослабевают, и они более легко подвержены сдвигам при соответствующим образом возникающих ВК-напряжениях, которые действуют в масштабе всего образца.

Действительно, среди специалистов, работающих в области влияния водорода на механические свойства металлов, воззрения о предпочтительной сегрегации водорода по границам зерен и о негативном изменении при этом их свойств широко распространены [28, 29]. Влияние водорода на свойства границ зерен палладия как одну из возможных причин большей чувствительности сплавов PdH_x к водородным ударам не учитывать нельзя.

Выводы

1. При ускоренном насыщении палладия водородом на поверхности металла при определенных условиях наблюдаются характерные эффекты: обратимые выпучивания или необратимые сдвиги зерен, первопричиной которых является возникновение водородных концентрационных напряжений в металле во время его насыщения водородом.

2. Чрезвычайно важным фактором, многократно усиливающим водородоупругие и водородопластические эффекты, является наличие в палладии исходно растворенного водорода.

3. Обнаруженные эффекты, особенно усиление влияния водорода на насыщаемый им палладий, в результате наличия в палладии исходно растворенного водорода необходимо учитывать для обеспечения надежности эксплуатации функциональных материалов в среде водорода и его изотопов, а также в водородосодержащих средах.

Список литературы

1. Hydrogen 2004: Abstracts. 15th World Hydrogen Energy Conf. Yokohama, Japan, 27 June – 2 July 2004.
2. Hydrogen 2004: Proc. 15th World Hydrogen Energy Conf. Yokohama, Japan, 27 June – 2 July 2004. Электронная версия.
3. Metal-Hydrogen Systems: Fundamentals and Applications: Proc. Int. Symp. Cracow, Poland, 5–10 September, 2004.
4. Тр. IV Международ. конф. «Водородная обработка материалов-2004». Донецк, Украина, 2004.
5. Вестник водородной экономики и экологии. Донецк: ДонНТУ, ДонИФЦ ИАУ, 2004. № 1.
6. Сб. тезисов и докладов I Международ. семинара по безопасности и экономике водородного транспорта // Альтернативная энергетика и экология. 2001. № 1.
7. Сб. тез. II Международ. симпозиума «Безопасность и экономика водородного транспорта» IFSSENT-2003 // Альтернативная энергетика и экология. 2003. Спец. вып.
8. The Hydrogen Planet: Book of Abstracts of the 14th World Hydrogen Energy Conf. Montreal, Canada, 2002.
9. The Hydrogen Planet: Book of Abstracts of the 14th World Hydrogen Energy Conf. Montreal, Canada, 2002. Электронная версия.
10. Тр. III Международ. конф. «Водородная обработка материалов-2001». Донецк, Украина, 2001. Ч. 1–2.
11. Proc. Select. Papers 3rd Int. Conf. on Hydrogen Treatment of Materials HTM-2001. Donetsk, Ukraine // Int. J. Hydrogen Energy. 2002. Vol. 27, No. 7–8.
12. Progress in Hydrogen Treatment of Materials/Ed. by V. A. Goltsov. Donetsk–Coral Gables: Kassiopeya Ltd., 2001.
13. Goltsova M. V., Artemenko Yu. A., Zhirov G. I. Hydride transformations: nature, kinetics, morphology // Progress in Hydrogen Treatment of Materials/Ed. by V. A. Goltsov. Donetsk–Coral Gables: Kassiopeya Ltd., 2001. P. 161–184.
14. Гольцов В. А. Явления, обусловленные водородом и индуцированными им фазовыми превращениями // Взаимодействие водорода с металлами/Под ред. А. П. Захарова. М.: Наука, 1987. С. 264–292.
15. Goltsov V. A. Fundamentals of hydrogen treatment of materials // Progress in Hydrogen Treatment of Materials/Ed. by V. A. Goltsov. Donetsk–Coral Gables: Kassiopeya Ltd., 2001. P. 3–36.

