

Глава 16 ОСНОВЫ ВОДОРОДНОЙ ОБРАБОТКИ МАТЕРИАЛОВ (обзор)

М.В. Гольцова, Г.И. Жиров

*Белорусский национальный технический университет,
г. Минск, Республика Беларусь
pmstm@bntu.by*

В данной главе рассмотрены и проанализированы первые принципы и фундаментальные основы новой области материаловедения и металлофизики – водородной обработки материалов.

Введение

Взаимодействие водорода с металлами и металлическими материалами всегда привлекало внимание многочисленных исследователей в связи с тем сильным и необратимым отрицательным воздействием, которое оказывает водород на материалы, – явлением, известным под общим названием «водородная деградация». С начала XX века, водородная деградация сталей часто оказывалась причиной многочисленных катастрофических аварий, и изучалась металловедами и металлофизиками весьма и весьма интенсивно [1]. Эта проблема не теряет своей актуальности и в настоящее время [2-4].

Первой ласточкой возможности использования водорода для улучшения структуры и свойств металлических материалов стала пионерская работа американских ученых немецкого происхождения Цвиккера и Шляйхера: в 1959 году американское патентное бюро выдало им, возможно, первый в мире патент на способ улучшения технологических свойств металла в присутствии водорода, а именно – горячей обрабатываемости титановых сплавов [5]. История развития водородной обработки материалов (ВОМ) описана в [6]. В 1970-х годах в СССР началось систематическое исследование по благоприятному влиянию водорода на свойства металлических сплавов. Первая работа по улучшению водородом технологической пластичности высокоалюминиевых титановых сплавов была опубликована в 1972 г. и к настоящему времени направление термоводородной обработки титана и его сплавов широко развито технологически и применяется на практике [7-8].

В 1972 г., было открыто явление водородофазового наклепа (ВФН) [9]. Сущность его состоит в том, что посредством водорода и вызываемых им гидридных превращений можно сильно и управляемо упрочнять металлы, изменять их физические свойства. После эвакуации водорода из металла изделие остается упрочненным, без изменения его размеров и формы. Особая ценность ВФН состоит в том, что он позволяет упрочнить металлы, не обладающие полиморфизмом. Таким образом, было точно установлено, что при определенных условиях водород и индуцируемые им фазовые превращения могут весьма успешно использоваться для обработки гидридообразующих металлов с целью улучшения их структуры и свойств.

К началу XXI века накопленные знания многочисленных исследователей аккумулировались на международных конференциях [10-13], труды которых публиковались в международных реферируемых журналах с высоким рейтингом [14-15]. Как уже было сказано выше, развивалась не только теория, но технологии водородной обработки материалов [16] и развитие данной отрасли науки и технологии продолжается в наши дни, что обусловлено нарастающей потребностью в функциональных материалах для водородной энергетики и надежности их эксплуатации. В этом обзоре мы суммируем современные знания по применению водорода как легирующего элемента: первые принципы, на которых базируется водородная обработка материалов (ВОМ), возможности водородного воздействия на полиморфные и неполиморфные металлы, а также исключительную роль, которую играют внутренние напряжения в системах металл-водород. Кроме этих вопросов,

составляющих теорию ВОР, мы рассмотрим так же некоторые примеры применения ВОР-технологий.

1. ВОР: Первые принципы

Как известно, первые принципы – это основополагающие суждения [17]. В физике и других науках теоретическая работа называется первыми принципами или *ab initio*, если она начинается непосредственно на уровне установленной науки и не делает предположений, таких как эмпирическая модель и подгонка параметров [17]. Есть свои первые принципы и у ВОР. В начальной форме они были сформулированы в [18], затем развиты в [19-20], и кратко состоят в следующем.

Системы металл-водород являются сплавами внедрения. Если обратить внимание на диффузионную подвижность внедренных атомов водорода и атомов матрицы, то становится очевидным, что подсистемы водорода и металла отличаются принципиальным образом. При условиях, близких к нормальным, коэффициент диффузии атома водорода больше, чем коэффициент диффузии атома металла в 10^{20} – 10^{30} раз. Эта особенность кардинально отличает системы металл-водород от других термодинамических систем. Даже по одному этому параметру системы водород–металл занимают особую позицию по сравнению с другими системами внедрения (материал–углерод или азот, или бор, или т.д.), поскольку коэффициент диффузии водорода намного больше (до 10^{12} раз), чем коэффициент диффузии больших атомов внедрения. Это различие определяет уникальную природу систем металл-водород, проявляющуюся в следующих особенностях:

– диффузия водорода возможна до очень низких температур, и не может быть подавлена охлаждением вплоть до температуры жидкого гелия либо сколь угодно большой экспериментальной скоростью охлаждения;

– диффузия атомов металлической матрицы может быть полностью подавлена при низких температурах: ($T < (0.2-0.4)T_{пл}$, где $T_{пл}$ есть точка плавления).

Водородное воздействие на металлические материалы является комплексным и включает в себя несколько компонент [19]: физическую, химическую, физико-химическую и механическую.

Физическая компонента водородного воздействия проявляется в изменении электронной структуры материала, возможных изменениях фононного спектра кристаллической решетки матрицы, увеличении равновесной концентрации вакансий. Соответственно, сильно увеличивается диффузионная подвижность атомов компонентов сплавов (как атомов замещения, так и внедрения), а также возникают взаимодействия водорода с дефектами кристаллической решетки, и т.п.

Химическая компонента водородного воздействия обусловлена тем, что водород – высокоактивный реагент и восстановитель. Это позволяет осуществлять не прямое легирование матрицы путем реакций водорода с оксидами, карбидами, модифицировать поверхностные слои материала, принципиально ускорять все процессы порошковой металлургии и т.д.

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 необходимость в гидридных и других, индуцированных водородом фазовых превращениях. Это явление классифицируется как «искусственный», индуцированный водородом полиморфизм [20]. Кроме того, изменяются и термодинамические условия для осуществления природного полиморфизма (Ti, Zr и др.): критические точки, механизм и кинетика фазовых переходов, морфология и химический состав продуктов превращений.

Механическая компонента водородного воздействия обусловлена тем, что водород, растворенный в материале, является примесью внедрения, вследствие чего вызывает сильное расширение кристаллической решетки. Расширение кристаллической решетки при растворении атомов водорода приводит к упругому (деформационному) дальнедействующему взаимодействию атомов водорода в

кристаллической решетке металла. Такое взаимодействие имеет характер притяжения. Одно из первых основных направлений изучения систем металл-водород включало в себя рассмотрение металлической подсистемы как решеточной «емкости» (жесткой или упругой) для коллектива внедренных атомов водорода [21]. При высоких температурах водород в металлах рассматривался как решеточный газ. С понижением температуры при определенных концентрациях водорода деформационное взаимодействие начинает превалировать над тепловым хаотическим движением атомов водорода и имеет место конденсация «решеточного газа» в «решеточную жидкость». При дальнейшем охлаждении «сконденсировавшаяся» решеточная «жидкость» может претерпевать переходы в решеточное «твердое тело»: внедренные атомы водорода претерпевают упорядочение и составляют свою правильную «кристаллическую решетку» [21].

Второе, более современное и интенсивно разрабатываемое направление исследований систем металл-водород связано с рассмотрением последствий расширения водородом кристаллической решетки. Любые водородные неоднородности, любые градиенты концентрации водорода, возникающие вследствие каких-либо внешних или внутренних причин, вызывают градиенты дилатации кристаллической решетки и соответственно, появление, перераспределение и релаксацию в металлической матрице неоднородных внутренних напряжений – водородных концентрационных (ВК-) напряжений на всех структурных уровнях – от макро-, до нано- ([18]).

В отличие от ВК-напряжений, водородофазовые (ВФ-) напряжения возникают в случаях, когда имеют место вызванные водородом фазовые превращения. Они обусловлены разностью удельных объемов превращающихся фаз. Оба типа внутренних напряжений, обусловленных водородом, обобщенно называются 'водородными напряжениями' [18,19].

Таким образом, воздействие водорода на материалы является столь же фундаментальным, как и воздействие температуры, давления, потока частиц. Принципиально важно, что из-за высокой диффузионной подвижности водорода после осуществления ВОМ водород можно удалять из материалов вплоть до очень низких температур. В этом смысле водородное воздействие является обратимым. Классификация превращений, индуцированных водородом, в зависимости от температуры и материалов, приведена в [19]. В данном обзоре мы рассмотрим возможности ВОМ для обработки материалов, в зависимости от наличия или отсутствия в них полиморфизма.

2.ВОМ металлов, не обладающих полиморфизмом

Многие металлы (Pd, Nb, Ta, V и другие) не обладают полиморфизмом. Соответственно, металловедение и традиционные методы обработки этих металлов оказываются весьма «бедными». Возможности здесь сводятся к пластической деформации и последующему отжигу, ведущему к возврату и рекристаллизации. После открытия явления водородофазового наклепа (явление ВФН [9],) оказалось [22], что при определенных условиях водород и индуцируемые им фазовые превращения могут весьма успешно использоваться для обработки гидридообразующих металлов с целью улучшения их структуры и свойств. Явление ВФН было изучено вначале на палладии [18, 23–28], затем – на ниобии [29–30].

