

ОБЗОРЫ АКТУАЛЬНЫХ ПРОБЛЕМ

Синергические эффекты деформационного отклика в термодинамически открытых системах металл – водород

Л.В. Спивак

Проанализированы результаты исследования реакции поликристаллических и аморфных металлов на совместное действие высокоинтенсивного диффузионного потока водорода (дейтерия) и неоднородного силового поля. Показано, что деформационные эффекты в таких термодинамически открытых системах металл–водород во многом есть следствие фазовых превращений при изотермическом изменении концентрации водорода (дейтерия). Сформулированы критерии, необходимые и достаточные для наблюдения таких синергических эффектов. Показано, что деформационный отклик в неоднородном поле напряжений является весьма чувствительным индикатором структурно-фазовых переходов первого и второго рода в системах металл–водород (дейтерий).

PACS numbers: 61.43.–j, 61.72.–y, 62.20.–x, 81.05.Bx

DOI: 10.3367/UFNr.0178.200809a.0897

Содержание

1. Введение (897).
 2. Эффекты пластичности превращения при насыщении водородом металлов подгруппы Va и циркония (899).
 3. Эффекты пластичности превращения при насыщении водородом палладия (905).
 4. Изотопический эффект в деформационном отклике при насыщении ванадия и палладия водородом и дейтерием (907).
 5. Деформационные эффекты при насыщении водородом железа (909).
 6. Деформационный отклик и изменение свойств при насыщении водородом сплавов с эффектом памяти формы (913).
 7. Деформационное поведение аморфных металлических сплавов при взаимодействии с водородом (915).
 8. Заключение (918).
- Список литературы (920).

1. Введение

Различные аспекты взаимодействия водорода с металлами уже более 150 лет привлекают внимание широкого круга теоретиков и экспериментаторов. Не ослабевает интерес к этим исследованиям и в настоящее время, о чем свидетельствуют не только международные симпозиумы и конференции, но и все возрастающее число журнальных публикаций, периодически появляющиеся (как у нас, так

и за рубежом) обзоры и монографии по "водородной" тематике [1–35]. В них затрагиваются как фундаментальные вопросы состояния водорода в металлах, природы аномально высокой диффузионной подвижности водорода в железе, палладии и других металлах, так и вопросы часто технологически неизбежного и во многих случаях нежелательного присутствия водорода в конструкционных материалах. В той или иной степени изучение реакции металлов на введение водорода связано с решением ряда проблем атомной, ядерной и водородной энергетики.

В большинстве случаев водород локализован в междоузлиях металлической матрицы и сравнительно слабо искажает кристаллическую решетку. Тем не менее в результате в металле возникают поля напряжений. Симметрия и величина этих полей зависят от симметрии кристалла и локальной симметрии точки, в которой находится атом водорода. Это взаимодействие является дальнедействующим. Энергия деформационного взаимодействия водорода в сплавах порядка 0,01 эВ [14]. При высоких температурах атомы водорода, число которых, как правило, меньше числа междоузлий в решетке металлов, распределяются в ней хаотически, подобно решеточному газу. С понижением температуры или с ростом концентрации водорода, когда усиливается дальнедействующее деформационное взаимодействие между внедренными атомами, в некоторых системах металл–водород ($M-H$) возможны фазовые превращения типа упорядочения внедренных атомов или распад сплава на области с существенно различной концентрацией в них водорода. Подход с позиций модели решеточного газа позволяет отождествлять фазовые переходы, связанные с перераспределением водорода в решетке металла, с изменением агрегатного состояния решеточного элемента. С этой точки зрения процесс распада является конденсацией решеточного газа, а упо-

Л.В. Спивак. Пермский государственный университет, кафедра физики твердого тела, ул. Букирева 15, 614990 Пермь, Российская Федерация
Тел. (342) 239-63-83
E-mail: lspivak@psu.ru

Статья поступила 24 октября 2007 г.,
после доработки 30 апреля 2008 г.

рядочение внедренных атомов — кристаллизацией решетоной жидкости. Иными словами, в системах $M-N$ с изменением температуры и концентрации могут осуществляться фазовые переходы типа газ \leftrightarrow жидкость \leftrightarrow твердое тело.

Многообразие фазовых переходов в системах $M-N$, а также высокая диффузионная подвижность водорода в некоторых переходных металлах создают привлекательные возможности для использования их в качестве модельных систем при изучении разнообразных явлений в твердых телах, происходящих как в замкнутой термодинамической системе при фазовых переходах, обусловленных изменением температуры, так и в открытой термодинамической системе, обменивающейся массой и энергией с внешней средой. В последнем случае фазовые переходы могут быть инициированы только изменением концентрации водорода в рассматриваемой системе $M-N$. Отличительной особенностью этих фазовых переходов является то, что они развиваются лишь в "водородной" подрешетке, в то время как распределение атомов в металлической подрешетке остается практически неизменным. Это связано, в частности, с тем, что при нормальных условиях коэффициенты диффузии водорода во многих металлах на много порядков больше коэффициентов самодиффузии атомов металла и образующих с ними твердые растворы компонентов. Последнее определяет фундаментальные различия в поведении других сплавов внедрения ($M-O$, $M-N$, $M-C$ и т.п.) по сравнению со сплавами $M-N$.

Долгие годы в этой области знаний господствовал стереотип исследования свойств сплавов $M-N$, при котором оказались разделены во времени процессы активного насыщения водородом металла и изучение влияния такого воздействия на свойства сплава, в том числе и механические. То есть практически в термодинамически равновесных условиях изучалось *последствие* введения водорода в металлы. Однако уже достаточно давно было обращено внимание на то, что высокая диффузионная подвижность атомов водорода в некоторых переходных металлах приводит к тому, что введение водорода с самых начальных моментов этого процесса сопровождается достаточно заметным откликом металла на это воздействие и во многих случаях драматический сценарий активной фазы взаимодействия водорода с металлической матрицей развивается непосредственно в процессе насыщения металла водородом, а иногда продолжается еще достаточно долго после прекращения введения водорода.

