

PACS: 64.80.-v, 81.40.-z

Г.И. Жиров<sup>1</sup>, В.А. Гольцов<sup>1</sup>, Г.Е. Шаталова<sup>2</sup>

## ИЗМЕНЕНИЯ ТОНКОЙ СТРУКТУРЫ ПАЛЛАДИЯ И ЕГО ГИДРИДА ПРИ ВОДОРОДОФАЗОВОМ НАКЛЕПЕ

<sup>1</sup>Донецкий национальный технический университет  
83000, г. Донецк, ул. Артема, 58

E-mail: goltsov@physics.dgtu.donetsk.ua

<sup>2</sup>Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина НАН Украины  
83114, г. Донецк, ул. Р. Люксембург, 72

Статья поступила в редакцию 25 марта 2003 года

*Методами рентгеноструктурного анализа исследованы изменения тонкой структуры палладия и гидрида палладия при водородофазовом наклепе (ВФН). Показано, что эти изменения в результате гидридного фазового превращения определяются разностью удельных объемов  $\alpha$ - и  $\beta$ -фаз. Гидрид, полученный при насыщении водородом отожженного палладия «в обход» купола двухфазного состояния, не претерпевает гидридного превращения и ВФН, является малодефектным, его тонкая структура остается на уровне, характерном для исходного отожженного состояния металла.*

### Введение

Водородофазовый наклеп представляет собой управляемый переход металлов в высокопрочные структурные состояния с особыми физическими свойствами при их насыщении водородом и развитии гидридных фазовых превращений [1]. Природа ВФН состоит в том, что при взаимодействии металлов с водородом и в результате гидридных фазовых превращений в металле индуцируются внутренние, «водородные» напряжения двух типов [2,3]: водородофазовые (ВФ), обусловленные разностью удельных объемов фаз, которые испытывают превращение, и водородные концентрационные (ВК) [2], обусловленные тем, что растворенный атом водорода расширяет кристаллическую решетку металла. Когда величина водородных напряжений превосходит предел упругости, в металле развивается внутренняя пластическая релаксация (деформация) и начинают функционировать механизмы ВФН, ведущие к упрочнению металла и изменению его физических свойств [1,2].

Структурные изменения металлов при ВФН остаются на сегодняшний день недостаточно изученными. Авторы [4] впервые показали на монокри-

сталлическом палладии, что ВФН вызывает измельчение блоков мозаики и усиливает их разориентировку. В работе [5] на поликристаллическом палладии рентгеноструктурными методами были изучены вызванные ВФН структурные изменения: рост плотности дислокаций, измельчение блоков мозаики и накопление микроискажений в  $\alpha$ - и  $\beta$ -фазах по мере насыщения палладия водородом при комнатной температуре в процессе развития и завершения прямого гидридного  $\alpha \rightarrow \beta$ -превращения. В [6] приводится обзор публикаций по явлению ВФН.

В настоящей работе была поставлена задача изучить изменения тонкой структуры палладия и гидрида палладия в условиях, когда исключено наложение прямого ( $\alpha \rightarrow \beta$ ) и обратного ( $\beta \rightarrow \alpha$ ) гидридных фазовых превращений. В этом случае становится ясной роль каждого из превращений, а также разности удельных объемов фаз в формировании тонкой структуры ВФН-палладия и гидрида палладия.

## 2. Система палладий–водород и методика экспериментов

Система палладий–водород является классической для изучения взаимодействия водорода с металлами, в частности явления ВФН. При температуре выше критической точки системы ( $T_{\text{cr}} = 292^\circ\text{C}$ ,  $P_{\text{H}_{2\text{cr}}} = 1.97 \text{ МПа}$ ) имеет место непрерывный ряд твердых растворов внедрения водорода в палладии. Ниже критической точки на диаграмме состояния Pd–H существуют три области: разбавленных  $\alpha$ -твердых растворов внедрения; промежуточная двухфазная  $\alpha + \beta$ -область, отделяющаяся куполообразной бинадалью, вершина которой является вышеупомянутой критической точкой системы Pd–H, и  $\beta$ -область, где сконцентрированы  $\beta$ -твердые растворы переменного состава, называемые обычно гидридами палладия [7].

Водородная обработка палладия позволяет решить две важные задачи. Во-первых, насыщение отожженного палладия водородом при  $T > T_{\text{cr}}$  с малыми скоростями позволяет получить равновесный хорошо отожженный гидрид [8]. Во-вторых, при  $T < T_{\text{cr}}$  в процессе насыщения палладия водородом происходят прямые гидридные фазовые  $\alpha \rightarrow \alpha + \beta \rightarrow \beta$ -превращения, а при дегазации гидрида палладия – обратные  $\beta \rightarrow \beta + \alpha \rightarrow \alpha$ -превращения. Развитие этих превращений обуславливает развитие ВФН. Весьма важно, что понижение температуры ниже критической точки ведет к быстрому и сильному увеличению разности удельных объемов превращающихся  $\alpha$ - и  $\beta$ -фаз [7]. Это обстоятельство позволило в настоящей работе закономерно регулировать степень ВФН.

