

PACS: 64.80.-v, 81.40.-z

Г.И. Жиров

ОТОЖЖЕННЫЙ И ВОДОРОДОФАЗОНАКЛЕПАННЫЙ
ГИДРИД ПАЛЛАДИЯ: МЕТОДИКИ ПОЛУЧЕНИЯ
И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Донецкий национальный технический университет
83000, г. Донецк, ул. Артема, 58

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

Статья поступила в редакцию 21 февраля 2003 года

Показано, что отожженный, малодефектный гидрид палладия, полученный путем насыщения палладия водородом «в обход» купола двухфазного состояния, является малопрочным и высокопластичным материалом. При насыщении палладия водородом при температуре ниже критической (292 °C) в системе палладий–водород имеет место развитие гидридного $\alpha \rightarrow \beta$ -фазового превращения по механизму зарождения и роста. Полученный таким образом гидрид палладия является высокопрочным и малопластичным материалом вследствие того, что в процессе образования гидридной β -фазы претерпевает сильный водородофазовый наклеп в результате развития гидридного $\alpha \rightarrow \beta$ -фазового превращения.

Введение

Для системы палладий–водород (рис. 1) характерно наличие критической точки ($T_k = 292^\circ\text{C}$, $P_{H2kp} = 1,97$ МПа), выше которой имеет место непрерывный ряд твердых растворов внедрения водорода в палладию [1]. Ниже критической точки T_k наблюдается расслоение твердого раствора внедрения, и на диаграмме состояния существуют области разбавленных твердых растворов водорода в ГЦК-решетке палладия (α -фаза), концентрированных твердых растворов водорода в ГЦК-решетке палладия (β -фаза) и двухфазная ($\alpha+\beta$)-область, граница которой имеет форму купола.

Как видно из рис. 1, β -фаза системы Pd–H, которую по историческим причинам называют гидрид палладия [2], может быть получена при насыщении палладия водородом двумя принципиально различными путями: 1) «в обход» купола двухфазного состояния [3], когда при определенных условиях можно получить хорошо отожженный, малодефектный гидрид палладия; 2) в условиях, когда фигуративная точка сплава PdH_x проходит через двухфазную ($\alpha+\beta$)-область. При этом в сплаве PdH_x развивается прямое гидридное $\alpha \rightarrow \beta$ -фазовое превращение по диффузионно-кооперативному меха-

низму [5]. Из-за разницы удельных объемов превращающихся α - и β -фаз (до 10,59% при 20°C) в сплаве возникает водородофазовый наклеп [4,5]. Соответственно при полном (100%-ном) развитии гидридного фазового превращения имеет место формирование водородофазонаклепанного гидрида палладия.

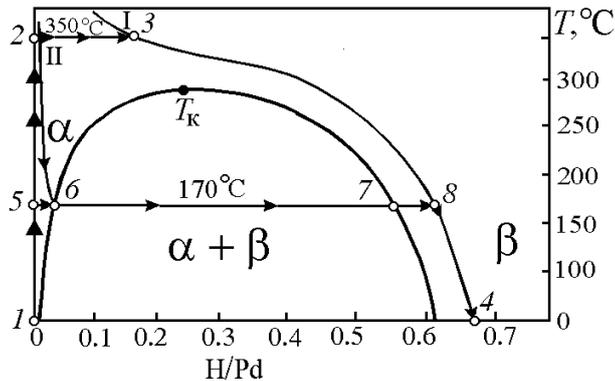


Рис. 1. Равновесная фазовая диаграмма состояния системы Pd-H [1] и схемы насыщения палладия водородом до гидридного состояния «в обход» купола двухфазного состояния ($1 \rightarrow 2 \rightarrow 3 \rightarrow 4$) и с развитием гидридного $\alpha \rightarrow \beta$ -фазового превращения ($1 \rightarrow 5 \rightarrow 6 \rightarrow 7 \rightarrow 8 \rightarrow 4$). I и II – изобары 0,18 и 2,3 МПа

Изменение механических свойств палладия в результате водородофазового наклепа при многократно повторяющихся $\alpha \rightarrow \beta \rightarrow \alpha$ -фазовых превращениях было изучено ранее и подробно описано в [5]. Однако до настоящего времени оставались неизвестными механические свойства гидрида палладия, полученного путем однократного $\alpha \rightarrow \beta$ -превращения или без такового «в обход» купола двухфазного состояния. Результаты таких исследований представляют особый интерес с точки зрения использования палладия и его сплавов как функциональных материалов водородной энергетики. В связи с вышесказанным в настоящей работе были поставлены следующие задачи:

1) изучить механические свойства отожженного, малодефектного гидрида палладия, полученного по методике [3], когда палладий насыщается водородом при температурах выше критической точки системы палладий–водород, где не развивается гидридное $\alpha \rightarrow \beta$ -фазовое превращение и, соответственно, не имеет места водородофазовый наклеп;

2) исследовать развитие и структурный механизм прямого гидридного $\alpha \rightarrow \beta$ -фазового превращения с использованием методики видеозаписи изменений полированной поверхности палладия при его насыщении водородом при 170°C, т.е. при такой температуре, при которой процесс взаимодействия палладия с водородом осуществляется уже достаточно быстро;

3) изучить механические свойства водородофазонаклепанного гидрида палладия, полученного насыщением палладия водородом при 170°C с полным 100%-ным развитием гидридного $\alpha \rightarrow \beta$ -фазового превращения.

1. Материал и методика эксперимента

Материалом для исследования служил палладий (99,98%) в виде проволоки диаметром 0,5 мм; содержание примесей, %: Pt – 0,009; Rh – 0,002;

Fe – 0,002; Ir, Au, Ni, In, Si – не более 0,0001.

Развитие прямых $\alpha \rightarrow \beta$ -гидридных фазовых превращений в отожженном палладии изучали в водородо-вакуумной установке ВВУ-2 на образцах П-образной формы [3]. Для исследования развития $\alpha \rightarrow \beta$ -превращения образцы предварительно отжигали при 1000°C в течение 0,5 ч (величина зерна составляла около 150 мкм). Установка ВВУ-2 и методика изучения гидридных фазовых превращений *in situ* с видеозаписью процессов, а также дальнейшим компьютерным анализом микровидеозаписи превращения описаны в работе [6].

Для исследования механических свойств гидрида (β -фазы) палладия использовали его проволоочные образцы (\varnothing 0,5 мм, длина 165 мм). В состоянии поставки (деформация 95%) их отжигали при 750°C в течение 0,5 ч, после чего величина зерна составила \sim 50 мкм. Отожженные образцы насыщали водородом на модернизированной водородо-вакуумной установке ВВУ-3. Установка позволяет осуществлять водородную обработку образцов больших размеров (длиной до 200 мм) при давлениях газообразного водорода до 4 МПа и при температурах до 1100°C. Процесс насыщения водородом в ВВУ-3 контролировали путем измерения электросопротивления образца-свидетеля длиной 45 мм.

Механические свойства образцов определяли на разрывной машине РМУ-0,05–1, предназначенной для проведения испытаний на растяжение и разрыв с усилием до 50 кг. Длина рабочей части образцов составляла 100 мм. Перед проведением механических испытаний на их рабочую часть наносились метки с шагом 5 мм. Растяжение образцов проводили при постоянной скорости перемещения подвижного зажима разрывной машины 10 мм/мин, при пределе шкалы нагрузки, равной 10 кг. По результатам испытаний (не менее трех образцов на эксперимент) определяли механические характеристики палладия и его гидрида: предел прочности σ_B , Н/мм²; предел текучести $\sigma_{0,2}$, Н/мм²; относительное удлинение δ , %.

2. Результаты эксперимента

2.1. Механические свойства палладия

Использованный в работе палладий в нагартованном состоянии (95% деформации) имел следующие механические характеристики: $\sigma_B = 297$ Н/мм²; $\sigma_{0,2} = 224$ Н/мм²; $\delta = 1,1\%$. После отжига при 750°C (0,5 ч) произошли следующие изменения: $\sigma_B = 188$ Н/мм²; $\sigma_{0,2} = 38$ Н/мм²; $\delta = 33\%$.

Эти результаты хорошо согласуются с литературными данными [7] и свидетельствуют о том, что использованный в работе палладий вследствие его высокой чистоты в отожженном состоянии имеет низкие прочностные свойства и весьма высокую пластичность.

2.2. Методика получения и механические свойства отожженного гидрида палладия

Технология получения отожженного, малодефектного гидрида палладия путем насыщения палладия водородом «в обход» купола двухфазной области была разработана в ДонНТУ [8,9].