Реализация главной идеи — исследование отклика металлов и сплавов *in situ* на введение водорода — столкнулась с рядом экспериментальных трудностей: отсутствовали инструментальные методики изучения такого взаимодействия непосредственно в процессе введения водорода в металлическую матрицу из электролита или из газовой фазы. Особенно это касается структурных исследований. Поэтому, естественно, в первую очередь внимание было уделено изучению таких характеристик вещества (внутреннее трение, электросопротивление, механическое последствие), которые наиболее чувствительны к изменению структурного состояния в процессе того или иного воздействия. Удивительно, но именно деформационный отклик на введение водорода в металлы оказался достаточно просто регистрируемым при высокой точности измере-

ний и хорошей воспроизводимости результатов исследования. В частности, результаты проведенных исследований показали, что по своей высокой чувствительности к структурно-фазовым превращениям и информативности эффекты механического последствия часто являются наиболее приемлемыми для решения поставленной задачи.

Надо отметить, что именно технологические потребности стимулировали первые исследования по изучению реакции железа и его сплавов на введение водорода на стадии активной пластической деформации. Приоритет исследований в этом направлении принадлежит группе сотрудников Карпенко [1]. Такого рода исследования можно определить как изучение действия водорода на различные стадии пластического течения металла в условиях "жесткого" нагружения (т.е. напряжения $\sigma = f(\varepsilon, \dot{\varepsilon})$, где ε , $\dot{\varepsilon}$ — степень и скорость деформации соответственно) — так называемое "динамическое" насыщение металла водородом (НВ). Обычно эти нагрузки заметно выше макроскопического предела текучести.

В 1970–1990-х годах основные результаты по "динамическому" НВ чистого и сверхчистого железа ($RRR_H \sim \sim 6000$, RRR — residual resistivity ratio) за рубежом были получены группой исследователей из Токийского университета (С. Асано, Р. Отсука, Х. Кимура, Х. Матсуи и др.), специалистами из АН Польской народной республики (М. Смиаловский, Дж. Филс, Е. Лунарска и др.), Иллинойского университета (Х. Бирнбаум, Т. Табата и др.) [36–50]. Первый серьезный анализ этих работ можно найти в публикациях Э.А. Савченкова, М.М. Шведа, Дж. Хирта и др. [12, 17, 22, 26].

Следует подчеркнуть, что для иных металлов, таких, например, как металлы подгруппы Va или палладий, не менее активно, чем железо, взаимодействующих с водородом, первые сообщения о совместном действии полей напряжений и НВ появились относительно недавно.

Поскольку большинство конструкционных материалов работает в районе 300 К, то способ введения водорода в таких исследованиях — электролитический, при котором насыщаемый водородом образец служит катодом, а анодом — платиновая сетка. Используемые электролиты — водные растворы на основе серной кислоты или щелочи, а также органические соединения в случае насыщения водородом металлов при отрицательных температурах. Существенно, что электролитический способ насыщения металлов водородом позволяет создавать на поверхности металла при плотности катодного тока $i_c = 1000 \text{ А м}^{-2}$ давления атомарного водорода, достигающие (см. [6]) в эквиваленте 1000 атм. Причем в широком интервале значений катодного тока сохраняется модифицированный закон Сивертса, согласно которому количество водорода, вводимого в металл, при прочих равных условиях, пропорционально $i_c^{1/2}$ [51–53].

Анализ опубликованного экспериментального материала выявил значительные противоречия в результатах, полученных различными группами исследователей даже на близких по составу образцах железа, что затрудняет, а подчас делает невозможным установление каких-либо закономерностей в механическом поведении металлов. Причин, приводящих к такому несоответствию, может быть несколько. Несомненно, одна из них связана с применением отличающихся по составу электролитов. В большинстве случаев отсутствует информация о

состоянии поверхности образца, наличии оксидных и иных пленок, которые могут существенно ограничить поток водорода в материал при внешне постоянных условиях введения водорода (температура, состав электролита, плотность катодного тока и т.п.). Вариации в геометрии и размерах образцов, отличия в скорости деформации и т.п. — дополнительные причины отмеченного несоответствия.

Еще одним обстоятельством, осложняющим интерпретацию экспериментальных результатов, является неопределенность, связанная с тем, что при "динамическом" НВ одновременно с изменением структуры металла из-за его пластической деформации происходит изменение состояния металла, обусловленное введением в него водорода. При такой схеме испытания ("жесткая" схема механических испытаний) затруднено обнаружение тех структурных изменений, которые вызваны именно спецификой самого водородного воздействия.

Поэтому определенные преимущества имеет иной вариант испытаний — исследование механического последствия. Это так называемая "мягкая" схема нагружения, при которой деформация есть реакция на приложенное напряжение, уровень которого обычно значительно ниже макроскопического предела текучести материала (квазиупругое нагружение).

Однако до последнего времени только измерение внутреннего трения нашло некоторое применение при изучении систем металл–водород, и оно, естественно, не может быть единственным источником информации о природе взаимодействия водорода с металлами в условиях существования статических (или иных) полей внешних или внутренних напряжений.

В идеологическом плане ограничение области исследования совместного действия полей напряжений и диффузионного потока водорода только железом и некоторыми сплавами на его основе (в железе не установлено при нормальных условиях существования гидридных фаз и связанных с их присутствием фазовых трансформаций различного типа) привело к тому, что теория такого деформационного отклика свелась к достаточно тривиальной дислокационной парадигме: взаимодействие водорода с дислокациями согласно одним подходам ограничивает движение дислокаций и способствует деградации пластических свойств металла, согласно другим, наоборот, способствует движению дислокаций и приводит к снижению напряжения течения. Оба этих подхода не делают различий в поведении сплавов железа с водородом постоянного состава (замкнутая термодинамическая система) и непосредственно в процессе насыщения железа водородом.

Стало ясно, что без изучения металлов и сплавов с близким к железу коэффициентом диффузии водорода при 300 К и их реакции на непосредственное введение водорода и последующие процессы релаксации достигнуть понимания закономерностей поведения таких термодинамических систем будет сложно, если вообще возможно.

Обнаруженное в 1980-х годах [54–59] многократное увеличение деформации и скорости протекания прямого и обратного механического последствия при насыщении водородом деформированного кручением железа послужили отправным моментом для постановки серии исследований, связанных с изучением отклика, в том числе и деформационного, при насыщении водородом

железа, палладия, металлов подгруппы Va, циркония, интерметаллидов TiNi, аморфных металлических сплавов на основе железа, никеля, кобальта и других металлов и сплавов.