Был использован палладий (99.98%), содержащий такие основные примеси: Pt – 0.009%, Rh – 0.002%, Fe – 0.002%, Ir, Au, Ni, In, Si – не более 0.0001%. Из него изготовили проволоку ( $\varnothing 0.5 \text{ mm}$ ), которую в исходном состоянии продеформировали (95% деформации). Исходя из размеров рабочей камеры и разработанной методики исследования гидридных превращений, из полученной проволоки нарезали образцы длиной 28 mm, которые стачивали на 0.2–0.25 mm так, чтобы каждый образец имел конечный плоский продольный шлиф. Подготовленные образцы отжигали в вакууме при  $750^\circ\text{C}$  в тече-

ние 30 min.

Водородную обработку осуществляли в специальной водородовакуумной установке ВВУ-2, описанной в работе [9]. После водородной обработки образцы разрезали на мерные отрезки длиной 6 mm, из которых формировали пакет с плоской поверхностью размерами 6 × 3.5 mm для проведения рентгеноструктурных исследований поликристаллических образцов.

Для измерений использовали рентгеновский дифрактометр ДРОН-2 с компьютерным сбором и обработкой информации в излучении  $\text{Cu } K_{\alpha}$ . Дифракционные спектры получали в дискретном режиме с интервалом изменения углов  $\Delta 2\theta = 0.02^{\circ}$ . Экспозицию в каждой точке меняли от 20" (для сильных линий) до 60" (для слабых). С целью уменьшения влияния возможной текстурированности образцов осуществляли их вращение в плоскости, параллельной оси вращения гониометра.

Размер блоков мозаичности, плотность дислокаций и величину микронапряжений находили из значения физического уширения, определенного методом аппроксимаций [10]. Так как эффект уширения дифракционного максимума обусловлен не только структурными особенностями исследуемого материала, но и геометрией съемки (расходимость пучка, поглощение лучей, форма образца, ширина щели счетчика, наложение линий  $K_{\alpha}$ -дублета), то распределение интенсивности, связанное с геометрией съемки, исключали путем использования эталона.

В качестве эталонов для палладия и его гидрида были взяты образцы палладия с крупными блоками и без микроискажений, полученные в результате специальной водородной обработки, которая будет описана ниже. Параметры субструктуры палладия в настоящей работе определяли из анализа распределения интенсивностей линий на рентгенограмме, принадлежащих одной отражающей плоскости в разных порядках отражения (111) и (222), что позволило избежать ошибок, вызванных возможной неравноосностью блоков. Как известно, величины микронапряжений определяются точнее на дальних углах (линия (222)), в то время как размеры блоков и плотность дислокаций точнее находятся по отражениям под малыми углами (линия (111)). Наилучшей аппроксимации для исследуемых образцов и для эталона достигали при использовании распределения Лоренца для линий дублета  $K_{\alpha 1}$ - и  $K_{\alpha 2}$ -излучений меди. Описание экспериментального профиля суперпозицией двух функций со стандартным соотношением интенсивностей и междублетного расстояния для угла  $2\theta$  существенно увеличивало точность обработки данных [11]. В случае, когда найденный размер блоков превышал максимальное значение, определяемое по физическому уширению рентгеновских линий (0.3  $\mu\text{m}$ ), его уточняли по эффекту первичной экстинкции [11]. Эталонным идеальным мозаичным кристаллом в этом случае служил образец палладия, полученный после обратного  $\beta \rightarrow \alpha$ -гидридного превращения при самой низкой экспериментальной температуре – 170°C (ВФН-пал-ладий).

### 3. Результаты экспериментов

#### 3.1. Эталон и его характеристики

При выборе эталона предварительно была проведена серия экспериментов по исследованию физического уширения рентгеновских линий (111) и (222) на образцах палладия, отожженных в течение 30 min при температурах 430, 750 и 1000°C, а также на образцах, отожженных при 750°C и прошедших дополнительную водородную обработку. Наименьшей ширины дифракционных максимумов достигали на последних образцах.

Деформированные и отожженные (по методике, описанной в предыдущем разделе) образцы палладия помещали в рабочую камеру установки ВВУ-2. Камеру вакуумировали и нагревали со скоростью 3–5°C/min до температуры 350°C (т.е. выше критической ( $T_{cr} = 292^\circ\text{C}$ ) для системы Pd–H). При этой температуре образцы подвергали водородной изотермической обработке, состоящей в насыщении образцов водородом и их последующей полной дегазации. Для этого в камеру медленно (со скоростью 0.05–0.1 МПа/min) напускали газообразный водород до давления  $P_{\text{H}_2} = 2.3$  МПа, после чего (при  $T = 350^\circ\text{C}$ ,  $P_{\text{H}_2} = 2.3$  МПа = const) производили выдержку до стабилизации электросопротивления, что свидетельствовало об окончании процесса поглощения водорода образцами. Затем из рабочей камеры медленно (со скоростью 0.02–0.03 МПа/min) откачивали водород до  $P_{\text{H}_2} \cong 1$  Pa и образцы полностью дегазировали. Наконец, их медленно (со скоростью 2–3°C/min) охлаждали в вакууме до комнатной температуры, извлекали из рабочей камеры и исследовали на рентгеновской установке.

Профили линий (111) и (222)  $K_\alpha$ -дублета эталона, полученного по описанной методике, представлены соответственно на рис. 1, а и б. Значение физического уширения эталона (инструментальная ошибка) для линии (111) составляло  $B = 0.84 \cdot 10^{-3}$  rad, для линии (222)  $B = 1.33 \cdot 10^{-3}$  rad.