Было установлено [9], что если скорость повышения давления водорода в водородо-вакуумной установке превышает 1,0 МПа/с, то при 300–350°C имеет место сдвиг зерен палладия. Если же насыщение водородом при этих температурах осуществляется при скоростях подачи водорода менее 0,2 МПа/мин, то полированная поверхность палладия остается неизменной. Это свидетельствует о том, что внутренняя пластическая деформация при таком режиме не развивается и металл после его насыщения водородом остается в исходном отожженном, малодефектном состоянии.

В связи с вышесказанным отожженные (750°C, 0,5 ч) палладиевые проволоочные образцы (\varnothing 0,5 мм, длина 165 мм) обрабатывали в установке ВВУ-3 по нижеописанному режиму. После помещения образцов в рабочую камеру ВВУ-3 (рис. 1, т. 1) и вакуумирования образцы нагревали до температуры 350°C (т. 2), что на 58°C выше T_K . После достижения 350°C в рабочую камеру напускали газообразный водород со скоростью 0,1–0,2 МПа/мин. Фигуративная точка системы соответственно перемещалась от т. 2 к т. 3. После достижения давления $P_{H_2} = 2,3$ МПа при $T = 350^\circ\text{C}$ (т. 3 на изобаре I) делали выдержку (10 мин) с целью выравнивания концентрации водорода по сечению образцов. Затем при постоянном давлении водорода 2,3 МПа образцы охлаждали со скоростью 2–4°C/мин до комнатной температуры (движение по изобаре I от т. 3 к т. 4). Таким образом, двигаясь по изобаре 2,3 МПа, фигуративная точка системы попадала за купол двухфазной области системы Pd–H. Медленная скорость охлаждения обеспечивала отсутствие генерации внутренних термических и водородных концентрационных напряжений. После охлаждения до комнатной температуры (т. 4) водород откачивали из камеры со скоростью 0,05–0,1 МПа/мин и образцы вынимали из установки. В целом разработанная методика насыщения палладия водородом, когда фигуративная точка системы движется «в обход» купола двухфазной области системы Pd–H, позволяет получать *отожженный, малодефектный гидрид палладия*, не претерпевший прямое $\alpha \rightarrow \beta$ -превращение и не подвергнутый, таким образом, водородофазовому наклепу. Полученные сплавы палладия с водородом в состоянии β -фазы (гидрида) согласно диаграмме состояния [1] имели состав PdH_{0,69} (т.е. на каждые 100 атомов палладия в сплаве приходится 69 атомов водорода).

Механические испытания были выполнены немедленно после извлечения образцов из рабочей камеры ВВУ-3. Контрольные измерения удельного электросопротивления до и после испытаний подтвердили, что *во время испытаний* содержание водорода в сплавах не изменялось. Оказалось, что полученный по вышеописанной технологии отожженный, малодефектный гидрид палладия (PdH_{0,69}) имеет следующие механические свойства: $\sigma_B = 200$ Н/мм²; $\sigma_{0,2} = 31$ Н/мм²; $\delta = 34\%$. Удивительный результат здесь состо-

ит в том, что полученный гидрид палладия является высокопластичным и малопрочным материалом: его механические свойства в целом близки к свойствам чистого отожженного палладия. При этом гидрид палладия по сравнению с чистым палладием имеет предел прочности на 6% выше, условный предел текучести ниже на ~ 22%, а относительное удлинение практически соответствует уровню отожженного палладия. Этот нетривиальный результат (обычно гидриды рассматриваются как высокохрупкие материалы [10]) будет обсужден ниже.

2.3. Гидридное $\alpha \rightarrow \beta$ -превращение, методика получения и механические свойства водородофазонаклепанного гидрида палладия

При насыщении палладия водородом при температурах ниже $T_k = 292^\circ\text{C}$ (рис. 1) фигуративная точка системы неизбежно проходит через двухфазную ($\alpha + \beta$)-область диаграммы состояния системы Pd-H. Иными словами, в данном случае при насыщении палладия водородом имеет место гидридное $\alpha \rightarrow \beta$ -фазовое превращение, развивающееся путем зарождения и роста зародышей [1-3]. Как известно [4,5], развитие гидридных превращений вызывает развитие водородофазового наклепа палладия.