Благодаря этим исследованиям сформировалось научное направление, представляющее собой сочетание двух взаимосвязанных аспектов в общей проблематике взаимодействия водорода с кристаллическими и аморфными металлами и сплавами: исследование поведения металлов и сплавов как непосредственно при насыщении водородом (термодинамически открытые системы металл–водород), так и в процессе перехода к термодинамически более стабильному состоянию. Последнее предполагает изучение структуры и свойств металлов и сплавов в течение достаточно длительного времени после их насыщения водородом, а также исследование поведения таких сплавов при термоциклировании и после него.

Предлагаемый вниманию читателей обзор содержит ретроспективный взгляд на исследования по проблеме синергического характера поведения металлов в условиях активного наводороживания и одновременного действия полей напряжений. Термин "синергический" происходит от греческого *synergia* — содействие — и отражает тот факт, что если отдельно какой-нибудь фактор оказывает слабое воздействие на физическую систему, то при совместном действии этих факторов отклик системы многократно возрастает.

Действительно, при нагружении металлов ниже предела упругости деформации малы и подчиняются закону Гука. Если в отсутствие полей напряжений, внешних или внутренних, проводить насыщение металла водородом, то все деформационные эффекты сводятся к объемным изменениям, относительно невелики и не имеют направленного характера. Если к предварительно насыщенному водородом металлу приложить нагрузку ниже предела упругости, то и в этом случае деформации металла крайне малы и подчиняются закону Гука. И только при совместном действии поля напряжений и диффузионного потока водорода удается наблюдать деформации, на порядки большие тех, что имеют место при воздействии каждого из перечисленных факторов по отдельности.

Хотя исторически первые явления синергизма в эффектах микропластичности при взаимодействии водорода с металлами были обнаружены на железе, целесообразно, по-видимому, начать с обзора исследований, проведенных на металлах подгруппы Va. Поскольку именно на этих системах M–H наиболее четко выявлены основные, присущие данному классу явлений закономерности. Обычно в рассмотрение вовлекают триаду эффектов механического последствия: ползучесть, прямое последствие, для которого характерна постоянная величина приложенного напряжения; релаксацию напряжения с фиксированной величиной макроскопической деформации; обратное механическое последствие — самопроизвольную деформацию металла после его пластической деформации и разгрузки.

2. Эффекты пластичности превращения при насыщении водородом металлов подгруппы Va и циркония

Металлы подгруппы Va (ванадий, ниобий, тантал) с точки зрения взаимодействия с водородом объединяют

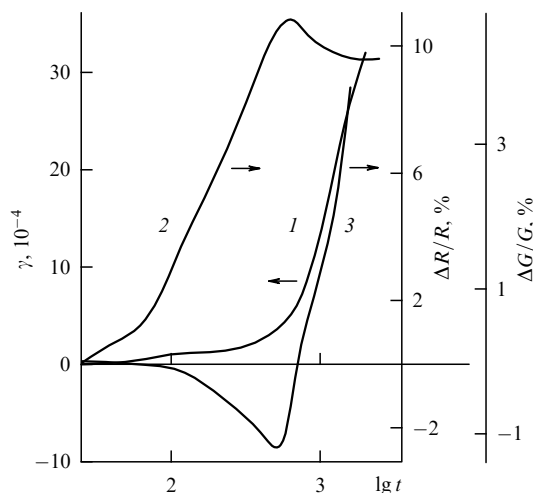


Рис. 1. Влияние продолжительности насыщения водородом ванадия на деформацию ползучести γ (1), изменение электросопротивления R (2) и модуля сдвига G (3). ($i_c = 250 \text{ A м}^{-2}$, $\tau = 25 \text{ МПа}$, время t измеряется в секундах.)

достаточно высокие (порядка $10^{-9} - 10^{-10} \text{ м}^2 \text{ с}^{-1}$) значения коэффициента диффузии водорода при 300 К [13, 15], один тип кристаллической решетки (ОЦК), образование гидридной β -фазы по механизму упорядочения атомов водорода в кристаллической решетке матрицы; диффузионно-кооперативный, сдвиговый характер возникновения и роста гидридных кристаллов на стадии существования двухфазного ($\alpha + \beta$) состояния.

Если к образцам из металлов подгруппы Va приложить крутящий момент, создающий в поверхностном слое касательные напряжения $\tau < \tau_s$, где τ_s — предел текучести, то с точностью порядка 10^{-7} не удастся зафиксировать деформацию ползучести материала при такой схеме нагружения.

В свою очередь, насыщение водородом рекристаллизованных (отсутствует поле внутренних напряжений) образцов вне действия поля внешних напряжений также не приводит к заметным деформациям. Однако при совместном действии поля напряжения и диффузионного потока водорода скорость и величина деформации ползучести увеличиваются многократно. Это и есть синергический эффект деформационного отклика при насыщении водородом металлов.

Совершенно аналогичная ситуация имеет место и при инициируемых введением водорода релаксации напряжений и обратным механическим последствием (см. [26, 60–75]).

Характерные зависимости активизированной диффузионным потоком водорода деформации ползучести, релаксации напряжений и обратного механического последствие приведены на рис. 1–3 для ванадия как наиболее типичного металла с перечисленным комплексом свойств.

Деформация ползучести при нагружении ниже предела текучести и НВ может достигать 10^{-3} , т.е. имеет макроскопическую величину (см. рис. 1).

Иницируемая насыщением водородом ползучесть (прямое механическое последствие, инициируемое водородом, — ППВ) характеризуется следующими кинетическими особенностями: наличием некоторого периода (t^*) насыщения водородом, при котором дефор-

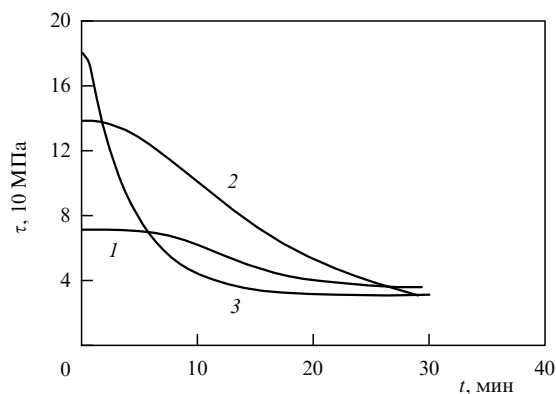


Рис. 2. Влияние продолжительности насыщения водородом ванадия на релаксацию напряжений: 1–3 — различный исходный уровень начальных напряжений τ_0 . ($i_c = 250 \text{ A м}^{-2}$.)