Итак, явление ВФН заключается в том, что под воздействием водорода и индуцированных им фазовых гидридных превращений происходит управляемое упрочнение металла, изменение его структуры и всего комплекса физических свойств. Рис.1 [18] демонстрирует 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. Как видно из рис.1, 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%. Таким образом, развитие ВФН в результате повторяющихся $\alpha \rightarrow \beta \rightarrow \alpha$ превращений приводит к управляемому и сильному упрочнению палладия, вполне аналогичному таковому при постепенном увеличении степени внешней пластической деформации этого металла [18].

На рис.2 обобщены данные об изменении механических свойств палладия (проволока диаметром 0,5 мм) при его ВФН обработке без окончательной дегазации образцов. Гидридные $\alpha \rightarrow \beta \rightarrow \alpha$ превращения вызывались путем изотермической обработки при 100°C: насыщение образцов водородом из газовой фазы ($P_{H_2} = 0,2$ МПа) и последующая дегазация в вакууме ($P = 1,33$ Па). В результате такой обработки в образце постепенно формировалась полифазонаклепанная структура, содержащая гидридную фазу, повышенную плотность дислокаций и т.д. В результате, как это видно из рис.2, при ВФН-обработке постепенно формируются высокопрочные сплавы палладия с водородом (PdH_x), имеющие при этом и высокую пластичность. Так, после одного цикла фазовых переходов (рис.2, $n = 1$) оказалось, что $\sigma_B = 350$ МПа, $\sigma_{0,2} = 50$ МПа и $\delta = 35\%$.

При этом, относительное удлинение водородофазонаклепанного сплава PdH_x оказалось почти в 2 раза выше, чем для отожженного палладия ($\delta \approx 20\%$). Согласно [18], механизм высокой пластичности сильно упрочненных сплавов PdH_x состоит в следующем. При механическом нагружении при их испытаниях на разрыв в образцах возникает сложноподвижное состояние. Вследствие этого, а также вследствие исключительно высокой диффузионной подвижности водорода, происходит переформирование гидридных выделений: в сжатых областях они «растворяются», а в растянутых областях металла, напротив, выделяются. В результате имеет место релаксация напряжений в сильно нагруженных областях металлической матрицы, что обеспечивает предупреждение развития трещин.

С другой стороны, процессы стимулированных водородом гидридных фазовых переходов приводят к локальным актам ВФН все новых малых объемов металла. В результате начинающееся формирование шейки в данном месте образца приостанавливается и он продолжает деформироваться, а шейка «перемещается» в некий соседний участок образца («бегающая шейка» [18]). В конце концов, образец после больших удлинений разрывается без видимой шейки.

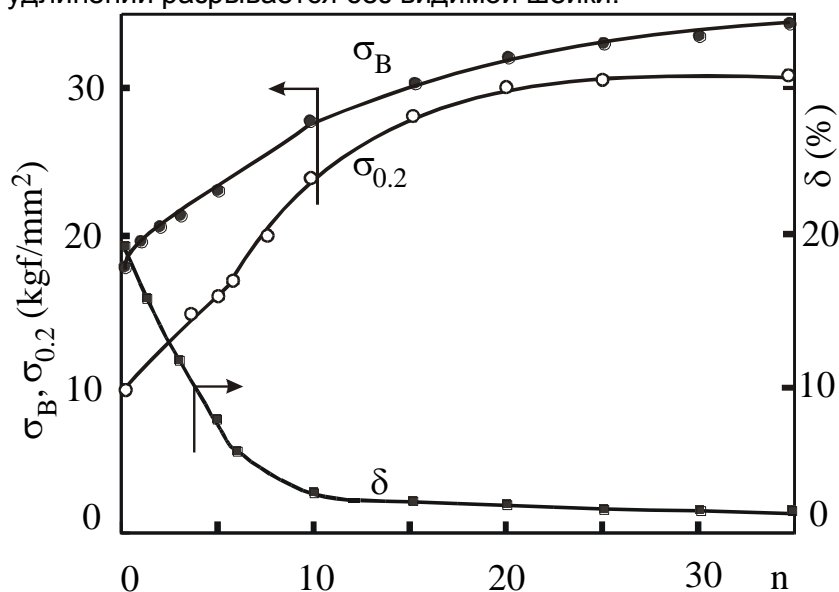


Рисунок 1 - Изменение механических свойств предварительно отожженного палладия [18].

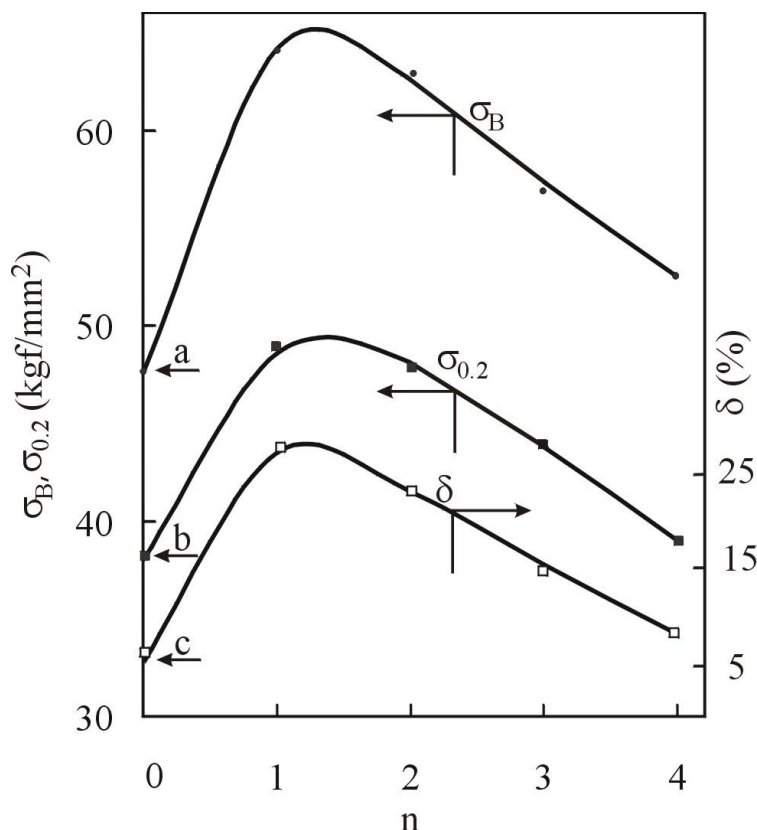


Рисунок 2 - Изменение механических свойств палладия при его ВФН обработке без окончательной дегазации образцов [18].

Таким образом, высокая пластичность полифазонаклепанных образцов палладия по своей природе является пластичностью, обусловленной фазовыми превращениями, индуцированными пластической деформацией металла. В англоязычной литературе это называется TRIP-эффектом (Transition Induced Plasticity). TRIP-эффект довольно подробно изучен на метастабильных аустенитных сталях, где при пластической деформации развивается мартенситное превращение.

Поэтому, сплавы PdH_x с полифазонаклепанной структурой обладают и высокой прочностью, и высокой пластичностью: механизмы упрочнения включают субструктурный, твердо-растворный, дисперсионный и другие компоненты [18], а высокая пластичность имеет TRIP-механизм.

В упомянутых выше работах исследовали влияние многократных циклирования на структуру и свойства водородофазонаклепанного палладия. В работе [31] было изучено упрочнение гидрода палладия при водородофазовом наклепе в результате однократного прямого α→β фазового гидридного превращения. Было показано, что степень водородофазового наклепа определяется разностью удельных объемов превращающихся фаз. С понижением температуры превращения и увеличением разности удельных объемов превращающихся фаз упрочнение гидрода палладия закономерно увеличивается, а его пластичность соответственно уменьшается. Однократное β→α гидридное фазовое превращение, инициированное в ненаклепанном малодефектном гидриде палладия (методику его получения см. в [32]), тоже сильно изменяет механические свойства металла и его тонкую структуру. В работе [33] экспериментально было установлено, что доминирующим фактором, определяющим степень упрочнения палладия и измельчение его тонкой структуры при ВФН в результате однократных обратных β→α гидридных фазовых превращений, является величина разности удельных объемов (ΔV/V) превращающихся α- и β-фаз.

При увеличении $\Delta V/V$ от 0 до ~8% предел прочности водородофазонаклепанного палладия σ_B возрастает на ~40%; условный предел текучести увеличивается в ~5 раз; пластичность δ понижается в ~30 раз; плотность дислокаций ρ возрастает на 3 порядка; размер блоков мозаики D уменьшается в 5 раз; микроискажения $\Delta a/a$ увеличиваются на порядок.

Результаты исследований кинетики гидридных превращений в палладии и морфологии их продуктов были детально изложены в [32,34-39], и в обзорах на английском [40] и русском [41] языках.