#### 3.2. Тонкая структура ВФН-палладия

Технология получения ВФН-палладия состоит из трех этапов водородной обработки исходного отожженного (750°C, 30 min) палладия. Первый включает нагрев образцов в вакууме до 350°C и их насыщение водородом при этой температуре путем равномерного, медленного повышения давления водорода в рабочей камере до 2.3 МПа по схеме получения эталона.

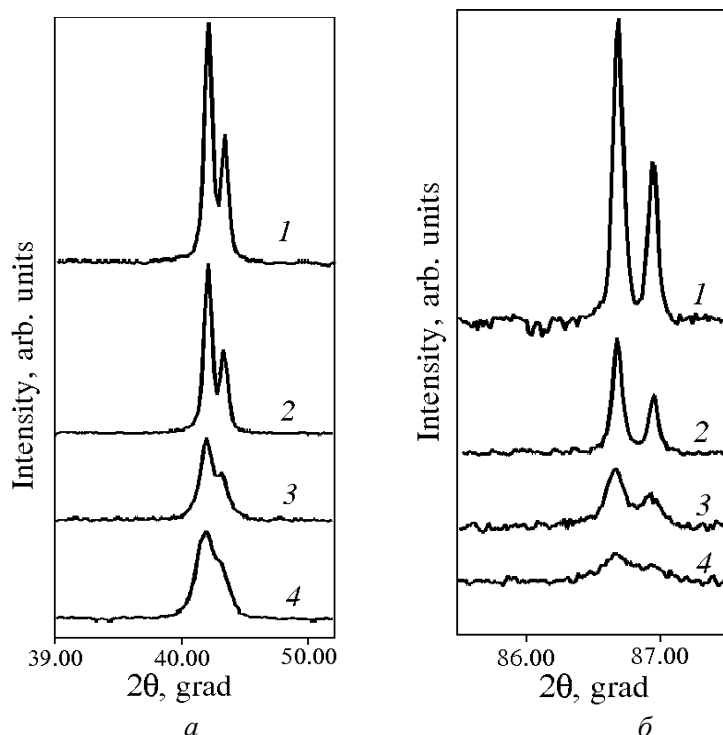


Рис. 1. Профили рентгеновских линий (111) (а) и (222)  $K_{\alpha}$ -дублета: 1 – эталон; 2–4 – ВФН-палладий: 2 –  $T = 285^{\circ}\text{C}$ ,  $\Delta V/V = 1.78\%$ ; 3 –  $260^{\circ}\text{C}$ ,  $3.87\%$ ; 4 –  $170^{\circ}\text{C}$ ,  $7.71\%$

На втором этапе образцы, насыщенные водородом, при его постоянном давлении  $P_{\text{H}_2} = 2.3 \text{ МПа}$  медленно охлаждаются от  $350^{\circ}\text{C}$  до температуры в интервале  $T_{\text{ср}} > T \geq 170^{\circ}\text{C}$ . В результате такого охлаждения фигуративная точка системы движется по изобаре 2.3 МПа, образец при этом дополнительно поглощает водород и заходит в  $\beta$ -область диаграммы состояния системы Pd–H. По достижении заданной температуры (табл. 1) давление водорода в рабочей камере медленно уменьшается до критического давления обратного превращения  $P_{\text{H}_2\text{ср}}$  при выбранной температуре. Иными словами, фигуративная точка системы достигает бинодали, и мы получаем ненаклепанный  $\beta$ -гидрид палладия с минимально возможным содержанием водорода для данной температуры.

На третьем этапе обработки при каждой температуре эксперимента давление водорода в установке сбрасывается от  $P_{\text{H}_2\text{ср}}$  до 1–2 Па (вакуум) и дальнейшая дегазация образцов осуществляется при постоянной дегазации рабочей камеры. Сброс давления инициирует развитие обратного гидридного  $\beta \rightarrow \alpha$ -фазового превращения и развитие ВФН. По завершении  $\beta \rightarrow \alpha$ -превращения проводится полная дегазация образовавшейся  $\alpha$ -фазы, что контролируется путем измерения электросопротивления образцов. По окончании водородной обработки получают образцы чистого палладия, претерпевшие ВФН в результате проведения одного полного обратного гидридного  $\beta \rightarrow \alpha$ -превращения.

Таблица 1

Условия проведения обратных  $\beta \rightarrow \alpha$ -гидридных фазовых превращений для получения ВФН-палладия и результаты рентгеноструктурных исследований

№ п/п	Температура $T, ^\circ\text{C}$	Критическое давление водорода $P_{\text{H}_2\text{cr}}$ МПа	Состав $\beta$ -гидрида $x = \text{H/Pd}$	Состав $\alpha$ -фазы $x = \text{H/Pd}$	$\Delta V/V, \%$	Физическое уширение линий $B, 10^{-3} \text{ rad}$	
						(111)	(222)
1	2	3	4	5	6	7	8
1	285	1.80	0.304	0.199	1.78	0.87	1.66
2	280	1.66	0.321	0.184	2.32	1.13	2.44
3	260	1.19	0.369	0.143	3.87	1.59	2.88
4	240	0.83	0.404	0.114	4.99	1.78	4.01
5	220	0.56	0.433	0.092	5.91	2.01	4.36
6	170	0.18	0.494	0.053	7.71	2.13	4.71

Из рис. 1, где приведены некоторые характерные результаты, наглядно видно, что эталон имеет достаточно узкий, хорошо разрешенный дублет линий (111) и (222). ВФН в результате проведения одного полного цикла  $\beta \rightarrow \alpha$ -превращения вызывает размытие рентгеновских максимумов и их «перекрывание». Это размытие тем сильнее, чем ниже температура  $\beta \rightarrow \alpha$ -превращения и чем больше разница удельных объемов  $\alpha$ - и  $\beta$ -фаз (табл. 1). Методика расчета разности удельных объемов, участвующих в превращении  $\alpha$ - и  $\beta$ -фаз, подробно описана в работе [8].