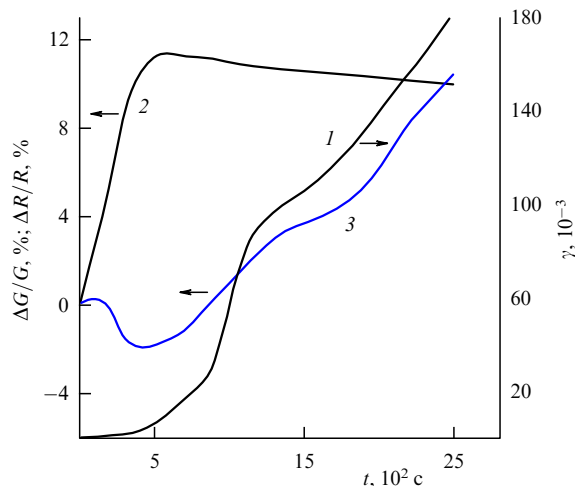


Рис. 3. Влияние продолжительности насыщения водородом ванадия на деформацию ОПВ (1), изменение электросопротивления (2) и модуля сдвига (3). ($i_c = 250 \text{ A м}^{-2}$, $\gamma_k = 0,4$.)

мация ползучести относительно невелика — период инертности; практической остановкой деформации при прекращении процесса наводороживания. Установлено также, что с увеличением плотности катодного тока i_c или величины приложенного напряжения τ закономерно сокращается время t^* , после которого активизируется такая деформация.

Показано (см. рис. 1), что активизация деформации ППВ начинается практически одновременно с достижением максимального значения электросопротивления металла, т.е. с момента, когда, и это подтверждается как данными рентгеновских исследований (РСА), так и характером изменения модуля сдвига (см. также [64, 74]), из α -твердого раствора водорода в ванадии начинается выделение второй, гидридной, β -фазы.

Для экспериментов такого рода типично постепенное увеличение скорости ползучести с ростом продолжительности насыщения металла водородом. Деформация металла продолжается вплоть до его разрушения. С повышением приложенной нагрузки τ ($\tau < \tau_s$) увеличиваются скорость и абсолютная величина деформации ползучести до разрушения. Время до разрушения практически линейно уменьшается с увеличением τ и $i_c^{0,5}$.

Примечательно, что выход кривой электросопротивления $\Delta R/R(t)$ на максимум, т.е. время достижения предельной концентрации водорода в α -фазе, также линейно уменьшается пропорционально $i_c^{0,5}$.

Считается [51–53], что при электролитическом насыщении водородом количество растворяемого в металле водорода пропорционально $i_c^{0,5}$. Отсюда следует, что активизация деформации ползучести при насыщении водородом металлов подгруппы Va начинается только тогда, когда в сплавах создается определенная концентрация водорода, выше которой из α -фазы начинается выделение гидридных фаз, т.е. тогда, когда начинается фазовое превращение. Скорость достижения такой концентрации определяется интенсивностью насыщения сплава водородом. Таким образом, деформации при насыщении водородом таких металлов, в частности ванадия, в поле внешних напряжений есть не что иное, как специфическое проявление эффекта пластичности превращения (ЭПП).

Если после проведения насыщения водородом снять поле напряжения и осуществить нагрев образца, то фиксируется деформация, направление которой противоположно направлению деформации, протекающей в сплаве при его насыщении водородом в поле внешних напряжений. Причем для ванадия возвращаемая при нагреве деформация практически совпадает с той, которая была накоплена в активной фазе насыщения материала водородом в режиме ползучести. В ниобии возвращаемая при нагреве деформация меньше, чем накапливаемая в режиме ППВ. Тантал занимает в этом отношении промежуточное положение. Такая деформация тем больше, чем больше τ , i_c и продолжительность насыщения металла водородом. Существенно, что прекращение такой деформации при нагреве завершается при достижении температуры полного растворения гидридных фаз и образования однородной α -фазы, что подтверждено прямыми и косвенными исследованиями структурного состояния сплава. Поэтому одним из ведущих механизмов инициированной введением водорода ползучести следует при данной схеме нагружения считать ориентированный, согласованный со схемой нагружения рост гидридных образований.

Одним из весомых доказательств деформации ЭПП за счет ориентированного роста выделений новой фазы является наблюдение деформации ориентированного превращения (ДОП). Как известно [76–79], суть ДОП в классических сплавах с эффектом памяти формы (ЭПФ) состоит в том, что если на каком-то этапе охлаждения в районе температур протекания термоупругого мартенситного превращения удалить приложенную к образцу нагрузку, то образец будет продолжать деформироваться в прежнем направлении при его дальнейшем охлаждении или изотермической выдержке. Природа ДОП в обычных условиях связана с направленным ростом кристаллов термоупругого мартенсита, ориентация которых задается на предшествующем этапе охлаждения действовавшими на образец полями напряжений. До сих пор из значительного числа сплавов, склонных к проявлению ЭПФ, ДОП обнаружена в интерметаллиде TiNi при его легировании Cu и Fe, в сплавах системы CuMn [76–79] и некоторых других.