Что касается ВФН ниобия, то здесь необходимо отметить следующее.

Система ниобий–водород [19] во многом подобна системе Pd–H. При высоких температурах ($T > T_{кр} = 171^\circ\text{C}$) имеет место непрерывный ряд твердых растворов водорода в ниобии. Параметр ОЦК-решетки сплавов NbH_x с ростом концентрации водорода линейно увеличивается.

При низких температурах от $T_{кр} = 171$ до 88°C система Nb–H имеет три области: α -область разбавленных твердых растворов водорода (сплавы $\alpha\text{-NbH}_x$ (ОЦК)), α' -область изоморфных концентрированных твердых растворов водорода (сплавы $\alpha'\text{-NbH}_x$) и куполообразная ($\alpha + \alpha'$) двухфазная область, ограниченная бинодалью с критической точкой $T_{кр} = 171^\circ\text{C}$. Разность удельных объемов α - и α' -фаз с понижением температуры увеличивается от нуля при $T_{кр} = 171^\circ\text{C}$ до ~5% при $T = 88^\circ\text{C}$. Совершенно очевидно, что, осуществляя водородную обработку ниобия, основанную на $\alpha \leftrightarrow \alpha'$ фазовых превращениях, уже можно ожидать экспериментальных проявлений водородофазового наклепа в ниобии.

Особенности системы Nb–H обеспечивают также дополнительные возможности для осуществления ВФН-обработки. Действительно, при охлаждении сплавов NbH_x ниже 88°C в них имеют место гидридные превращения: α - и α' -фазы претерпевают фазовый распад на β -фазу (гидрид ниобия) и все более обедненный твердый раствор водорода в ниобии (α'' -фаза). При температуре жидкого азота α'' -фаза – это практически чистый по водороду ниобий. Гидридная фаза ($\text{NbH}_{0.8-1.0}$, гранецентрированная решетка) имеет удельный объем, который на ~12% больше, чем удельный объем ниобия.

Однако существуют и такие свойства, которые затрудняют проведение ВФН обработки ниобия. Это:

- механические свойства ниобия исключительно чувствительны к его химической чистоте и, особенно, – к малым примесям внедрения.
- механические свойства ниобия сильно (сильнее, чем в случае других металлов) зависят от границ зерен и других структурных особенностей его строения.
- ниобий подвержен водородной хрупкости.
- ниобий, вследствие своей химической активности, легко и сразу образует на воздухе поверхностный окисный слой, который непроницаем для водорода вплоть до температур $500\text{--}600^\circ\text{C}$.

Они и определили порядок проведения экспериментов [19, 29].

Исследования были выполнены на проволочных образцах ($\varnothing 0.5$ мм) ниобия электроннолучевой плавки, исходно содержавшем следующие примеси (вес. %): менее 0.005 Fe, Ti, Si, Mo, W; 0.01 кислорода и углерода; 0.005 азота. Предварительно образцы подвергали высокотемпературному дегазационному отжигу при $2100\text{--}2200^\circ\text{C}$ (2 часа) в специальной супервысоковакуумной установке. Исходно в динамическом режиме установка позволяла получать вакуум до 10^{-8} Па. Поэтому, несмотря на дегазацию ниобия с выделением примесей внедрения при отжиге образцов, давление остаточных газов в установке поддерживалось в динамическом режиме на уровне $< 10^{-5}$ Па. По завершению отжига образцы охлаждали до комнатной температуры в установке при непрерывной откачке. Механические испытания образцов показали, что отожженный и дегазированный ниобий имеет следующие механические свойства: $\sigma_B = 85.3$ МПа, $\sigma_{0.2} = 37.3$ МПа, $\delta = 17.4\%$.

Образцы сплавов NbH_x готовили непосредственно в высоковакуумной установке. После высокотемпературного дегазационного отжига в рабочую камеру установки при температуре 200–250°C подавали диффузионно-очищенный водород до заданного давления. В этих условиях образцы насыщали до равновесия и была получена серия сплавов NbH_x ($x = 0.02; 0.03; 0.04; 0.08; 0.12; 0.22; 0.33; 0.49$).

Приготовленные таким образом образцы разных сплавов NbH_x были подвергнуты ВФН-обработке по различным схемам, обеспечивавшим развитие описанных выше фазовых превращений.

Водородофазонаклепанный ниобий в полностью дегазированном, монофазонаклепанном состоянии [19] имел исключительно высокие прочностные свойства. Его предел прочности был равен $\sigma_B = 143.7$ МПа, т.е. возрос по сравнению с σ_B отожженного ниобия в 1.68 раза. Условный предел текучести был равен $\sigma_{0.2} = 114.8$ МПа, т.е. увеличился в результате водородофазового наклепа в 3.07 раза. Относительное удлинение столь сильно упрочненного ниобия уменьшилось и составляло $\delta = 3.3\%$.

Водородная обработка двухфазного при комнатной температуре сплава ниобия с водородом $NbH_{0.08}$ путем термоциклов 373 К \leftrightarrow 77 К привела к осуществлению фазовых превращений α -фаза \leftrightarrow α'' -фаза + β -фаза (гидрид ниобия). На рис. 3 представлены результаты механических испытаний образцов в зависимости от числа циклов.

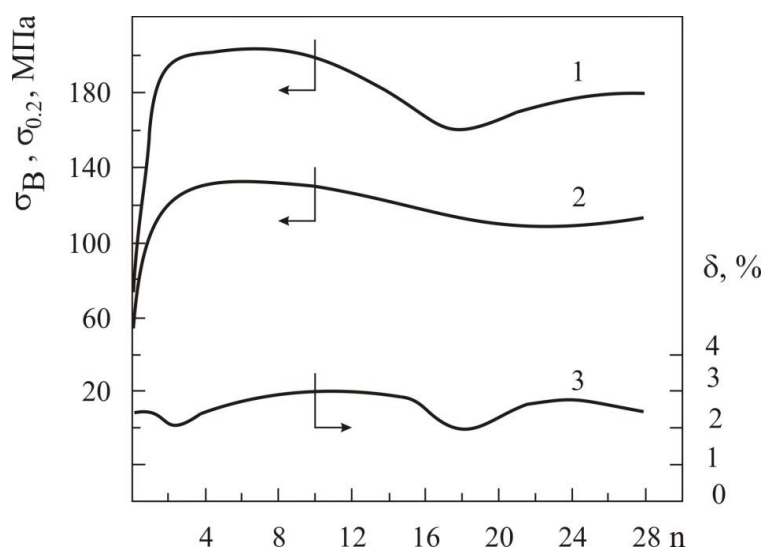


Рисунок 3 - Влияние числа циклов ВФН-обработки на механические свойства сплава $NbH_{0.08}$.
1 – предел прочности σ_B ;
2 – условный предел текучести $\sigma_{0.2}$;
3 – относительное удлинение δ (цитируется по [19]).

Таким образом, водородная обработка с реализацией явления ВФН позволяет значительно упрочнять неполиморфные металлы. Основываясь на этом явлении, был разработан новый класс высокопроницаемых мембранных сплавов палладия упрочняемых ВФН при среднем или малом их легировании. Например, характеристики σ_B и $\sigma_{0.2}$ сплава В2 при растяжении возрастают от 38 и 17 МПа в отожженном состоянии до 49 и 45 МПа (фазонаклепанное состояние) после 30–40 термоциклов. Причем, пластичность сплава снижается с ростом числа упрочняющих циклов медленнее, чем это имело место в случае чистого палладия: чистый палладий имеет относительное удлинение 3% после 10 термоциклов ВФН-обработки, а при аналогичной обработке мембранный сплав В-2 имеет $\delta = 17\%$.

В случаях однократных гидридных превращений эффект упрочнения зависит от разности удельных объемов превращающихся фаз.

3.ВОМ полиморфных металлов.

Фундаментальная особенность водородного воздействия на полиморфные материалы состоит в том, что водородное воздействие (кроме того, что оно само по себе вызывает фазово-структурные превращения в металле) может теперь

использоваться как инструмент для управления и трансформации изначально присущих полиморфному материалу фазовых и структурных превращений [19]. Именно эта особенность выходит на первый план при водородной обработке полиморфных металлов.

Одними из самых значимых, широко используемых в технике металлов являются железо, титан и их сплавы.

Результаты многочисленных исследований по взаимодействию водорода с железом и железом углеродистыми сплавами были обобщены в монографии [42]. Это особые случаи ВОМ [19]: в связи с тем, что железо и его сплавы являются эндотермическими окклюдерами водорода и при условиях, близких к нормальным, они не образуют гидридов.