Как видно из рис. 2,а, физическое уширение  $B$  (кривая 1) линии (111) интенсивно возрастает с увеличением разности удельных объемов  $\Delta V/V$   $\alpha$ - и  $\beta$ -фаз от  $0.84 \cdot 10^{-3} \text{ rad}$  (для эталона) до  $2.13 \cdot 10^{-3} \text{ rad}$  (для  $\Delta V/V = 7.71\%$ ). При этом интересно, что в широком интервале значений  $\Delta V/V$  величина  $B$  возрастает по закону, близкому к линейному, и лишь при  $\Delta V/V > 5\%$  намечается тенденция к насыщению ее роста. Плотность дислокаций  $\rho$  (кривая 2) и величина блоков мозаики  $D$  (кривая 3) тонкой структуры ВФН-палладия резко изменяются уже на начальных этапах роста  $\Delta V/V$  (от 2 до 4.5–5%), а далее имеет место тенденция к замедлению этих изменений. Следует отметить, что количественные изменения  $\rho$  и  $D$  при ВФН весьма существенны. Плотность дислокаций, равная для эталона  $10^7 \text{ cm}^{-2}$ , в образцах, претерпевших ВФН, возрастает до  $2 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-2}$  (при  $\Delta V/V = 7\text{--}8\%$ ). ВФН вызывает существенное измельчение блоков мозаики от  $D > 0.5 \text{ }\mu\text{m}$  (для эталона) до  $D = 0.1 \text{ }\mu\text{m}$  при  $\Delta V/V \cong 7\text{--}8\%$ .

Результаты изучения физического уширения  $B$  линии (222) обобщены в колонке 8 (табл. 1) и на рис. 3,а (кривая 1). На рисунке видно, что значение  $B$  закономерно увеличивается в процессе роста  $\Delta V/V$  и соответствующего усиления ВФН. Результаты расчетов микроискажений  $\Delta a/a$  выявили сильные эффекты. Видно, что ВФН вызывает достаточно интенсивное накопление

микроискажений, их величина возрастает на порядок.

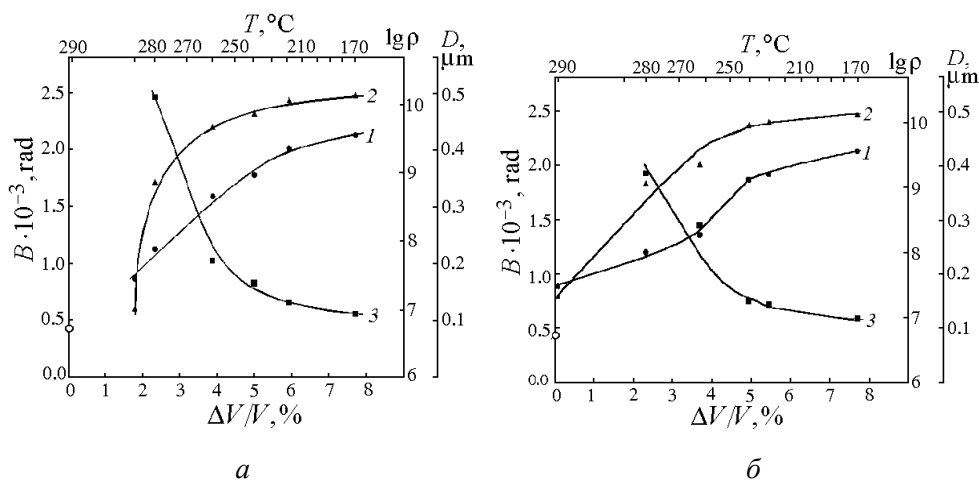


Рис. 2. Зависимости изменения физического уширения  $B$  (1) линии (111), плотности дислокаций  $\rho$  (2), размеров блоков мозаики  $D$  (3) палладия (а) и гидрида палладия (б) при ВФН от разности удельных объемов  $\alpha$ - и  $\beta$ -фаз и температуры при  $\alpha \leftrightarrow \beta$ -гидридных фазовых превращениях

Итак, из эксперимента следует, что ВФН палладия, полученный в результате водородной обработки, включающей одно полное  $\beta \rightarrow \alpha$ -гидридное фазовое превращение и полную эвакуацию водорода из палладия, вызывает сильные изменения тонкой структуры палладия. Плотность дислокаций в