Водородофазовый наклеп состоит в том, что при насыщении и развитии $\alpha \leftrightarrow \beta$ -гидридных фазовых превращений металлы и сплавы сильно упрочняются и изменяются все их физические свойства [4,5]. Это обусловлено тем, что в процессе $\alpha \leftrightarrow \beta$ -гидридного превращения из-за разности удельных объемов превращающихся фаз и наличия градиентов концентрации водорода имеет место возникновение и релаксация больших внутренних напряжений, развивается внутренняя пластическая деформация, что ведет к росту плотности дислокаций, измельчению и развороту блоков мозаики и т.д. [11].

К настоящему времени уже достаточно хорошо изучено упрочнение палладия в результате водородофазового наклепа с последующей эвакуацией водорода из металла [5]. Подробно исследованы механические свойства двухфазных ($\alpha + \beta$)-сплавов палладия с водородом [5]. Однако остаются не изученными свойства однофазных β -гидридов палладия, полученных путем насыщения металла водородом со 100%-ным развитием $\alpha \rightarrow \beta$ -гидридного фазового превращения. Иными словами, до настоящего времени свойства водородофазонаклепанного гидрида палладия оставались не исследованными. В соответствии с вышесказанным далее для конкретно выбранных условий ($T = 170^\circ\text{C}$, $P_{\text{H}_2\text{кр}} = 0,18 \text{ МПа}$) сначала изучали насыщение палладия водородом с развитием прямого $\alpha \rightarrow \beta$ -гидридного фазового превращения до формирования 100%-ного β -гидрида палладия. Затем исследовали механические свойства водородофазонаклепанного гидрида палладия.

2.3.1. Структурный механизм и морфологические особенности прямого $\alpha \rightarrow \beta$ -гидридного фазового превращения. П-образный образец палладия с подготовленным металлографическим шлифом монтировали в установку ВВУ-2 и первоначально нагревали в вакууме до 170°C (рис. 1, т. 5). Далее при этой температуре в рабочую камеру установки напускали водород и по-

степенно повышали его давление со скоростью 0,1–0,2 МПа/мин до критической величины ($P_{H_2_{кр}} = 0,18$ МПа), соответствующей т. б на бинадали системы Pd–H со стороны α -области. Важно, что до этого момента на поверхности шлифа не фиксировались какие-либо изменения и поверхность шлифа оставалась плоской, как это хорошо видно на рис. 2,а.

Как было показано в работах [3,6], для того чтобы далее стало развиваться $\alpha \rightarrow \beta$ -превращение, необходимо некоторое дополнительное повышение давления водорода для появления термодинамического стимула развития превращения. Поэтому далее медленно (со скоростью 0,1–0,15 МПа/мин) увеличивали давление водорода. Когда оно стало равным 0,3 МПа, т.е. когда превышение критического значения давления для данной температуры (170°C) достигло $\Delta P_{H_2} = 0,12$ МПа, на шлифе образца были замечены первые изменения. Момент появления этих изменений был принят за нулевую точку отсчета времени превращения. Далее давление 0,3 МПа поддерживалось постоянным, и развитие превращения изучали в изотермически–изобарических условиях ($T = 170^\circ\text{C}$, $P_{H_2} = 0,3$ МПа).

Первые изменения на полированной поверхности палладиевого шлифа, вызванные $\alpha \rightarrow \beta$ -превращением, представлены на рис. 2,б. Здесь стрелками 1 показаны выделения β -фазы, уже достаточно хорошо различимые. Другие β -выделения (стрелка 2), зародившиеся, видимо, позже, имеют меньшие размеры. Дальнейшее наблюдение показало, что из выделения 2 (рис. 2,б) по мере того, как оно развивалось, произошел «выброс» гидридного отростка (указан стрелкой 3 на рис. 2,в), который стал очень быстро увеличиваться в направлении выброса и уже по прошествии 8 с приобрел вполне отчетливую вытянутую форму (стрелка 4, рис. 2,г). После этого скорость его роста замедлилась (рис. 3, кривая 2), и по прошествии 11 с произошло полное торможение быстрого роста в направлении первоначального выброса. В последующем этот гидрид увеличивался во всех направлениях со средней скоростью ($\sim 1,2$ мкм/с), характерной для разнонаправленного роста других гидридных выделений (рис. 3, кривая 1).