Очень интересные технологии ВОМ используются для производства постоянных магнитов из материалов типа $Nd_2Fe_{14}B$: так называемый HDDR-процесс [22]. По своей сути HDDR-обработка представляет собой отжиг слитка Nd-Fe-B в среде водорода при определенной температуре и парциальном давлении с использованием циклов гидрирования - дегидрирования. Слиток Nd-Fe-B загружается в неподвижную камеру, в которую после вакуумирования напускают водород. В основе этого типа обработки лежат индуцированные водородом диффузионные фазовые превращения в интерметаллических соединениях типа $Nd_2Fe_{14}B$: при наводороживании интерметаллиды теряют свою термодинамическую стабильность и при повышенных температурах претерпевают фазовые превращения, а именно, распад на гидрид редкоземельного компонента RH_x , α -фазу Fe и борид железа Fe_2B с образованием мелкодисперсного порошка. Удаление водорода вызывает обратное фазовое превращение с образованием начальной фазы $R_2Fe_{14}B$.

В отличие от железа, титан и титановые сплавы сочетают полиморфизм и способность образовывать гидриды в условиях, близких к нормальным, будучи экзотермическими окклюдерами водорода.

Система Ti-H является системой эвтектоидного типа. Критическая температура эвтектоидного превращения равна $300^\circ C$. Благодаря тому, что водород является сильным стабилизатором β -фазы титана, диаграмма состояния Ti-H при температурах выше $300^\circ C$ имеет три сосуществующие области: α -, ($\alpha + \beta$)- и β -, а при $T \approx < 300^\circ C$ – сосуществуют α -фаза и δ -гидрид титана. Эти особенности системы Ti-H и свойства собственно водорода, как временного легирующего элемента, приводят к следующим следствиям водородного воздействия на структуру и свойства титана [7,43], обобщенным в [19]:

1. Водород изменяет равновесие фаз в титановых сплавах, стабилизирует и расширяет область существования β -фазы, более пластичной, чем α -фаза. Соответственно в сплаве титана заданного химического состава при насыщении его водородом увеличивается количество β -фазы.

2. Водород изменяет растворимость и подвижность основных компонентов в промышленных титановых сплавах, приводит к перераспределению легирующих элементов между фазами, повышает устойчивость интерметаллида Ti_3Al и т.п.

3. Водород изменяет структурный механизм, морфологию и кинетику всех возможных в сплавах титана фазовых превращений: при непрерывном медленном охлаждении, при закалке и последующем старении, в процессе насыщения водородом и при последующей дегазации.

4. Водород изменяет удельные объемы фаз в титановых сплавах и, соответственно, разность удельных объемов фаз, участвующих в фазовых превращениях. Так, в чистом титане разность удельных объемов α - и β -фаз очень мала, при этом β -фаза имеет несколько меньший удельный объем, чем α -фаза. Водород, вводимый в титан и сплавы титана, изменяет эту ситуацию: с ростом содержания водорода удельный объем β -фазы увеличивается. При 0.2% водорода разность удельных объемов α - и β -фаз становится равной нулю. При дальнейшем насыщении водородом и дальнейшем увеличении удельного объема β -фазы разность

удельных объемов α - и β -фаз меняет знак и достигает такой величины, что водородофазовые напряжения при $\alpha \leftrightarrow \beta$ превращениях становятся настолько большими, что вызывают внутреннюю пластическую деформацию α - и β -фаз и сплава в целом. Таким образом, явление фазового (водородофазового) наклепа становится возможным в системах водород–сплавы титана и может целенаправленно использоваться для упрочнения титановых сплавов, для изменения их структуры и физических свойств.

Разработанные технологии термоводородной обработки (ТВО) титановых сплавах нашли свое применение в обработке медицинских титановых сплавов, используемых для эндопротезирования [44-46]. Так, термоводородная обработка сплава ВТ6 повышает прочностные свойства и предел выносливости за счет измельчения структурных составляющих α -фазы [44]. Высоконагруженные компоненты эндопротезов тазобедренного сустава, изготовленные с использованием термоводородной обработки, успешно прошли технические и медицинские испытания [46].

Другие практически значимые технологии, основанные на применении индуцированных водородом фазовых превращений в сплавах и интерметаллидах, в силу ограниченного объема настоящего обзора мы не рассматриваем. С ними можно ознакомиться, например, в [47].

4. Экспериментальные подтверждения особой роли водородных напряжений, индуцированных водородом в металлах

Большинство систем Me-H обладают сложными диаграммами состояния, что затрудняет их экспериментальные исследования. Система Pd-H стоит особняком в ряду систем Me-H, не только из-за уникальной способности палладия пропускать водород, но и благодаря относительной простоте её диаграммы состояния, что даёт возможность исследователям всего мира использовать палладий в качестве модельного материала для исследований основных закономерностей взаимодействия водорода с металлами.

Изучение, предотвращение, или наоборот – благоприятное использование внутренних напряжений в металлах всегда составляло предмет изучения в металловедении и технологии материалов, и водородная обработка материалов не является исключением. Именно на палладии было систематически, теоретически и экспериментально изучено явление водородоупругости [19]. Как уже было сказано, при возникновении в металле градиентов концентраций водорода возникают и градиенты расширения кристаллической решетки, что означает появление 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 [19]. В противном случае возникает пластическая деформация металла, вызванная водородным воздействием. Явление водородоупругости проявляется на практике «внешне» совершенно различными экспериментальными эффектами (см. классификацию в [19]). 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 необратимое 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.

В этой части главы мы представим краткий обзор некоторых водородоупругих и водородопластических эффектов микро-, мезо-, и макромасштабов, экспериментально зафиксированных нами при исследовании модельной системы Pd-H методиками

прямого наблюдения *in situ*, в том числе, с видеозаписью протекающих процессов. Экспериментальные результаты этой части работы были впервые опубликованы в [48-66], и обобщены в [67-69].

Материал и методики экспериментов

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, \varnothing 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 помещали в водородо-вакуумную установку ВВУ-2, которая позволяет исследовать взаимодействие палладия с водородом при температурах от комнатной до 700°C, и при давлениях от 10–100 Па до 2,5 МПа. 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°C 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 консольно закрепленной палладиевой пластины при температурах до 360°C 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 [56] и обзорной по систематическим исследованиям формоизменения палладиевой пластины [68].

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 было особенно важным для тех экспериментов, в которых быстрота осуществления регистрируемого эффекта превышала 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 65,0×5,0×0,2 мм, предварительно отожженные в вакууме при температуре 1000°C в течение 3 ч (охлаждение с печью). Двусторонние водородные нагрузки консольно закрепленной 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 грузика на ее свободный торец. Подробно эксперименты по исследованию формоизменения палладиевой пластины при двустороннем насыщении водородом описаны и обсуждены в [64].

Диффузионные проявления водородоупругости**Термо-баро-упруго-диффузионное равновесие превращающихся фаз**

Теоретическое обоснование возможности существования термо-баро-упруго-диффузионного равновесия в системах Me-H, выдвинутое, по аналогии с положением о термоупругом равновесии, сформулированное Г.В.Курдюмовым для мартенситных превращений, было дано в работе [18]. Затем был получен ряд экспериментальных подтверждений теоретически обоснованного явления, самое яркое из которых описано в [49] и графически представлено на рис.4 и 5.

При исследовании методом оптической микроскопии *in situ* с видеозаписью прямого гидридного $\alpha \rightarrow \beta$ превращения, инициированного переохлаждением на 9°C относительно критической температуры для давления $P_{H_{2kp}} = 1,6 \text{ МПа}$ при скорости охлаждения $1^\circ\text{C}/\text{мин}$, было зафиксировано развитие массивного выделения новой β -фазы, которое росло вначале с постоянной средней скоростью ($v \sim 5,4 \text{ мкм/с}$), в течение первых 12 с. В результате увеличения размера массивного гидрида усиливающиеся водородные ВК- и ВФ- 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 (см. рис.4).

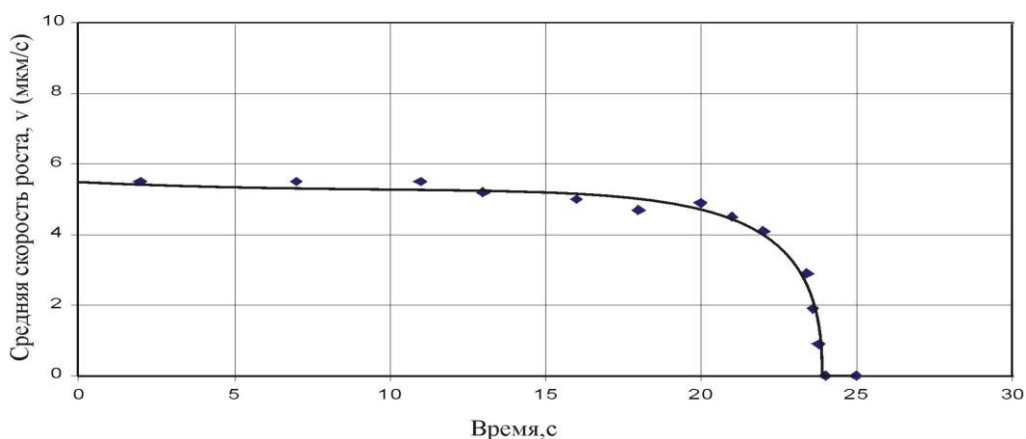


Рисунок 4 - Зависимость средней скорости движения границы массивного материнского β -гидрида во времени [47].