Выделение и рост гидридов ванадия — кристаллографически упорядоченный процесс [13, 14, 80–85]. Учитывая особенности кристаллографического соотноше-

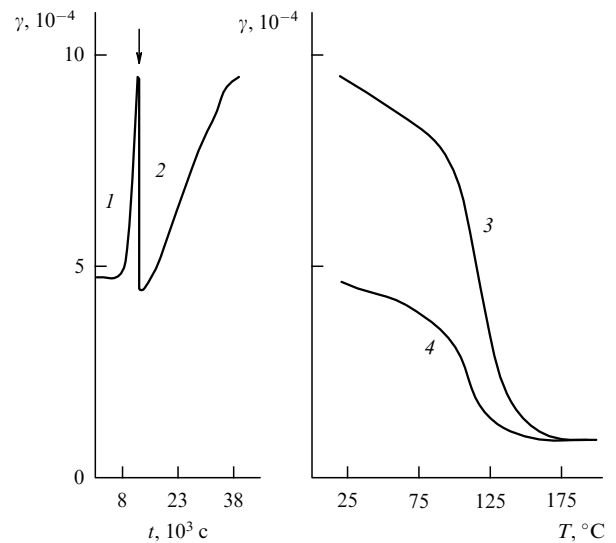


Рис. 4. Влияние продолжительности насыщения водородом под нагрузкой (1) и без нагрузки (2) и последующего термоциклирования (3 — нагрев, 4 — охлаждение) на деформацию ванадия ($i_c = 250 \text{ A м}^{-2}$, $\tau = 50 \text{ МПа}$). ↓ — разгрузка образца (2).

ния фаз и малый объемный эффект гидридного превращения, следовало ожидать существования ДОП в сплавах системы V–H. Многочисленные эксперименты подтвердили это предположение (рис. 4). Насыщение водородом образца ванадия после разгрузки ведет к продолжению активной деформации, темп приращения которой, естественно, несколько меньше, чем при насыщении водородом под нагрузкой. Это вполне понятно, поскольку отсутствует внешнее ориентирующее поле напряжений. Само же развитие деформации в этом случае, скорее всего, обусловлено как подрастанием уже возникших на предыдущем этапе благоприятно ориентированных кристаллов гидридной фазы, так и возникновением и ростом вновь появившихся выделений. Они ориентированы в соответствии с самосогласованным внутренним полем напряжений, созданным пространственным распределением ранее образовавшихся гидридных выделений. Как результат большого числа таких сдвигов возникает макроскопическая деформация. Примечательно, что и при такой схеме эксперимента последующий нагрев возвращает (кривая 3, рис. 4) практически всю деформацию, накопленную при насыщении металла водородом под и без нагрузки.

Эти эксперименты рассматриваются как достаточно серьезные доказательства согласования направления роста гидридных кристаллов со схемой нагружения при насыщении водородом металлов подгруппы Va.

Необходимо подчеркнуть во многом принципиальное отличие между ДОП при насыщении металлов водородом и ДОП, наблюдаемым в работах [76–79]. Если в [76–79] условием реализации ДОП являются когерентный рост кристаллографически упорядоченных по отношению к матрице кристаллов новой фазы и запрещение каких-либо диффузионных процессов, то в рассматриваемом случае активная диффузия водорода является одним из необходимых условий для наблюдения ДОП. Если в первом случае ДОП реализуется при изменении температуры сплава постоянного состава, то здесь ДОП наблюдается при изменении состава сплава

при постоянной температуре, т.е. наблюдается концентрационный эффект деформации ориентированного преобразования.

Поскольку начало деформации в режиме ППВ связано, как показано в этих работах, с возникновением новых фаз, то в тех металлах подгруппы Va, которые имеют более широкую область существования гомогенных твердых α -растворов, например в системе Ta–H [14, 81–85], следует ожидать и заметного увеличения времени t^* , что в действительности и наблюдается.

По-видимому, одна из причин отсутствия четко выраженного ДОП в сплавах Nb–H может быть связана с тем, что, несмотря на наличие вполне определенных кристаллографических соотношений между кристаллами β -фазы и матричной фазой и образование β -фазы по мартенситному механизму, тетрагональность β -фазы все-таки относительно мала (0,001). С другой стороны, нельзя и пренебречь дезориентирующим влиянием большого объемного эффекта гидридного (β) преобразования в этой системе.

Чаще всего при изучении ЭПП традиционно рассматривается только одна схема нагружения — поведение материала при постоянной внешней нагрузке, хотя ЭПП должен иметь место и при других вариантах нагружения, в частности, при релаксации напряжений или при обратном механическом последствии, т.е. всегда, когда фазовый переход происходит в поле напряжений, вне зависимости от того, внутренние они или внешние.

Как известно, под релаксацией напряжений (РН) принято понимать [86] самопроизвольное уменьшение во времени величины напряжений, необходимых для поддержания постоянной макроскопической деформации. Обычно релаксация напряжений в металлах обусловлена [86] переходом упругой деформации в пластическую.

При нагружении образцов ванадия, тантала или ниобия крутящим моментом, создающим напряжения на поверхности $\tau_0 < \tau_s$, релаксация напряжений крайне мала и завершается, учитывая мягкую схему нагружения, в течение весьма короткого времени (обычно при 300 К в течение нескольких минут и даже быстрее).

Насыщение металла водородом при его нагружении по схеме РН приводит к многократному ускорению этого процесса (см. рис. 2). Наблюдаемая в таких экспериментах РН имеет одну принципиально важную особенность: уменьшение во времени приложенных напряжений происходит не самопроизвольно, а в процессе проникновения в металл водорода, т.е. в действительности имеет место *квазирелаксация*. Поэтому в дальнейшем, говоря об уменьшении напряженного состояния образца при насыщении водородом, целесообразно пользоваться термином "релаксация напряжений, инициированная введением водорода" или РНВ.

В металлах подгруппы Va РНВ после начала насыщения водородом начинается, как и при ППВ, только через некоторый промежуток времени (t^*), тем меньший, чем больше начальная нагрузка τ_0 (см. рис. 2) и выше плотность катодного тока i_c . При прочих равных условиях продолжительность такого периода инертности зависит от природы насыщаемого водородом металла, коэффициентов диффузии в нем водорода и концентрационного поля существования однородного твердого раствора. Структурными и другими методами показано, что началу активизации релаксационных процес-

сов и в этом случае также отвечает возникновение некоторого количества гидридной фазы в приповерхностных объемах образца. Таким образом, переход упругой деформации в пластическую (что и ведет к уменьшению τ) реализуется в процессе протекания гидридного превращения при насыщении металла водородом, т.е. в первую очередь за счет ЭПП.