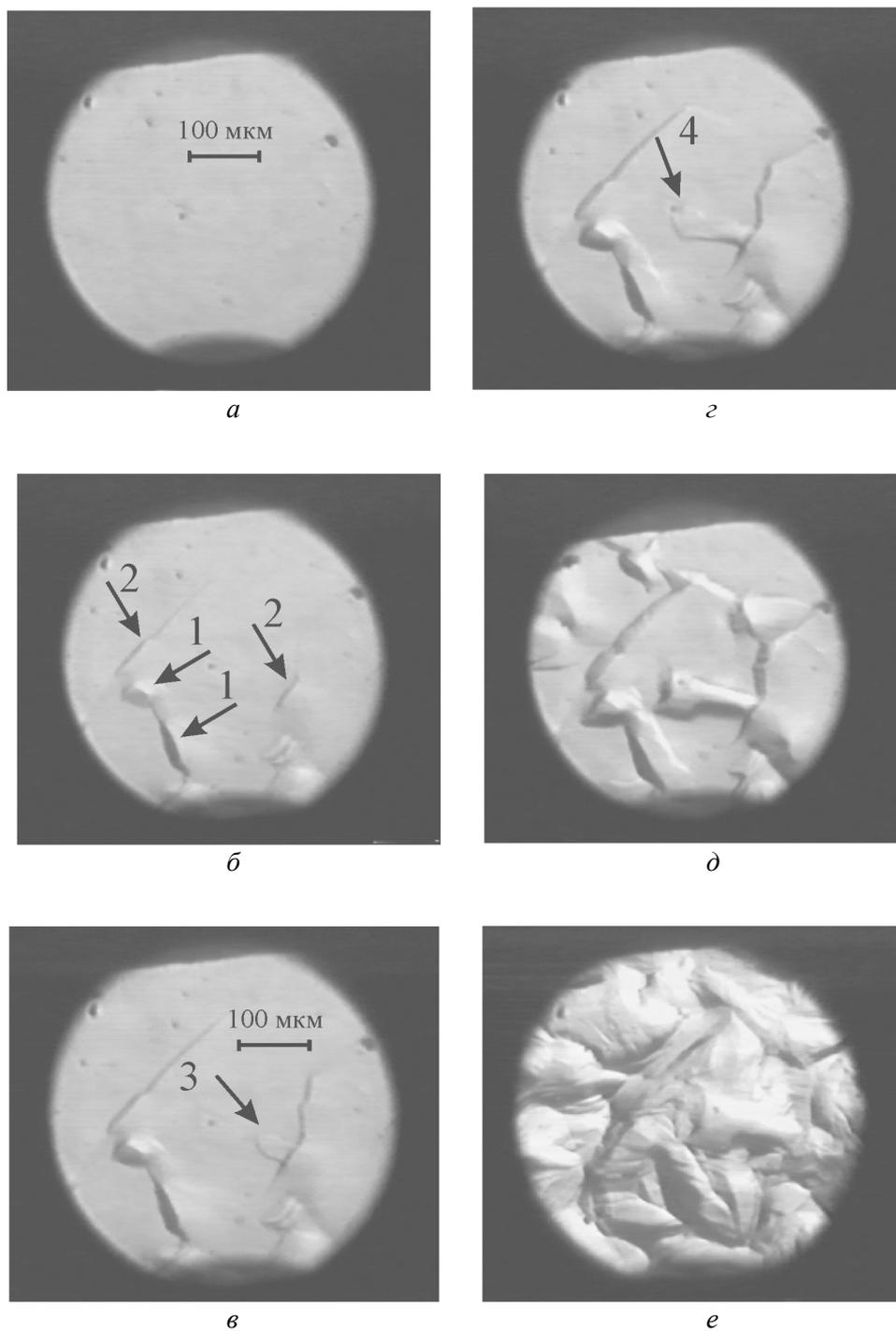


Рис. 2. Развитие $\alpha \rightarrow \beta$ -гидридного фазового превращения в приповерхностных слоях сплавов PdH_x при $T = 170^\circ\text{C}$, $P_{\text{H}_2\text{кр}} = 0,18$ МПа во времени, с: *a* – 0, *б* – 10, *в* – 13, *г* – 22, *д* – 55, *е* – 300

На рис. 2,д (55 с от начала превращения) видны уже вполне оформившиеся «большие» гидридные выделения (около 38% превращения), которые далее растут, постепенно увеличиваясь в основном в поперечном направлении. Скорость роста при этом составляет $\sim 1,2$ мкм/с.