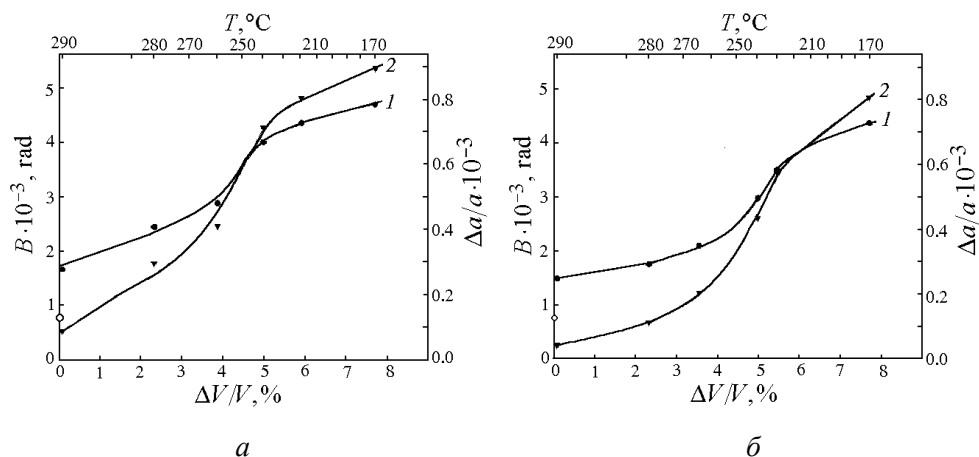


Рис. 3. Зависимости изменения физического уширения  $B$  (1) линии (222) и величины микроискажений  $\Delta a/a$  (2) палладия (а) и гидрида палладия (б) при ВФН от разности удельных объемов  $\alpha$ - и  $\beta$ -фаз и температуры при  $\alpha \leftrightarrow \beta$ -гидридных фазовых превращениях

исследуемых образцах повышается на три порядка, блоки мозаики измельчаются в 5 раз и достигают  $0.1 \mu\text{m}$ , а микроискажения возрастают на порядок.

3.3. Тонкая структура отожженного и ВФН-гидрида палладия

Технология получения отожженного гидрида палладия подробно представлена в работе [8] и кратко состоит в следующем. Отожженные образцы палладия насыщаются «в обход» купола двухфазного состояния по технологии, описанной в подразд. 3.2. По достижении  $P_{H_2} = 2.3$  МПа медленное охлаждение образцов ведется по изобаре 2.3 МПа вплоть до комнатной температуры. Отметим еще раз, что образцы при таком способе насыщения водородом не претерпевают гидридных фазовых превращений и в результате получается хорошо отожженный гидрид палладия. Рентгеноструктурные исследования подтвердили, что тонкая структура отожженного гидрида палладия достаточно совершенна. Как видно из колонок 7 и 8 (табл. 2), физическое уширение линий (111) и (222) отожженного гидрида палладия весьма мало. Оно вполне сопоставимо с таковым для эталона. Расчеты показали, что плотность дислокаций составляла величины порядка  $10^7-10^8$  см<sup>-2</sup>, размеры блоков, оцененные по методу первичной экстинкции, оказались более 0.5 мкм, а микроискажения пренебрежимо малы.

Таблица 2

Условия проведения прямых  $\alpha \rightarrow \beta$ -гидридных фазовых превращений для получения ВФН-гидрида палладия и результаты рентгеноструктурных исследований

№ п/п	Температура $T$ , °С	Критическое давление водорода $P_{H_2cr}$ , МПа	Состав $\alpha$ -фазы $x = H/Pd$	Давление превращения $P_{H_2cr} + \Delta P_{H_2}$	$\Delta V/V$ , %	Физическое уширение линий $B$ , $10^{-3}$ рад	
						(111)	(222)
1	2	3	4	5	6	7	8
1	отожженный гидрид	–	–	–	0	0.88	1.39
2	290	1.94	0.224	2.09	0.92	0.89	1.48
3	280	1.66	0.184	1.81	2.32	1.20	1.75
4	265	1.29	0.151	1.44	3.54	1.36	2.09
5	240	0.83	0.114	0.98	4.99	1.87	2.97
6	230	0.68	0.102	0.83	5.45	1.92	3.49
7	170	0.18	0.053	0.33	7.71	2.13	4.36

Технология получения ВФН-образцов гидрида палладия включает два этапа [8]. На первом образцы отожженного палладия нагреваются в установке ВВУ-2 в вакууме до нужной температуры в интервале от 292 до 170°С, затем в установку медленно напускается водород до критического давления, соответствующего точке на бинадали (табл. 2, колонка 3). При этом образуется  $\alpha$ -фаза твердого раствора водорода в палладии с максимально возможной концентрацией водорода при данной температуре (колонка 4).

На втором этапе давление водорода медленно возрастает выше  $P_{H_2cr}$  на  $\Delta P_{H_2} = 0.15$  МПа, и происходит развитие прямого гидридного  $\alpha \rightarrow \beta$ -фазового превращения в изотермо-изобарических условиях. По прошествии



10–35 min давление водорода медленно повышается до 2.3 МПа, и мы получаем ВФН-гидрид палладия, претерпевший одно полное прямое  $\alpha \rightarrow \beta$ -гидридное фазовое превращение. Далее образцы медленно охлаждаются до комнатной температуры при  $P_{H_2} = 2.3 \text{ МПа} = \text{const}$ . При этом происходит дополнительное поглощение водорода палладием, и в результате мы получаем ВФН-образцы гидрида палладия, имеющие одинаковое содержание водорода  $PdH_{0.69}$ , но подвергнутые разной степени ВФН.

Время от выемки образцов из установки ВВУ-2 до их рентгеноструктурного исследования составляло менее 40 min, что гарантировало постоянство их химического состава по водороду.