В большинстве случаев прямолинейное приближение позволяет использовать для описания поведения этих металлов при различных условиях насыщения водородом уравнение типа

$$\Delta\tau(t) = \alpha^* \ln(\lambda t + 1), \quad (1)$$

где

$$\alpha^* = \frac{kT}{V^*}.$$

Здесь $\Delta\tau = \tau_0 - \tau$, V^* — кажущийся активационный объем, k — постоянная Больцмана, λ — константа. С использованием формулы (1) была произведена оценка некоторых активационных параметров процесса.

Общая тенденция такова: уменьшению τ_0 соответствует увеличение V^* . Вычисления показали, что при $\tau_0 < \tau_s$ кажущийся активационный объем для ванадия $V^* = (60-250) \times 10^{-24}$ см³, для тантала $V^* = (50-340) \times 10^{-24}$ см³, для ниобия $V^* = (70-230) \times 10^{-24}$ см³. Эти значения активационного объема много меньше V^* , типичного для чисто дислокационных (см. [87–91]) механизмов РН ($V^* \sim 10^{-18} - 10^{-20}$ см³), но больше или приближаются с увеличением τ к величине локального объема V_0 , в котором совершается элементарный акт диффузии водорода ($V_0 \sim (30-40) \times 10^{-24}$ см³). При $\tau_0 \rightarrow \tau_s$, $V^* \rightarrow V_0$. Таким образом, скорость и величина РНВ определяются исходным начальным значением τ_0 , структурой металлов, типом и кристаллографическими особенностями гидридных выделений, условиями насыщения водородом и диффузионными характеристиками водорода в материале.

Функциональную связь между продолжительностью инкубационного периода, плотностью катодного тока и уровнем приложенных напряжений можно представить в следующем виде:

$$\ln t^* = \text{const} (i_c^*)^{-0,5} \tau_0^{-1} \left(\sqrt{\frac{i_c^*}{i_c}} - 1 \right), \quad (2)$$

где i_c^* — еще одна константа, по физическому смыслу отвечающая такой плотности катодного тока, при которой РНВ начинается практически сразу же с момента начала насыщения металла водородом.

Такая зависимость $t^*(i_c)$ указывает на важную роль как диффузионных, так и силовых процессов в явлении РНВ. Предположим, например, что $i_c = 0$ (водород в материал не вводится). Тогда при $\tau_0 < \tau_s$ и $\tau_0 = \text{const}$, $t^* \rightarrow \infty$, РНВ не проявляется. Если $i_c \rightarrow i_c^*$, то $t^* \rightarrow 0$, т.е. при плотности тока, равной i_c^* , инкубационный период крайне мал. Если $i_c = \text{const}$, $\tau_0 = 0$, то $t^* \rightarrow \infty$.

Следовательно, из (2) видно, что для наблюдения РНВ необходимы два условия: интенсивный поток водорода в кристаллической решетке металла ($i_c > 0$) и наличие поля напряжений ($\tau > 0$). Выполнение этих двух условий одновременно приводит к синергическому эффекту. Отсюда становится понятным, почему РНВ

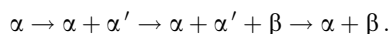
наблюдается только в тех металлах, в которых коэффициент диффузии водорода при 300 К достаточно высокий.

Если после проведения РНВ осуществить нагрев образца, то фиксируется заметная (порядка 10^{-3}) деформация, направление которой противоположно направлению деформации, протекающей в сплаве при РНВ. Такая деформация тем больше, чем больше τ_0 , i_c и продолжительность насыщения металла водородом. Существенно, что прекращение такой деформации при нагреве завершается при полном растворении гидридных фаз и образовании однородной α -фазы. Эти результаты согласуются с данными по исследованию ППВ и показывают, что одним из ведущих механизмов инициированной введением водорода РНВ следует и при данной схеме нагружения считать ориентированный, согласованный со схемой нагружения рост гидридных образований.

Под обратным механическим последствием (ОМП) понимается самопроизвольная деформация пластически деформированного металла после удаления деформирующего усилия. В общем случае движущей силой этого процесса является релаксация созданных пластической деформацией внутренних напряжений. Обычно максимальное значение такой деформации в рассматриваемых металлах не превышает 10^{-5} .

Однако при наводороживании ванадия точно так же, как тантала и ниобия, активируемые насыщением водорода деформации γ достигают значений порядка $10^{-3} - 10^{-2}$. Типичные зависимости инициируемой введением водорода деформации $\gamma(t)$ обратного механического последствия показаны на рис. 3. Характерной особенностью поведения металлов подгруппы Va в таких условиях нагружения является наличие инкубационного периода (t^*). Причем с увеличением степени предварительной деформации кручением γ_k и i_c этот период сокращается и для постоянных значений γ_k приблизительно пропорционален $i_c^{-0.5}$. Деформации ОПВ прекращаются при отключении тока поляризации (прекращении насыщения водородом).

Как и при ППВ и РНВ, начало активной деформации ОМП и ее развитие приблизительно совпадают с возникновением и ростом гидридных образований. Отмеченные перегибы на кривых $\gamma(t)$, согласно данным дифракционных рентгеновских исследований, связаны с возникновением в твердом растворе новых гидридных фаз со своей кристаллогеометрией, объемным эффектом превращения и т.п. Вероятнее всего, трансформация структуры сплавов при насыщении водородом идет по схеме



Здесь под α' понимается обогащенная водородом область твердого раствора, возникающая при его расщеплении на обедненные и богатые водородом микрообъемы (спинодальный распад). В полном объеме эта цепочка фазовых переходов наблюдается лишь при насыщении водородом ниобия, в меньшей степени — при насыщении водородом ванадия. Тантал занимает в этом плане промежуточное положение.

Таким образом, и при этой схеме напряженного состояния введение водорода активизирует деформацию ОМП только тогда, когда концентрация водорода

в приповерхностных объемах приближается к концентрационной границе существования α -фазы.

Во всех без исключения случаях при нагреве наводороженных в режиме ОМП сплавов фиксируется деформация, обратная по знаку деформации металла при его насыщении водородом в поле напряжений. Чем больше степень тетрагональности гидридных фаз и меньше объемный эффект гидридного превращения, тем больше, при прочих равных условиях, возврат деформации при нагреве наводороженных в поле внутренних напряжений металлов подгруппы Va.