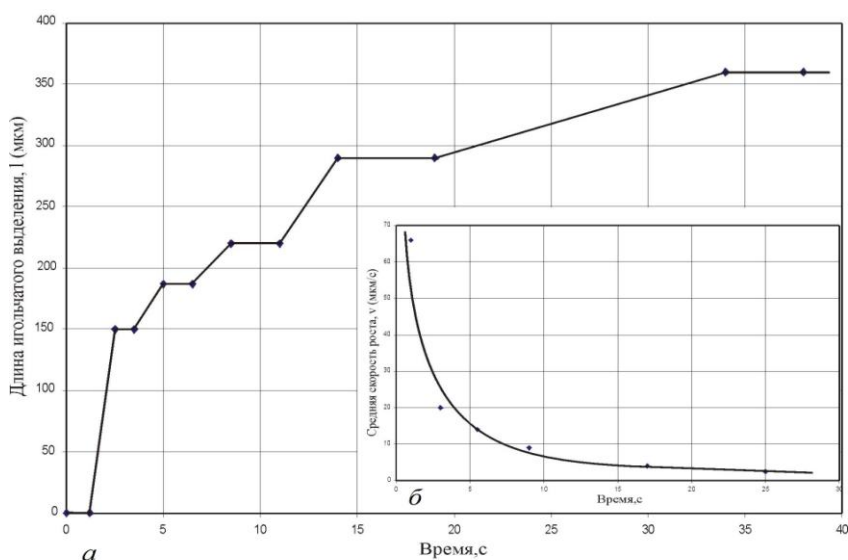


Рисунок 5 - Кинетические особенности роста игловидного β -выделения. а – изменение длины игловидного β -отростка, б – изменение средней скорости роста β -выделения во времени [47].

Поскольку термодинамическая сила превращения продолжала действовать, после остановки роста массивного гидрида ТБУД-равновесие было нарушено выбросом игловидного отростка. Детальный покадровый анализ роста игловидного гидрида [49] 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 замедлялся, а время последующей остановки роста (равновесия) увеличивался (рис.5).

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 работах [40,41] обобщены результаты исследований гидридных превращений в системе Pd-H. Обратные гидридные превращения изучали, иницируя 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 [33,70]. Затем осуществляли инициацию обратного гидридного превращения либо повышением температуры, либо понижением давления газообразного водорода. 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 21×10^{-9} м²/с до $4,84 \times 10^{-9}$ м²/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 [40,41], 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. 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 [18,19]. В превращениях этого класса действуют уже упоминавшиеся ВФ- и ВК-напряжения.

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 [18]:

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

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 выражения (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 $\beta \rightarrow \alpha$ гидридного 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 [40,41] и определенной из результатов экспериментов средней скорости $\beta \rightarrow \alpha$ превращения. Результаты представлены на рис. 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, соответственно, в ускорении превращения при ослаблении “упругого” торможения при высоких температурах.

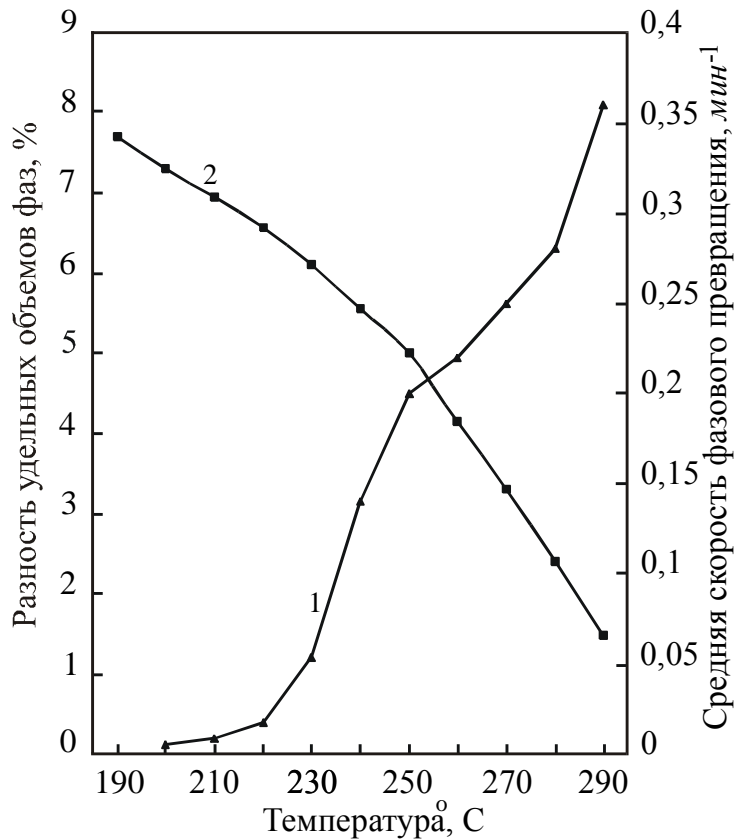


Рисунок 6 - Зависимость средней скорости гидридного фазового превращения (1) и разности удельных объемов превращающихся фаз (2) от температуры [39,40].

В описанных выше явлениях ТБУД-равновесия и явлениях 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 [32], в случаях ускоренного ($25^\circ/\text{мин}$) 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.7). При этом, тот факт, что каждое отдельное зерно сохранило свою плоскую полированную поверхность, дал основание полагать, что механизмом наблюдаемого эффекта является сдвиг зерен друг относительно друга в результате возникновения ВК-напряжений в объеме всего образца.

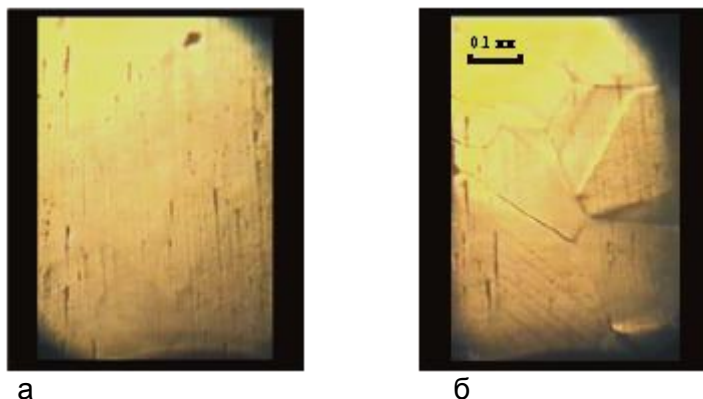


Рисунок 7 - Сдвиг зерен при ускоренном дополнительном насыщении водородом сплава β -PdH_x, [34]: а – исходный полированный шлиф, б – границы зерен

В результате систематических экспериментов было установлено [50], 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 [50], 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 $\tau = 3,6$ секунд. 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. Анализ наблюдаемых эффектов сдвига зерен подробно представлен в работе [50], и показано, что основной причиной большей склонности к сдвигу зерен именно сплавов PdH_x, нежели чистого палладия, является восходящая диффузия уже содержащегося в образце водорода из глубины к поверхности в результате возникновения первоначального градиента концентрации водорода. Переформирование полей ВК-напряжений, вызывает, по-видимому, суммарное увеличение уровня внутренних напряжений и, соответственно, приводит к усилению процесса сдвига зерен.

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 [48,51,53], которые, в зависимости от действия возникающих полей ВК-напряжений, могут быть либо стационарными, либо движущимися.

Стационарные когерентные выпучивания были зарегистрированы [48] при дополнительном насыщении сплава β -PdH_x водородом в условиях PН₂=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 гладкую поверхность. Охлаждение было остановлено, но выпуклость продолжала расти, достигла максимума через 13 с от момента появления, и после достижения своих максимальных размеров $2,3 \times 10^{-1}$ мм длиной и $3,8 \times 10^{-3}$ 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.

Движущееся когерентное выпучивание было зарегистрировано [53] при интенсивном насыщении водородом («водородном ударе») сплава PdH_{0,1}, находящемуся в критических условиях (T=230°С и PН₂=0,68МПа). Скорость напуска водорода составляла $\approx 0,5$ МПа/мин. 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). 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.

В работе [67] был дан подробный физический анализ явлений стационарного и движущегося выпучиваний.

Особый интерес представляет тот факт, что движущееся когерентное выпучивание является солитоном, а именно – солитоном Рассела, и описывается точным решением КдФ-уравнения, имеющим вид:

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

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

$$v = v_0 \left[1 + \left(\frac{y_0}{2h} \right) \right], \quad (3)$$

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 были впервые изложены в [71].

Формоизменение палладиевой пластины при одностороннем насыщении водородом

Индукированное водородом формоизменение палладиевой пластины было изучено в интервале температур 110-350°C. 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 $T_{\text{const}}=240^\circ\text{C}$.

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°C 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.8).

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.9).