Как видно из рис. 2,б, физическое уширение  $B$  (кривая 1) линии (111) гидрида палладия при ВФН с увеличением разности удельных объемов  $\alpha$ - и  $\beta$ -фаз возрастает неравномерно. До  $\Delta V/V \cong 4\%$  значение  $B$  увеличивается относительно медленно, в интервале  $\Delta V/V \cong 4\text{--}5\%$  имеет место более интенсивный рост и, наконец, далее  $B$  вновь возрастает достаточно медленно.

Результаты расчетов плотности дислокаций  $\rho$  и величины блоков мозаики  $D$  представлены кривыми 2 и 3 на рис. 2,б. Обе характеристики тонкой структуры ВФН-гидрида палладия сначала меняются более интенсивно (до  $\Delta V/V \cong 5\%$ ), а затем имеет место замедление их изменений. В количественном отношении изменения  $\rho$  и  $D$  существенны. Плотность дислокаций в целом возрастает от  $10^7\text{--}10^8$  до  $10^{10} \text{ см}^{-2}$ , т.е. до 2 порядков. Блоки мозаики в результате ВФН измельчаются в 5 раз, и после обработки при  $170^\circ\text{C}$  ( $\Delta V/V = 7.71\%$ ) их размер составляет  $0.119 \mu\text{m}$ .

Результаты изучения физического уширения  $B$  линии (222) обобщены в колонке 8 (табл. 2) и на рис. 3,б (кривая 1). Видно, что с увеличением  $\Delta V/V$  значение  $B$  сначала возрастает медленно, а затем, начиная с  $\Delta V/V \cong 4\%$ , рост  $B$  заметно усиливается, и далее вновь несколько замедляется. Аналогичным образом происходит накопление микроискажений в зависимости от  $\Delta V/V$  (рис. 3,б, кривая 2).

Итак, рентгеновские исследования показали, что гидрид палладия, полученный путем насыщения водородом отожженного палладия «в обход» купола двухфазного состояния, сохраняет свое отожженное состояние и имеет при этом вполне совершенную тонкую структуру. Напротив, гидрид палладия, полученный путем насыщения водородом при  $T < T_{\text{ст}} = 292^\circ\text{C}$ , претерпевает ВФН в результате протекания одного полного гидридного  $\alpha \rightarrow \beta$ -фазового превращения. Тонкая структура ВФН-гидрида палладия оказывается весьма «измельченной» и отличной от таковой для отожженного гидрида палладия. При этом параметры тонкой структуры существенно зависят от режима водородной обработки, который определяет величину разности удельных объемов превращающихся  $\beta$ - и  $\alpha$ -фаз и соответственно степень ВФН.

#### 4. Обсуждение результатов

Выделим из всей совокупности полученных экспериментальных данных именно те, которые уточняют наиболее общие закономерности ВФН как фи-

зического явления. Обсудим эти закономерности в сопоставлении с таковыми для фазового наклепа аустенита, имеющего место в результате фазовых превращений аустенит  $\rightarrow$  мартенсит  $\rightarrow$  аустенит ( $\gamma \rightarrow \alpha \rightarrow \gamma$ ) [13–18].

Напомним сущность явления фазового наклепа. Химический состав двойных (или дополнительно легированных) железоникелевых сплавов подбирается таким образом, чтобы при комнатной температуре сплав находился в аустенитном состоянии и имел при этом мартенситную точку при температуре несколько ниже комнатной. Тогда при охлаждении в жидком азоте в сплаве развивается мартенситное превращение и образуется 70–95% мартенсита. После данного этапа обработки сплав находится в двухфазном состоянии: мартенсит + остаточный аустенит.

Далее, на втором этапе обработки, сплав нагревается выше температурного интервала развития обратного  $\gamma \rightarrow \alpha$ -мартенситного превращения, т.е. обычно до температур 550–650°C. После завершения обратного  $\gamma \rightarrow \alpha$ -превращения сплав переходит в однофазное состояние, которое отличается от исходного тем, что аустенит оказывается существенно упрочненным.

Как показано в работах [13–16], основной вклад в изменение структуры и свойств вносит прямое мартенситное превращение. Обратное мартенситное превращение дополнительного вклада в упрочнение металла не дает из-за сравнительно высоких температур его развития, когда уже имеет место возврат и даже оказываются возможными начальными этапами рекристаллизации. Основным для обратного  $\alpha \rightarrow \gamma$ -превращения является механизм наследования дислокаций и тонкой структуры, благодаря которому образующийся аустенит оказывается упрочненным и имеет измельченную тонкую структуру. Таким образом, прямое  $\gamma \rightarrow \alpha$ - и обратное  $\alpha \rightarrow \gamma$ -превращения с точки зрения их вклада в фазовый наклеп аустенита оказываются существенно неравноценными в формировании тонкой структуры и в конечном упрочнении аустенита.

Явление же ВФН в сплавах металл–водород в его классическом варианте [1,2,6] вызывается развитием прямых и обратных гидридных  $\alpha \leftrightarrow \beta$ -фазовых превращений. До настоящей работы не было известно, вносит ли каждое из этих превращений существенный вклад в развитие явления ВФН или какое-либо из этих превращений является доминирующим. Между тем, ответ на данный вопрос не очевиден. Хотя каждое из этих превращений осуществляется по механизму зарождения и роста [3], их тонкие механизмы должны существенно различаться. Действительно, в случае прямого  $\alpha \rightarrow \beta$ -превращения растущие зародыши  $\beta$ -фазы имеют больший удельный объем и превращение, в целом, ведет к *увеличению* объема металла. В случае же обратного  $\beta \rightarrow \alpha$ -превращения растущие зародыши  $\alpha$ -фазы имеют меньший удельный объем и превращение ведет к *уменьшению* объема металла. Совершенно очевидно, что ход формирования ВФ- и ВК-напряжений, механизмы их накопления и релаксации должны быть существенно различны для прямого и обратного превращений. Однако, как установлено экспериментально в настоящей работе, несмотря на ожидаемые различия этих превращений, их вклад в изменения тонкой структуры при ВФН примерно одинаков. Плотность дислокаций в наших условиях возрастает максимально на 3 порядка, происходит измельче-