Следовательно, в металлах подгруппы Va (ванадии, тантале и ниобии) наблюдаемые при совместном действии поля внешних (или внутренних) напряжений и диффузионного потока водорода деформации связаны с развитием фазового гидридного превращения. Специфика рассматриваемой ситуации заключается в том, что мы имеем дело с диффузионно-кооперативным типом фазового превращения, протекающего в сугубо неравновесных условиях насыщения металлов водородом.

Если в традиционной постановке экспериментов для наблюдения ЭПП переход из одного фазового состояния в другое в сплаве постоянного состава реализуется за счет изменения температуры, то в данном случае уникально высокая диффузионная подвижность водорода при 300 К позволяет наблюдать ЭПП в изотермических условиях. Фазовые переходы активизируются (см. схему на рис. 5) увеличением концентрации водорода в металле и обусловлены возникновением и ростом гидридных образований. Условиями, необходимыми и достаточными для наблюдения ЭПП при насыщении водородом, являются: наличие неоднородного поля напряжений; высокая (коэффициент диффузии при 300 К не менее $10^{-11} \text{ м}^2 \text{ с}^{-1}$) диффузионная подвижность атомов водорода; существование на диаграмме состояния металл–водород гидридных фаз, возникающих по механизму упорядочения водорода в кристаллической решетке матрицы с образованием собственной водородной подрешетки.

Выяснение условий, необходимых и достаточных для наблюдения синергических эффектов микропластичности в системах металл подгруппы Va–водород, составили основу для поиска и других систем, в которых можно было бы ожидать подобных эффектов. В этом

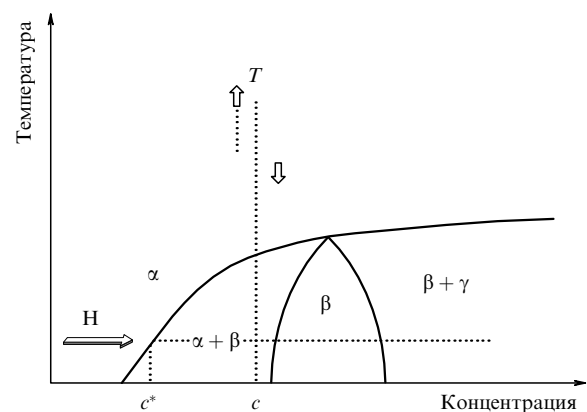


Рис. 5. Пути реализации эффекта пластичности превращения и эффекта памяти формы при изменении температуры в сплаве постоянного состава и при изменении концентрации водорода при постоянной температуре (схема).

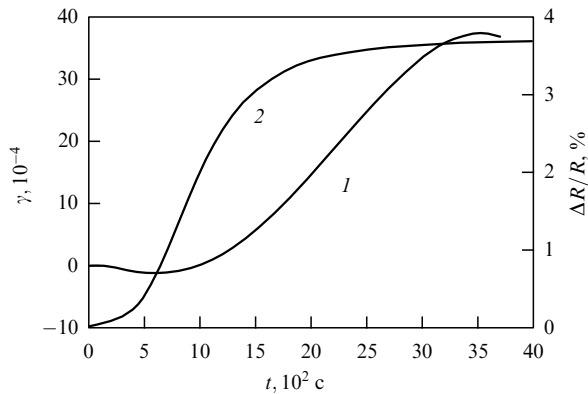


Рис. 6. Влияние продолжительности насыщения водородом циркония на деформацию ползучести при $\tau = 290$ МПа (1), изменение электросопротивления (2). ($i_c = 350$ А м⁻².)

отношении полной загадкой являлся цирконий. С одной стороны, показано (см. [92]), что нагрев сплавов системы Zr–H, содержащих гидридные соединения (Zr₂H и, возможно, ZrH), после пластической деформации или их выдержка при достаточно высоких температурах в присутствии поля напряжения приводят к переориентации гидридных кристаллов в соответствии со схемой напряженного состояния. И в этом можно усмотреть определенную аналогию с поведением металлов подгруппы Va. С другой стороны, согласно данным [93] коэффициент диффузии водорода в цирконии при 300 К пренебрежимо мал и, следовательно, нарушается одно из условий проявления синергических эффектов микропластичности при совместном действии диффузионного потока водорода и поля напряжений, сформулированных на основе экспериментов на ванадии, ниобии, тантале.

Однако в экспериментах [94, 95] было показано, что при нагружении образцов циркония ниже макроскопического предела текучести ($\tau = 0,8\tau_s$ или 290 МПа) и последующем насыщении водородом наблюдается существенная по величине и немонотонная по развитию деформация (рис. 6). Началу активизации деформационного процесса соответствует выделение из α -твердого раствора водорода в цирконии гидридной фазы, о чем свидетельствует замедление приращения электросопротивления и изменение знака производных dR/dt и dG/dt на кривых $R(t)$ и $G(t)$.

Примечательно, что установленные при насыщении водородом циркония в режиме ползучести закономерности достаточно хорошо коррелируют с полученными ранее в аналогичных условиях данными по ниобию [63]: насыщение водородом циркония в поле напряжений инициирует заметную по скорости и величине деформацию прямого механического последствия лишь при приближении к границе двухфазности и развитию гидридного превращения — гидридного фазового перехода. Это также позволяет считать обнаруженное ускорение деформации проявлением концентрационного, обусловленного только изотермическим изменением концентрации водорода, эффекта пластичности превращения [26, 68]. Происходящая в этом случае деформация есть, по-видимому, некая интегральная величина микроскопических сдвигов, дисторсий, при росте в поле напряжений по бейнитному механизму [68, 89] гидридных кристаллов.

Точно так же, как и в металлах подгруппы Va, наблюдается обратная по знаку деформация при нагреве наводороженного таким образом циркония. В данном случае мы имеем своеобразное проявление ЭПФ (см. [26, 62, 68]). При охлаждении, естественно, регистрируются существенно меньшие по величине деформации, но и они остаются много больше разрешающей способности метода. Наличие небольшой деформации при охлаждении свидетельствует о выделении части гидридной фазы в местах своего первоначального существования с сохранением имеющейся после насыщения водородом (до нагрева) ориентации гидридных выделений.