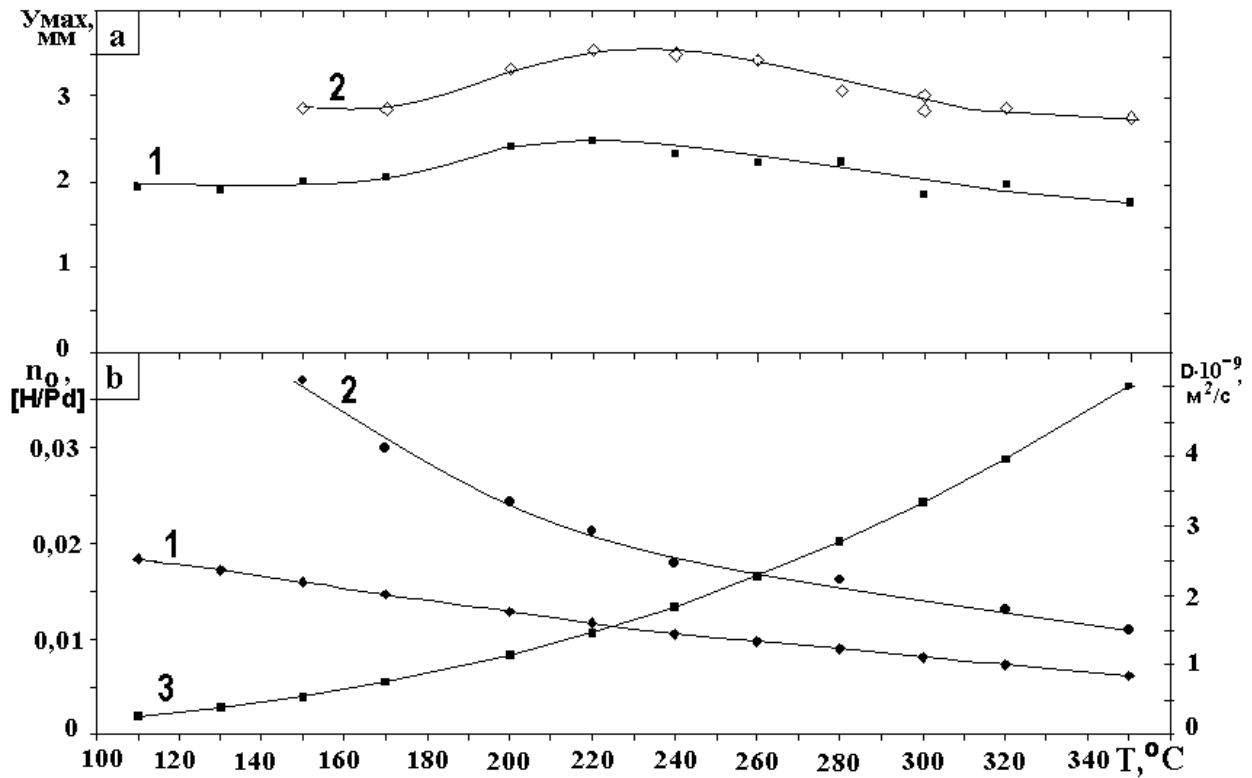


Рисунок 8 - (а) – влияние температуры на максимальное формоизменение пластины при $P_{H_2} = 0.03$ МПа (кривая 1) и $P_{H_2} = 0.09$ МПа (кривая 2), (б) – температурная зависимость коэффициентов диффузии водорода в палладии (кривая 3) и рассчитанные ([64]) равновесная растворимость водорода в палладии для $P_{H_2} = 0.03$ МПа (кривая 1) и $P_{H_2} = 0.09$ МПа (кривая 2).

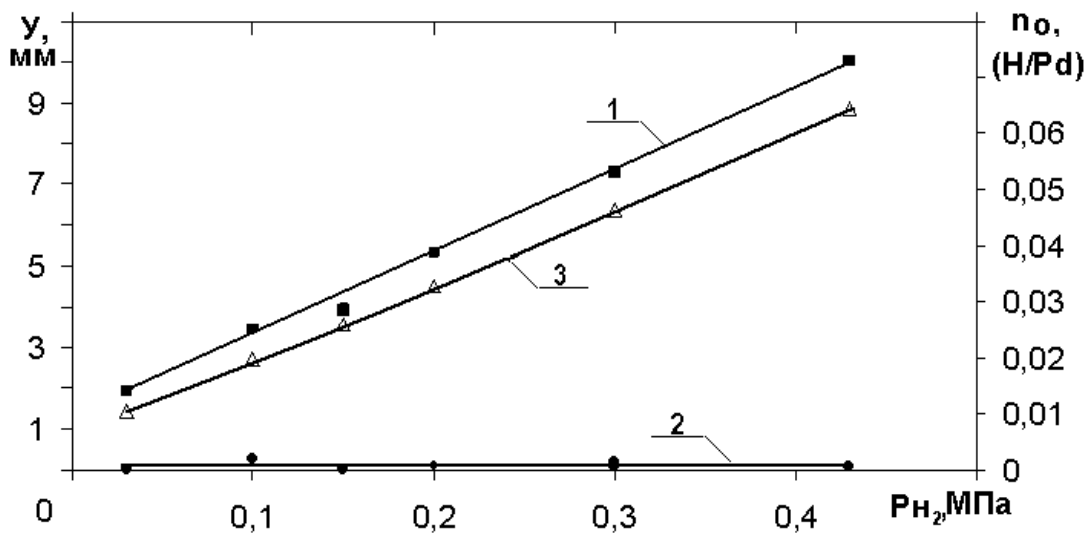


Рисунок 9 - Влияние давления водорода на максимальный (кривая 1) и остаточный, стационарный (кривая 2) изгиб пластины при 240°C. Кривая 3 – зависимость от давления равновесной растворимости водорода в палладии при 240°C.

Из рис.9 видно, что 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 в рамках теории упругости. Было показано, что индуцированные водородом обратимые изгибы палладиевой пластины являются результатом «работы» временного градиентного упруго напряженного когерентного сплава $\alpha\text{-PdH}_n$. Таким образом, механизм изгиба палладиевой пластины при водородном нагружении принципиально отличен от такового при механическом нагружении.

Формоизменение палладиевой пластины при двустороннем насыщении водородом

Консольно закрепленную палладиевую пластину предварительно подвергали внешнему упругому изгибу путем подвешивания грузика на свободный торец пластины. Масса грузика была подобрана экспериментальным путем таким образом, чтобы после его подвешивания образец гарантировано оставался в области упругих обратимых изгибов. Стабилизировавшуюся в упругонапряженном состоянии пластину дополнительно нагружали водородом при температуре 170°C и давлении водорода 0,02 МПа. Такая пластина при двустороннем насыщении водородом дополнительно изгибается в ту же сторону, что и под действием внешней механической нагрузки. Необратимый индуцированный водородом остаточный изгиб составлял 30% от максимального дополнительного изгиба пластины. Подробности принципиальных различий в поведении упругонапряженной (предварительно механически нагруженной) и свободной (без механического нагружения) пластин и следующие из этих различий выводы обсуждены в работе [64].

Итак, представленные в данном подразделе экспериментальные данные подтверждают и ярко иллюстрируют теоретические предположения об исключительно значимой роли внутренних напряжений, индуцированных водородом в металлах. Эта роль проявляется в многочисленных водородоупругих эффектах, как макроскопических, так и микроскопических и должна учитываться в разработке конкретных технологий.

Заканчивая достаточно краткое изложение научных основ водородной обработки металлических материалов – новой области материаловедения и металлофизики, – авторы подчеркивают, что заинтересованный читатель может найти интересующие его детали проблемы в оригинальных работах, ссылки на которые даны в списке литературы, или обратиться непосредственно к авторам настоящей статьи (чему мы будем только рады).

Выводы

1. Водородная обработка материалов – сложившаяся область науки. Теория ВОМ основывается на гигантских различиях в диффузионной подвижности атомов водорода и металлической матрицы и в комплексном влиянии водорода на металлические материалы. Технология ВОМ для улучшения структуры и свойств металлических материалов применима как к полиморфным, так и, что особенно важно, к неполиморфным материалам, расширяя возможности их обработки.

2. К настоящему моменту времени ВОМ достигла уровня коммерциализации и промышленного использования, и успешно применяется в различных отраслях техники, от производства постоянных магнитов, до мембранных сплавов и обработки сплавов медицинского назначения.

3. Воздействие водорода на материалы является столь же фундаментальным, как и воздействия температуры, давления, потока частиц. Особенно значимую роль в комплексном воздействии водорода на металлы играет механическая компонента. Она заключается в возникновении, перераспределении и релаксации водородных концентрационных и водородных фазовых напряжений и обуславливает множество

макроскопических и микроскопических эффектов при насыщении водородом металлов и их дегазации: макроскопическое формоизменение (коробление) металла, фазовый распад с образованием мелкодисперсного порошка, сдвиги зерен, стационарные обратимые выпучивания и движение солитонов, замедление гидридных фазовых превращений. Зарегистрированные эффекты представляют интерес не только с точки зрения фундаментальной науки, но должны учитываться при разработке конкретных ВОМ-технологий.