ние блоков мозаики до 5 раз, и имеет место интенсивное накопление микроискажений (см. рис. 2, 3). Этот результат важен как с научной точки зрения (поскольку он уточняет феноменологию явления ВФН), так и с практической (поскольку должен учитываться при разработке технологий водородной обработки, основанной на ВФН).

Обсудим теперь некоторые особенности формирования тонкой структуры палладия и его гидрида при ВФН в сопоставлении с таковыми при фазовом наклепе аустенита. Основным механизмом упрочнения при мартенситных превращениях является механизм накопления плотности дислокаций (до  $10^{11}$ – $10^{12}$  см<sup>-2</sup>) при одновременном образовании двойников [12]. В работах [13–16] рассматриваются два принципиально разных механизма, лежащих в основе фазового наклепа аустенита. Первый согласно [13–16] является основным механизмом фазового наклепа аустенита. Он состоит в измельчении тонкой структуры через накопление дислокаций, продуцирование которых обусловлено собственно фазовой перестройкой ГЦК-решетки аустенита в тетрагональную ОЦК-решетку мартенсита. Можно полагать, что особую роль здесь играет механизм образования дислокаций несоответствия, обусловленный движением межфазной границы при фазовом переходе. При обратном превращении очень важен механизм наследования системы дислокаций (образовавшихся при прямом превращении) в процессе развития обратного  $\alpha \rightarrow \gamma$ -превращения.

Второй механизм [13–16] состоит в том, что вследствие разницы удельных объемов  $\alpha$ - и  $\gamma$ -фаз в процессе фазовых переходов имеет место внутренняя пластическая деформация металла. Этот механизм рассматривается [13–16] как сопутствующий. Он ответственен за некоторое упрочнение и изменение тонкой структуры остаточного аустенита, который не участвует в фазовых  $\gamma \rightarrow \alpha \rightarrow \gamma$ -превращениях.

Очевидно, что эти механизмы продуцирования дислокаций и изменений тонкой структуры работают и в случае ВФН. Однако из экспериментальных результатов настоящей работы следует, что для ВФН палладия и его гидрида именно второй из вышеупомянутых механизмов и является ведущим. Это механизм релаксации водородных напряжений путем внутренней пластической деформации, в результате чего продуцируются дислокации и перестраивается тонкая структура металла. Об этом однозначно свидетельствует установленная экспериментально сильная зависимость изменения плотности дислокаций и тонкой структуры ВФН-палладия и его гидрида от разности удельных объемов  $\alpha$ - и  $\beta$ -фаз, которая определяет интенсивность накопления и релаксации водородных напряжений.

Итак, повторим, что в механизме ВФН доминируют продуцирование дислокаций и изменение тонкой структуры металла вследствие развития его внутренней пластической деформации, вызываемой необходимостью релаксации ВФ- и ВК-напряжений. Что касается первого из вышеописанных механизмов фазового наклепа (механизма накопления дислокаций вследствие движения границы раздела превращающихся фаз), ясно, что при ВФН он, несомненно, играет лишь сопутствующую роль. Действительно,  $\alpha$ - и  $\beta$ -фазы системы Pd–H (в отличие от  $\alpha$ - и  $\gamma$ -фаз в стали) являются изоморфными ГЦК-фазами. Они различаются лишь параметрами решетки и количеством раство-

ренного водорода, поэтому гидридные превращения в системе Pd–H идут с большим структурным и кристаллографическим соответствием, чем это имеет место при мартенситных превращениях в стали. Поэтому неудивительно, что в условиях, когда разность удельных объемов  $\alpha$ - и  $\beta$ -фаз сплавов PdH<sub>x</sub> достаточно мала ( $\Delta V/V \cong 2\%$ ),  $\alpha \leftrightarrow \beta$ -превращения вызывают довольно малый ВФН и тонкая структура палладия и гидрида палладия изменяется при этом в весьма малой степени (см. рис. 2, 3).

Таким образом, в настоящей работе получено новое экспериментальное подтверждение того, что структурный механизм ВФН является в своей основе дислокационным. При этом изменение тонкой структуры металла при ВФН есть, в основном, следствие продуцирования и перераспределения дислокаций в результате внутренней пластической деформации металла, развитие которой определяется разностью удельных объемов участвующих в превращении фаз и условиями развития гидридных фазовых превращений. Тонкие различия механизмов ВФН палладия и его гидрида составят предмет будущих исследований.

### Выводы

1. Методами рентгеноструктурного анализа установлено, что доминирующим фактором, определяющим изменение тонкой структуры палладия и гидрида палладия при ВФН в результате гидридных фазовых превращений, является величина разности удельных объемов ( $\Delta V/V$ ) участвующих в превращении  $\alpha$ - и  $\beta$ -фаз. При увеличении  $\Delta V/V$  от 0 до 8% плотность дислокаций возрастает на 3 порядка; размер блоков мозаики уменьшается в 5 раз; значение микроискажений увеличивается на порядок.