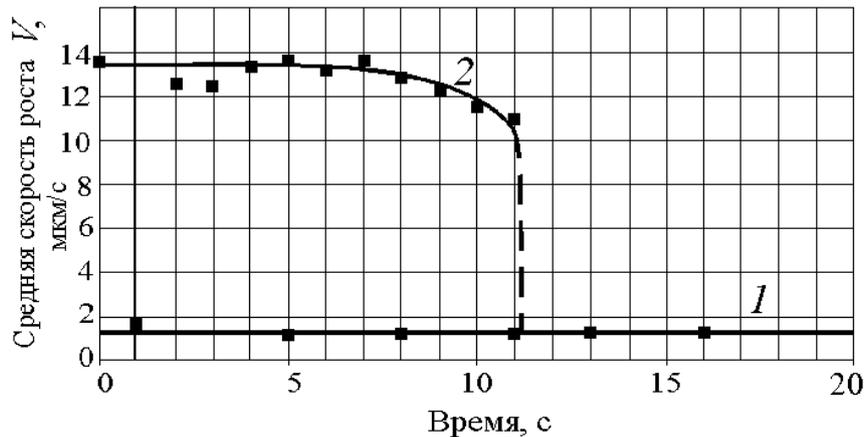


Рис. 3. Скорость роста гидридных выделений в процессе развития $\alpha \rightarrow \beta$ -превращения при $T = 170^\circ\text{C}$, $P_{\text{H}_2} = \text{const} = 0,3$ МПа: 1 – средняя скорость разнонаправленного роста массивных гидридных выделений; 2 – скорость направленного роста β -гидридного отростка, показанного на рис. 2 стрелками 2, 3, 4

По прошествии 5 мин превращение в приповерхностных слоях металла завершается, и гидридные выделения смыкаются между собой (рис. 2,е). В результате $\alpha \rightarrow \beta$ -превращения поверхность металла претерпевает необратимую деформацию. Далее в результате продолжающегося в объеме металла превращения до его полного завершения на деформированной поверхности металла появляется система полос скольжения, которая при просмотре видеозаписи различима достаточно отчетливо, а на фотографии (рис. 2,е) слабо различима.

Итак, подведем итог. Как было описано в разд. 2.2, при медленном насыщении палладия водородом выше критической точки системы Pd–H поверхность шлифа остается неизменной, свидетельствуя о сохранении отожженной, малодефектной структуры при получении β -гидрида палладия «в обход» купола двухфазной области. Напротив, если насыщение палладия осуществляется с прохождением через двухфазную ($\alpha + \beta$)-область и развитием прямого $\alpha \rightarrow \beta$ -гидридного фазового превращения, то фиксируются необратимые изменения поверхности шлифа (рис. 2), вызванные зарождением и ростом выделений β -фазы, имеющей больший удельный объем. Совершенно очевидно, что гидрид, получаемый при насыщении палладия водородом с прохождением через двухфазную область и развитием $\alpha \rightarrow \beta$ -гидридного фазового превращения, подвергается при этом водородофазовому наклепу. Представляло интерес далее выяснить, каковы будут при этом механические свойства полученного таким образом гидрида палладия.

2.3.2. *Механические свойства водородофазонаклепанного гидрида палладия.* Проволочные образцы палладия длиной 165 мм помещали в рабочую камеру, которую вакуумировали и затем нагревали до температуры 170°C (см. рис. 1, т. 5). По окончании выдержки в камере медленно (0,1–0,2 МПа/мин) напускали газообразный водород до критического давления $P_{H_2кр} = 0.18$ МПа. После достижения критического давления делали выдержку с целью выравнивания концентрации водорода по сечению образцов, что подтверждалось стабилизацией электросопротивления образца-свидетеля. Для инициации прямого гидридного превращения давление водорода в камере повышали на 0,15 МПа выше $P_{H_2кр}$ (0,18 МПа) со скоростью 0,1–0,15 МПа/мин. Развитие $\alpha \rightarrow \beta$ -превращения оценивали по изменению удельного электросопротивления образца-свидетеля. По завершении $\alpha \rightarrow \beta$ -гидридного превращения (т. 7), при котором прекращается рост удельного электросопротивления образца-свидетеля, давление водорода медленно повышали до 2,3 МПа (т. 8). Затем напуск водорода прекращали и производили выдержку с целью выравнивания концентрации по сечению образцов. При постоянном давлении водорода, равном 2,3 МПа, вели охлаждение камеры со скоростью 2–4°C/мин (т. 8 \rightarrow т. 4). После охлаждения до комнатной температуры (т. 4) откачивали водород из камеры со скоростью 0,05–0,1 МПа/мин и образцы вынимали из камеры.