16. Goltsov V. A., Ryumshina T. A., Smirnov L. I., Glukhova Zh. L., Kotelva R. V. Theory of hydrogen elasticity phenomenon // *Ibid.* P. 95–117.

17. Вике Э., Бродовский Х. Б. Водород в палладии и сплавах палладия // Водород в металлах/Под ред. Г. Алефельда, И. Фелькля. М.: Мир, 1981. Т. 2. С. 100.

18. Goltsova M. V., Artemenko Yu. A., Zaitsev V. I. Kinetics of reverse hydride transformation in thermodynamically open palladium-hydrogen system // *J. of Alloys and Comp.* 1999. Vol. 293–295. P. 379–384.

19. Фромм Е., Гебхардт Е. Газы и углерод в металлах. М.: Metallurgia, 1980.

20. Artemenko Yu. A., Goltsova M. V., Zaitsev V. I. Kinetic and morphological peculiarities of hydride transformations in the Pd-H system // *Int. J. Hydrogen Energy.* 1997. Vol. 22, № 2/3. P. 343–345.

21. Гольцова М. В., Жиров Г. И., Артеменко Ю. А. Когерентные и некогерентные изменения предварительно полированной поверхности гидрида палладия при дополнительном насыщении водородом // *Физика металлов и металловедение.* 2001. Т. 93, № 3. С. 1–5.

22. Беляев Н. М. Соппротивление материалов. М.: Наука, 1976.

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

24. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Теоретическая физика. М.: Наука, 1965. Т. 7. С. 27–30.

25. Жиров Г. И., Артеменко Ю. А., Гольцова М. В., Сидорова Е. А. Выделение границ зерен в процессе дополнительного насыщения водородом ненаклепанного β-гидрида палладия // Труды III Международ. конф. «Водородная обработка материалов-2001». Донецк: ДонГТУ, 14–18 мая, 2001. Донецк, 2001. С. 112–113.

26. Lewis F. A. Uphill hydrogen diffusion effects: nature and manifestations // *Progress in Hydrogen Treatment of Materials/Ed. by V. A. Goltsov. Donetsk–Coral Gables: Kassiopeya Ltd., 2001. P. 147–159.*

27. Goltsov V. A. Lewis effect // *Int. J. Hydrogen Energy.*–2002.–Vol. 27, № 7–8. P. 853.

28. Колачев Б. А. Водородная хрупкость металлов. М.: Metallurgia, 1985.

29. Ткачев В. И., Холодный В. И., Левина И. Н. Работоспособность сталей и сплавов в среде водорода. Львов: Вертикаль, 1999.



ПРОБЛЕМНАЯ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКАЯ ЛАБОРАТОРИЯ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ВОДОРОДА С МЕТАЛЛАМИ И ВОДОРОДНЫХ ТЕХНОЛОГИЙ



В 1977 г. решением ГКНТ СССР и Совета Министров Украинской ССР на базе кафедры физики ДонГТУ была создана Проблемная научно-исследовательская лаборатория взаимодействия водорода с металлами и водородных технологий (научный руководитель проф. В. А. Гольцов). С тех пор кафедра и Проблемная лаборатория стали развиваться как единый научно-педагогический центр и сформировалась научная школа профессора В. А. Гольцова. Защищено 16 кандидатских диссертаций и одна докторская диссертация. Уже 25 лет повышению научного уровня коллектива всячески оказывает содействие еженедельный научный семинар кафедры (доц. Г. А. Шулятикова, доц. Р. Г. Мурадова).

Основные научные работы профессора В. А. Гольцова и его учеников посвящены разработке концептуальных основ физики и техники взаимодействия водорода с металлами анализу этой проблемы и месте в ряде других современных проблем науки, техники и технологии. Разрабатываются и углубляются представления о системах металл–водород как особом классе конденсированных сред, фундаментальные свойства которых определяются их диффузионно-кооперативной природой. Профессор В. А. Гольцов и его ученики направляют свои усилия на решение задач, важных для перспектив развития водородной и термоядерной энергетики и технологии, металлургии, химии и нефтехимии, электроники и ряда других специальных областей техники.