Список литературы

1. Колачев Б. А. Водородная хрупкость металлов / Колачев Б. А. – М.: Metallurgy, 1985. – 216 с.
2. Qian Liu and Andrej Atrens. A critical review of the influence of hydrogen on the mechanical properties of medium-strength steels // *Corrosion Review*, 2013. 31(3-6): 85–103.
3. M. B. Djukic. Hydrogen embrittlement of low carbon structural steel / M. B. Djukic, V. Sijacki Zeravcic, G. Bakic, A. Sedmak, B. Rajcic. // *Procedia Materials Science* 3, 2014. Pp. 1167 – 1172.
4. H. K. D. N. Bhadeshia. Prevention of Hydrogen Embrittlement in Steels // *ISIJ International*, 2016 56(1): 24-36.
5. U. Zwicker and H.W. Schleicher. Process for improving the workability of titanium alloys. US Patent 2892742 (1959). Электронный ресурс Google Patents <https://patents.google.com/patent/US2892742>. (Дата обращения: 29.03.2018).
6. Ильин А.А. Водородная обработка материалов: исторические аспекты и теоретические основы (обзор современного состояния) / Ильин А.А., Гольцова М.В. // *Металловедение и термическая обработка металлов*. 2008, т. 50 (№5-6), с. 261-264.
7. Ильин А.А. Водородная технология титановых сплавов / Ильин А.А., Колачев Б.А., Носов В.К., Мамонов А.М. // Под общей редакцией чл.-кор. РАН А.А. Ильина. М.: «МИСиС», 2002. 392 с.
8. Ильин А.А. Научные основы и принципы построения технологических процессов термоводородной обработки титановых сплавов / Ильин А.А., Мамонов А.М., Коллеров М.Ю. // *Металлы (РАН)*, 1994. – №4. – С. 157–168.
9. А.с. 510529 СССР, МКИ С 22 F 1/00. Способ упрочнения гидридообразующих металлов и сплавов / В.А. Гольцов, Н.И. Тимофеев (СССР). № 1936144; Заявл. 11.06.73; Оpubл. 15.04.76; Бюл. № 14. 1 с.
10. Водородная обработка материалов: Сб. информ. матер. Первой Межд. конф. «ВОМ-95». – Донецк (Украина). – 1995. – Ч.1. – 124 с. Ч.2. – 83 с.
11. Водородная обработка материалов: Сб. информ. матер. Второй Межд. конф. «ВОМ-98». – Донецк (Украина). – 1998. – 235 с.
12. Водородная обработка материалов: Труды Третьей Межд. конф. «ВОМ-2001». – Донецк (Украина). – 2001. – Ч.1, Ч.2. – 508 с.
13. Водородная экономика и водородная обработка материалов : труды Пятой международной конференции [“ВОМ-2007”], (Донецк, 21–25 мая, 2007 г.) / гл. ред. В. А. Гольцов. – Донецк, 2007. – Т. 1, Т. 2. – 952 с.
14. Proc. Select. Papers 1st International Conf. on Hydrogen Treatment of Materials, HTM-95. – Donetsk (Ukraine) // *Intern. J. Hydrogen Energy. Special Double Issue*, 1997. – Vol. 22, No.2/3. – P. v–vii, 113–349.
15. Proc. Select. Papers 2nd International Conf. on Hydrogen Treatment of Materials, HTM-98. – Donetsk (Ukraine) // *Intern. J. Hydrogen Energy*, 1999. – Vol.24, No.9. – P. v–vi, 791–937.
16. *Progress in Hydrogen Treatment of Materials*. – Donetsk–Coral Gables: Kassiopeya Ltd., 2001. – 543 p.
17. Wikipedia: [Электронный ресурс] // URL: https://en.wikipedia.org/wiki/First_principle . (Дата обращения: 29.03.2018).

18. Гольцов В.А. Явления, обусловленные водородом и индуцированными им фазовыми превращениями // Взаимодействие водорода с металлами / Отв. ред. А.П. Захаров. – М.: Наука, 1987. – 295 с. – Гл.9. – С. 264–292.
19. В.А. Гольцов. Фундаментальные основы водородной обработки материалов. // Международный научный журнал «Альтернативная энергетика и экология», 2014, № 1, с. 42-69.
20. В.А. Гольцов. Индуцированный водородом полиморфизм и фазово-структурные основы водородной обработки материалов / В.А. Гольцов, М.В. Гольцова // Вестник Пермского национального исследовательского политехнического университета. Машиностроение, материаловедение, 2016. - Том 18, №3. – с.7-29.
21. Соменков В. А. Фазовые превращения водорода в металлах (обзор) / В. А. Соменков, С. Ш. Шильштейн. М.: ИАЭ им. И.В. Курчатова, 1978. – 81 с.
22. В.А. Гольцов. Индуцированные водородом диффузионные фазовые превращения в интерметаллических сплавах гидридообразующих и негидридообразующих металлов / В. А. Гольцов, С. Б. Рыбалка, А. Г. Васильев // Альтернативная энергетика и экология, 2014. – № 1. – С. 175–197.
23. Goltsov V.A. The phenomenon of controllable hydrogen phase naklep and prospects for its use on metal science and engineering // Mater. Sci. Eng., 1981. – Vol.49, No.2. – P. 109–125.
24. Гольцов В.А. Структурные изменения палладия при водородофазовом наклепе / Гольцов В.А., Кириллов В.А., Железный В.С. // Докл. АН СССР., 1981.– Т. 259, №2. – С. 355–359.
25. Гольцов В.А. Рекристаллизация водородофазонаклепанного палладия / Гольцов В.А., Мачикина И.Ю., Тимофеев Н.И. // Докл. АН СССР, 1979. – Т.247, №1.– С. 94–98.
26. Гольцов В.А. Изменение субструктуры палладия при водородофазовом наклепе и последующем отжиге / Гольцов В.А., Лобанов Б.А. // Докл. АН СССР, 1985. – Т.283, Вып.3. – С. 598–601.
27. В.А. Гольцов. Возврат механических и физических свойств водородофазонаклепанного палладия / В.А. Гольцов, В.А. Кириллов, О.И. Карнаух, В.Г. Волынская, С.В. Горбань // Физ. мет. и металлвед., 1982. – Т.54, Вып.2. –С. 374–378.
28. В.А. Гольцов. Влияние температуры отжига на изменение свойств водородофазонаклепанного палладия, обладающего гидридной хрупкостью / В.А. Гольцов, В.А. Кириллов, С.В. Горбань, О.И. Карнаух, В.Г. Волынская, Н.А. Тихонов // Физ. мет. и металлвед., 1983. – Т.55, Вып.6. – С. 1166–1168.
29. Goltsov V.A., Hydrogen treatment of niobium: strengthening and structural changes / Goltsov V.A., Dekanenko V.M., Vlasenko N.N. // Mater. Sci. Eng., 1990. – Vol.129A. – P. 239–247.
30. Goltsov V.A. Hydrogen phase «naklep» and hydrogen treatment of niobium / Goltsov V.A., Vlasenko N.N. // Intern. J. Hydrogen Energy, 1997. – Vol.22, No.2/3. – P. 151–159.
31. Г. И. Жиров. Механические свойства отожженного и водородофазонаклепанного гидрида палладия / Г. И. Жиров, В. А. Гольцов, Д.А. Гляков. // Физика металлов и металлведение, 2004. – № 1. – С. 113–120.
32. Goltsova M. V. Kinetics and morphology of the reverse $\beta \rightarrow \alpha$ hydride transformation in thermodynamically open Pd–H system / Goltsova M. V., Artemenko Yu. A., Zaitsev V. I. // J. Alloys & Compounds, 1999. – Vol. 293-295. – P. 379–384.
33. Г. И. Жиров. Механические свойства и тонкая структура отожженного и водородофазонаклепанного палладия / Г. И. Жиров, В. А. Гольцов, Г. Е.Шаталова, Д. А. Гляков // Физика металлов и металлведение. – 2006. – № 1. – С. 103–112.
34. Artemenko Yu. A. Decomposition of solid solution of hydrogen in palladium upon rapid cooling / Artemenko Yu. A., Goltsova M. V. // Phys. Met. & Metallogr., 1995. – Vol. 79. – P. 150.