Механические испытания образцов, претерпевших 100%-ное фазовое превращение, подтвердили тот факт, что при обработке имел место сильный водородофазовый наклеп и, соответственно, водородофазонаклепанный гидрид палладия характеризовался высокими прочностными свойствами: $\sigma_B = 243$ Н/мм²; $\sigma_{0,2} = 178$ Н/мм² при практически полной потере пластичности $\delta = 1,8\%$.

Таким образом, гидрид палладия, полученный путем насыщения палладия водородом с развитием гидридного $\alpha \rightarrow \beta$ -фазового превращения и водородофазового наклепа, является высокопрочным и малопластичным материалом. Его механические свойства вполне сопоставимы с вышеприведенными свойствами исходного сильно (95%) деформированного палладия.

3. Обсуждение результатов

Рассмотрим полученные экспериментальные результаты в свете исторического развития представлений о природе гидридов. Термин «гидрид» был введен в химии [12] для химических соединений водорода с металлами, подобно тому как карбид, борид, нитрид – для соединений металлов с углеродом, бором и азотом. Химические соединения обычно имеют точный стехиометрический состав. Поскольку для них характерно преобладание ковалентной (или ионной) связи, они обычно являются высокохрупкими материалами.

Гидриды переходных металлов, и в частности гидрид палладия, не вписываются в эти представления [13]. Прежде всего, гидрид палладия имеет широкую область растворимости водорода. Соответственно, многие исследователи, используя термин «гидрид палладия», рассматривают его как концентрированный твердый раствор внедрения водорода в палладию.

Экспериментальные факты, полученные в настоящей работе, подтвер-

ждают правильность такого вывода. А именно, гидрид палладия по своей физической природе не является химическим соединением металла с водородом, это есть концентрированный твердый раствор внедрения водорода в палладию переменного состава, имеющий все признаки металлического сплава: характерный металлический блеск, высокую (металлическую) электропроводность, которая с ростом температуры уменьшается, и высокую металлическую пластичность. Ясно, что гидрид палладия, будучи металлическим материалом, может быть подвергнут обработкам, характерным для металлов: водородофазовому наклепу, внешней пластической деформации, последующей рекристаллизации и т.д.

В заключение отметим, что водородофазовый наклеп палладия [11] сопровождается сильным ростом плотности дислокаций (вплоть до 10^{11} см⁻²), измельчением блоков мозаики и возникновением больших внутренних напряжений. Очевидно, что эти же факторы ответственны за упрочненное состояние водородофазонаклепанного гидрида палладия, обнаруженное в настоящей работе. И, наконец, необходимо подчеркнуть, что экспериментально установленная высокая пластичность отожженного, малодефектного гидрида палладия, а также возможность упрочнять его путем водородофазового наклепа при гидридных превращениях открывают новые перспективы и направления в практическом использовании этого металлического материала.

Выводы

1. Установлено, что отожженный, малодефектный гидрид палладия (β -фаза палладия), полученный путем насыщения палладия водородом «в обход» купола двухфазного состояния, является высокопластичным металлическим материалом с невысокими прочностными свойствами: $\sigma_B = 200$ Н/мм²; $\sigma_{0,2} = 31$ Н/мм²; $\delta = 34\%$.

2. Подтверждено, что прямое гидридное $\alpha \rightarrow \beta$ -фазовое превращение в системе палладий–водород развивается по механизму зарождения и роста зародышей [3]. β -выделения имеют неравноосную форму и растут по всем направлениям со скоростями 1,1–1,6 мкм/с. Иногда отдельные β -выделения «выбрасывают» гидридные отростки, которые растут первоначально в строго определенном направлении и с весьма большой скоростью – до 13,7 мкм/с.

3. Установлено, что гидрид палладия, полученный путем насыщения палладия водородом с развитием прямого гидридного $\alpha \rightarrow \beta$ -фазового превращения, претерпевает водородофазовый наклеп, сильно упрочняется, а его пластичность, соответственно, значительно уменьшается: $\sigma_B = 243$ Н/мм²; $\sigma_{0,2} = 178$ Н/мм²; $\delta = 1,8\%$.