2. Подтверждено, что гидрид палладия, полученный «в обход» купола двухфазной области системы Pd–H, сохраняет свое отожженное состояние и имеет характеристики тонкой структуры на уровне эталона – отожженного палладия, прошедшего специальную водородную обработку:  $\rho = 10^7 \text{ см}^{-2}$ ;  $D > 0.5 \text{ }\mu\text{m}$ ;  $\Delta a/a < 0.1 \cdot 10^{-3}$ .

3. Установлено, что вклад прямого и обратного гидридных превращений в изменение тонкой структуры металла при ВФН практически одинаков при равных значениях разности удельных объемов превращающихся  $\alpha$ - и  $\beta$ -фаз.

1. *V.A. Goltsov*, Mater. Sci. Eng. **49**, 109 (1981).
2. *V.A. Goltsov*, in: Progress in Hydrogen Treatment of Materials, V.A. Goltsov (ed.), Kassiopeya Ltd., Donetsk (2001), p. 3–36.
3. *M.V. Goltsova, Yu.A. Artemenko, G.I. Zhiron*, in: Progress in Hydrogen Treatment of Materials, V.A. Goltsov (ed.), Kassiopeya Ltd., Donetsk (2001), p. 161–184.
4. *B.A. Гольцов, В.А. Кириллов, В.С. Железный*, ДАН СССР **259**, 355 (1981).
5. *B.A. Гольцов, Б.А. Лобанов*, ДАН СССР **283**, 958 (1985).
6. *V.A. Goltsov, N.N. Vlasenko*, in: Progress in Hydrogen Treatment of Materials, V.A. Goltsov (ed.), Kassiopeya Ltd., Donetsk (2001), p. 203–233.
7. *Э. Вике, Х. Бродовский*, в кн.: Водород в металлах, Г. Алефельд, И. Фелькль (ред.), Мир, Москва (1981), т. 2, с. 100.
8. *Г.И. Жиров*, ФТВД **13**, № 2, 71 (2003).
9. *М.В. Гольцова, Г.И. Жиров*, ФММ **94**, № 3, 66 (2002).
10. *Я.С. Уманский, Ю.А. Скаков, А.Н. Иванов и др.*, Кристаллография, рентгенография и электронная микроскопия, Металлургия, Москва (1982).
11. *С.С. Горелик, Ю.А. Скаков, Л.Н. Расторгуев*, Рентгенографический и электронно-оптический анализ, МИСИС, Москва (1994).
12. *И.И. Новиков*, Теория термической обработки металлов, Металлургия, Москва (1986).
13. *В.И. Зайцев, В.Г. Горбач*, ФММ **17**, 714 (1964).
14. *Е.А. Измайлов, В.Г. Горбач*, ФММ **20**, 114 (1965).
15. *В.И. Зайцев, В.Г. Горбач*, ФММ **20**, 608 (1965).
16. *В.Г. Горбач, Е.А. Измайлов, К.А. Малышев*, ФММ **20**, 741 (1965).
17. *К.А. Малышев, В.В. Сагарадзе, И.П. Сорокин и др.*, Фазовый наклеп аустенитных сплавов на железоникелевой основе, Наука, Москва (1982).
18. *В.В. Сагарадзе, А.И. Уваров*, Упрочнение аустенитных сталей, В.Д. Садовский (ред.), Наука, Москва (1989).

*G.I. Zhiron, V.A. Goltsov, G.E. Shatalova*

#### FINE STRUCTURE CHANGES OF PALLADIUM AND ITS HYDRIDE AT HYDROGEN-PHASE-NAKLEP

There are investigated changes of palladium and palladium hydride fine structure under the hydrogen-phase-naklep (HPN) (cold work) by methods of X-ray diffraction. It is shown that these changes as a result of hydride phase are formed by a difference of  $\alpha$ - and  $\beta$ -phase specific volumes. Hydride produced with hydrogen saturation of annealed palladium by the way «out of the two-phase state cupolas» on the Pd–H diagram, does not undergo hydride transformations and HPN. This hydride is low-defect one, its fine structure keeps on the level of initially annealed metal.

**Fig. 1.** Profiles of lines (111) (*a*) and (222) (*b*) of  $K_{\alpha}$  doublet: 1 – standard; 2–4 – HPN palladium: 2 –  $T = 285^{\circ}\text{C}$ ,  $\Delta V/V = 1.78\%$ ; 3 –  $260^{\circ}\text{C}$ ,  $3.87\%$ ; 4 –  $170^{\circ}\text{C}$ ,  $7.71\%$

**Fig. 2.** The dependences of changes in the physical broadening  $B$  of line (111) (1), dislocation density  $\rho$  (2), size of mosaic blocks  $D$  (3) of the HPN palladium ( $a$ ) and palladium hydride ( $\delta$ ) on specific volume difference of transforming  $\alpha$ - and  $\beta$ -phases and temperature at  $\alpha \leftrightarrow \beta$  hydride phase transformations

**Fig. 3.** The dependences of changes in the physical broadening  $B$  of line (222) (1), micro-distorsion value  $\Delta a/a$  (2) of HPN palladium ( $a$ ) and palladium hydride ( $\delta$ ) on specific volume difference of transforming  $\alpha$ - and  $\beta$ -phases and temperature at  $\alpha \leftrightarrow \beta$  hydride phase transformations