35. Goltsova M. V. The peculiarities of degassing and hydride $\beta \rightarrow \alpha$ hydride transformations in thermodynamically open palladium–hydrogen system / Goltsova M. V., Artemenko Yu. A., Zaitsev V. I. // *Phys. Met. & Metallogr.*, 1997. – Vol. 84. – P. 418–420.
36. Goltsova M. V. Effect of overheating above the critical point on isothermic $\beta \rightarrow \alpha$ transformation in Pd–H system / Goltsova M. V., Artemenko Yu. A., Zaitsev V. I. // *Phys. Met. & Metallogr.*, 1999. – Vol. 87. – P. 65.
37. Артеменко Ю. А. Кинетика обратного $\beta \rightarrow \alpha$ гидридного превращения в системе Pd–H Артеменко Ю. А., Гольцова М. В., Зайцев В. И. // *Металлофизика и новейшие технологии*, 1999. – Т. 21. – С. 36.
38. Goltsova M. V. On the critical retardation of hydrogen in the palladium–hydrogen system / Goltsova M. V., Artemenko Yu. A., Smirnov L. I. // *Phys. Met. & Metallogr.*, 2000. – Vol. 89. – P. 169.
39. Artemenko Yu. A. Hydride (diffusive–cooperative) phase transformations: nature, kinetics, morphology / Artemenko Yu. A., Goltsova M. V., Zaitsev V. I., Zhiron G. I. // *Proc. 13th World Conf. Hydrogen Energy*. (Beijing, China, 12–16 June, 2000). – P. 1255.
40. Goltsova M.V. Hydride transformations: nature, kinetics, morphology / Goltsova M.V., Artemenko Yu.A., Zhiron G.I. // *Progress in Hydrogen Treatment of Materials*. – Donetsk–Coral Gables: Kassiopeya Ltd, 2001. – 543 p. – P. 161–184 // Аннот. в РЖ «Металлургия», 15И. *Металловедение и термическая обработка*, №1, 2002, реферат 15И72.
41. Гольцова М.В. Гидридные превращения: природа, кинетика, морфология / Гольцова М.В., Артеменко Ю.А., Жиров Г.И. // *Международный научный журнал Альтернативная энергетика и экология*. 2014. № 1 (141). С. 70-84.
42. Шаповалов В.И. Легирование водородом. – Д.: Журфонд, 2013. – 385 с.
43. Ильин А.А. Механизм и кинетика фазовых и структурных превращений в титановых сплавах. М.: Наука, 1994.
44. Ильин А.А. Влияние комплексных технологий обработки на структурное состояние поверхности и эксплуатационные свойства медицинских имплантатов из титанового сплава ВТ6 / Ильин А.А., Федирко В.Н., Мамонов А.М., Сарычев С.М., Чернышова Ю.В. // *Титан*, 2014, №4. – с.4-11.
45. Коллеров М.Ю. Проблемы и перспективы применения титановых сплавов в медицине / Коллеров М.Ю., Спектор В.С., Мамонов А.М., Скворцова С.В., Гусев Д.Е., Гуртовая Г.В. // *Технология легких сплавов*, 2013, №3. – с. 42-53.
46. Карпов В.Н. Материаловедческие и технологические аспекты проектирования высоконагруженных имплантатов из титановых сплавов / Карпов В.Н., Мамонов А.М., Спектор В.С., Мона В.А., Шавырин Д.А. // *Титан*. 2014г. №4. С.43-51.
47. Водородная экономика. Специальный выпуск Международного научного журнала «Альтернативная энергетика и экология», 2014. №1 (141). 238 с.
48. Жиров Г.И. Когерентные и некогерентные изменения предварительно полированной поверхности гидроксида палладия при дополнительном насыщении водородом / Жиров Г.И., Гольцова М.В., Артеменко Ю.А. // *Физика металлов и металловедение*, 2001.–Т. 92, № 6.–С. 37–41.
49. Жиров Г.И. Экспериментальное подтверждение явления термо-баро-упруго-диффузионного равновесия превращающихся фаз при гидридных превращениях / Жиров Г.И., Гольцова М.В. // *Физика металлов и металловедение*, 2002.–Т. 94, № 1.–С. 70–74.
50. Жиров Г.И. Сдвиг зерен в палладии и сплавах PdH_x при водородных ударах / Жиров Г.И., Гольцова М.В. // *Физика металлов и металловедение*, 2002.–Т. 94, № 3.–С. 66–71.
51. Гольцова М.В. Водородоупругие и водородопластические эффекты на поверхности палладия при его насыщении водородом / Гольцова М.В., Жиров Г.И. // *Альтернативная энергетика и экология*, 2005.–№. 1(21).–Р. 34–41.

52. G.I.Zhirov. Hydrogen phase naklep influence on palladium grain and fine structures / G.I.Zhirov, M.V. Goltsova, G.E. Shatalova // International Journal of Hydrogen Energy, Volume 31, Issue 2, February 2006, Pages 231-236.
53. Жиров Г. И. Экспериментальное наблюдение солитоноподобного движущегося выпучивания на поверхности сплава палладий–водород / Жиров Г. И., М. В.Гольцова. // Физика металлов и металловедение. – 2007. – Т. 104, № 6. – С. 634–640.
54. Гольцова М.В. Изменение зеренной и тонкой структуры палладия в результате водородофазового наклепа / Гольцова М.В., Жиров Г.И. // Металловедение и термическая обработка металлов.–2007.–№3 (621).–С. 49–54.
55. Гольцова М.В. Обратимые и необратимые структурные изменения индуцированные водородом в приповерхностных слоях палладия и его сплавов с водородом / Гольцова М.В., Жиров Г.И. // Металлофизика и новейшие технологии. – 2009, т. 31. - №2. – с. 135-145.
56. М.В. Гольцова. Особенности формирования градиентного сплава палладий-водород и формоизменение палладиевой пластины в процессе одностороннего насыщения водородом / М.В. Гольцова, Е.Н. Любименко. // Физика металлов и металловедение, 2011, т.112, №4, - 393-403.
57. Любименко Е.Н. Механизмы формоизменения палладиевой пластины при её одностороннем насыщении водородом / Любименко Е.Н., Гольцова М.В. // Вопросы атомной науки и техники. 2011, №4, с. 100-107.
58. Е.Н. Любименко. Формирование градиентного Pd-H сплава и формоизменение палладиевой пластины при одностороннем насыщении водородом / Е.Н. Любименко, М.В. Гольцова. // Металлофизика и новейшие технологии. – 2011, т. 33. - №6. – с.819-829.
59. М.В. Гольцова. Изменения структуры и формы палладия, индуцированные водородом / М.В. Гольцова, В.В. Васекин, Л.А. Спортсмен, Г.И. Жиров. // Цветные металлы, 2012. №5. С. 40-47.
60. М.В.Гольцова. Влияние температуры на формоизменение палладиевой пластины при её одностороннем насыщении водородом / М.В.Гольцова, Е.Н. Любименко // Физика металлов и металловедение, 2012, т.113, №2, с. 150-158.
61. М.В.Гольцова. Формоизменение палладиевой пластины при её одностороннем насыщении водородом: влияние скорости роста давления газообразного водорода / М.В.Гольцова, Е.Н. Любименко. // Физика металлов и металловедение, 2012, т.113, №11, с. 1073-1079.
62. М.В.Гольцова. Изменение механических свойств упрочненного β -гидрида палладия при отжиге в водороде / М.В.Гольцова, Г.И. Жиров // Металловедение и термическая обработка металлов. 2013. № 6 (696). С. 50-53.
63. Е.Н. Любименко. Формоизменение палладиевой пластины, индуцированное малыми односторонними водородными воздействиями / Е.Н. Любименко, М.В. Гольцова. // Металлофизика и новейшие технологии, 2014, т.36, №2, сс. 247-258.
64. Котельва Р.В. Формоизменение упругонапряженной палладиевой пластины при ее двустороннем насыщении водородом / Котельва Р.В., Гольцова М.В. // Международный научный журнал Альтернативная энергетика и экология, 2014. № 1 (141). С. 167-174.
65. М.В.Гольцова. Модуль упругости и нанотвердость ненаклепанного гидрида палладия / М.В.Гольцова, Е.Н. Любименко, Г.Н.Толмачева, Г.И. Жиров // Металлофизика и новейшие технологии, 2015. - т.37, - №8. – сс. 1135-1146.

66. М.В. Гольцова. Влияние степени водородофазового наклепа на кинетику дегазации водорода из гидрида палладия // *Металлофизика и новейшие технологии*, 2017, т.39, №4. – сс. 465 – 475.
67. Гольцова М.В. Структурные изменения в приповерхностных слоях палладия и сплавах палладий-водород, индуцированные водородом // *Международный научный журнал Альтернативная энергетика и экология*, 2014. № 1 (141). С. 97-110.
68. Гольцова М.В. Экспериментальные особенности и феноменологическая модель формоизменения палладиевой пластины при её одностороннем насыщении водородом / Гольцова М.В., Любименко Е.Н. // *Альтернативная энергетика и экология*, 2014, №1 (141), с.152-166.
69. Гольцова М.В. Об особой роли внутренних напряжений, индуцированных водородом в металлах: экспериментальные подтверждения // *Международный научный журнал Альтернативная энергетика и экология*, 2015. № 17-18. С. 82-92.
70. Жиров Г. И. Отожженный и водородофазонаклепанный гидрид палладия: методики получения и механические свойства // *Физика и техника высоких давлений*, 2003. – Т. 13, № 2. – С. 71–82.
71. Гольцов В.А., Редько А.Л., Глухова Ж.Л. Термодинамические основы явления водородоупругости // *Физика металлов и металловедение*, 2003. – 95, №1. – С. 21–26.