4. Подтверждено, что гидрид палладия не является химическим соединением типа карбидов, боридов, нитридов. Он обладает всеми характерными металлическими свойствами: металлическим блеском, высокой металлической электропроводностью, уменьшающейся с ростом температуры, высокой пластичностью. Гидрид палладия может быть подвергнут всем обработкам, характерным для металлических материалов: пластической деформации, водородофазовому наклепу, рекристаллизации и т.д.

1. Э. Вике, Х. Бродовский, в кн.: Водород в металлах, Г. Алефельд, И. Фелькль (ред.), Мир, Москва (1981), т. 2, с. 100.
2. F. Lewis, in: Progress in Hydrogen Treatment of Materials, V.A. Goltsov (ed.), Kassiopeya Ltd, Donetsk (2001), № 147–160.
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), № 161–184.
4. V.A. Goltsov, Mater. Sci. Eng. **49**, ¹ 2, 109 (1981).
5. В.А. Гольцов, в кн.: Взаимодействие водорода с металлами, А.П. Захаров (ред.), Наука, Москва (1987), гл. 9, с. 264–292.
6. Г.И. Жиров, М.В. Гольцова, ФММ **94**, № 1, 70 (2002).
7. В.А. Гольцов, Н.И. Тимофеев, И.Ю. Мачкина, В.А. Кириллов, В.И. Громов, Ф.Н. Берсенева, С.Х. Курумчина, Журнал физической химии **54**, 2865 (1980).
8. Yu.A. Artemenko, M.V. Goltsova, V.I. Zaitsev, Intern. J. Hydrogen Energy **22**, 343 (1997).
9. М.В. Гольцова, Г.И. Жиров, ФММ **94**, ¹ 3, 66 (2002).
10. Б.А. Колачев, Водородная хрупкость металлов, Металлургия, Москва (1985).
11. В.А. Гольцов, Б.А. Лобанов, ДАН СССР **283**, 598 (1985).
12. А.Ф. Жигач, Д.С. Стасиневич, Химия гидридов, Химия, Москва (1969).
13. Х.Дж. Гольдшмидт, Сплавы внедрения, вып. 2, Мир, Москва (1971).

G.I. Zhiron

ANNEALED AND HYDROGEN-PHASE-HARDENED PALLADIUM HYDRIDE: PRINCIPLES OF OBTAINING AND MECHANICAL PROPERTIES

It is shown that annealed low-defective hydride of palladium, which was obtained by the hydrogenation of pure palladium «out» the two-phase state cupola, is the low-durable and high-plastic material. During the hydrogenation of palladium beneath the critical temperature (292°C) there takes place a hydride $\alpha \rightarrow \beta$ phase transformation by the mechanism of nucleation and growth in palladium–hydrogen system. And the palladium hydride obtained by this way is high-durable and low-plastic material as a result of the existence of powerful hydrogen-phase-naklep during the hydride $\alpha \rightarrow \beta$ phase transformation.

Fig. 1. Phase diagram of Pd–H system [1] and schemes of the hydrogenation by the way «out» the two-phase state cupola ($1 \rightarrow 2 \rightarrow 3 \rightarrow 4$) and with the hydride $\alpha \rightarrow \beta$ phase transformation evolution ($1 \rightarrow 5 \rightarrow 6 \rightarrow 7 \rightarrow 8 \rightarrow 4$). I and II – 2,3 and 0,18 MPa isobars

Fig. 2. The evolution of the hydride $\alpha \rightarrow \beta$ phase transformation in the subsurface layers of PdH_x alloys at $T = 170^\circ\text{C}$, $P_{\text{H}_2\text{кр}} = 0,18$ МПа in time, s: $\dot{a} - 0$, $\dot{a}' - 10$, $\dot{a}'' - 13$, $\ddot{a} - 22$, $\ddot{a}' - 55$, $\ddot{a}'' - 300$

Fig. 3. The rate of growth of hydride precipitations during the processing of the hydride $\alpha \rightarrow \beta$ phase transformation at $T = 170^\circ\text{C}$, $P_{\text{H}_2} = \text{const} = 0,3$ МПа: 1 – the average rate of undirected growth of hydride precipitations; 2 – the rate of directed growth of β -hydride precipitation that is shown by arrows 2, 3, 4 in Fig. 2