Совершенно аналогично экспериментам на V, Nb и Ta при насыщении водородом пластически деформированного циркония (режим ОПВ) обнаружено ускорение деформации ОМП и существование многократно обратимого ЭПФ. Следовательно, как и в металлах подгруппы Va, насыщение водородом циркония в поле внешних или внутренних напряжений сопровождается развитием деформационных процессов, отсутствующих при нагружении без насыщения водородом или нагружении предварительно наводороженных образцов.

Большой объемный эффект гидридного превращения в системе Zr–H, по некоторым оценкам, $\sim 14\%$ [85], делает весьма вероятным при росте кристаллов гидридной β -фазы появление дислокаций несоответствия при нарушении когерентности связи с матрицей. Наличие дислокационных сгущений в местах существования гидридных частичек после их растворения при нагреве облегчает при последующем охлаждении (распад α -фазы) выделение гидридных образований, близких по ориентации и размерам к существовавшим в этих локальных участках матрицы до нагрева. В пластически деформированных образцах дополнительным фактором "замораживания" первоначальных ориентационных состояний, вероятно, являются внутренние поля напряжений, сохраняющиеся при нагреве циркония ниже температуры полигонизации и рекристаллизации, т.е. точно так же, как это имеет место в классических сплавах с эффектом памяти формы, например в нитинолах [77, 78].

Результаты исследования деформационного отклика в цирконии свидетельствуют о неправомерности экстраполяции данных высокотемпературных измерений коэффициента диффузии водорода в область более низких температур. Одна из причин этого может быть связана с изменением механизма диффузии водорода в кристаллической решетке циркония: переход от надбарьерного механизма при высоких температурах к термически активированному туннелированию [25] при более низких. Это еще один пример, иллюстрирующий высокую чувствительность деформационного отклика к структурно-фазовым превращениям в системах металл–водород.

Высокая чувствительность эффектов механического последствия к фазовым, в первую очередь гидридным, превращениям уже отмечалась ранее в работе [96].

При анализе экспериментального материала по ЭПФ в металлах подгруппы Va и цирконии установлено, что деформации, как правило, начинаются несколько раньше, чем достигается концентрационная граница существования α -фазы. Рентгеновские исследования, и особенно данные по измерению модуля сдвига, указывают на существование некоторого предпереходного состояния, предшествующего выделению стабильной гидридной

фазы типа M_2N . Вне зависимости от вида стабильной диаграммы состояния металл–водород это предпереходное состояние отождествляется с возникновением обедненной (α) и обогащенной водородом (α') фаз при расслоении однородного твердого раствора α , т.е. с переходом $\alpha \rightarrow \alpha + \alpha'$ (спинодальный распад).

В принципе, на всех стабильных диаграммах металл–водород (V, Ta, Nb, Zr) в том или ином интервале температур и концентраций существуют области такого типа превращений [14]. В условиях же электролитического насыщения водородом всегда высока вероятность такого хода событий и при 300 К. В дальнейшем, на α' -фазе, как на подложке, выделяется гидридная β -фаза [13, 14].

В работе [26] в системе Nb–H при прохождении под нагрузкой интервала спинодального распада ($\alpha \rightarrow \alpha + \alpha'$) фиксируются деформации не только при охлаждении ниже критической точки, но и при обратном нагреве, даже под нагрузкой, наблюдается возврат накопленной при охлаждении в ($\alpha + \alpha'$)-области деформации. Теория спинодального распада предполагает возникновение волн концентраций как чередующихся в рамках одного структурного состояния областей с высокой и относительно низкой концентрациями одного из компонентов, в частности водорода. Необычность обнаруженных эффектов, отсутствие в литературе по спинодальному распаду сплавов каких-либо упоминаний о них обусловили более тщательный анализ этого феномена, в первую очередь исследование принципиальной возможности наблюдения таких деформаций (см. [97]). В рассмотренной модели элементарной структурной единицы, ориентирующейся в поле напряжений, считается обогащенная водородом область — водородный кластер с определенной асимметрией формы. Поле напряжений создается деформацией кручением, что приводит к двухосности среды. В итоге при ряде упрощающих предположений окончательное выражение для тензора деформации U_{ik} имеет вид:

$$U_{ik} = \frac{1}{2\mu} \sigma_{ik} + n\gamma\eta_{ik}, \quad (3)$$

где σ_{ik} — тензор напряжения кручения, μ — модуль сдвига, n — число кластеров в единице объема, η_{ik} — двусный тензор деформации, γ — параметр, характеризующий отклик системы кластеров на приложенное поле (феноменологический параметр, который определяется экспериментально). Результаты численного расчета показывают, что при приложении некоторого безразмерного напряжения кручения в системе при прохождении критической температуры наблюдается деформационный отклик, обратимый при нагреве. Выше температуры начала спинодального распада деформационный отклик отсутствует.

3. Эффекты пластичности превращения при насыщении водородом палладия

Характер установленных ранее закономерностей был бы недостаточно объективным без рассмотрения системы Pd–H, во многом удовлетворяющей требованиям, необходимым для наблюдения синергических эффектов, а именно: водород в палладии имеет достаточно высокий коэффициент диффузии при 300 К, гидридная фаза

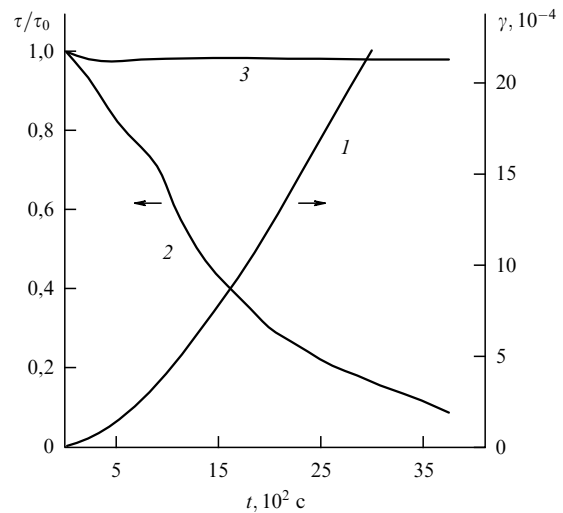


Рис. 7. Деформация ползучести при $\tau = 39$ МПа (1) и релаксация напряжений. $\tau_0 = 72$ МПа, (2) при насыщении палладия водородом ($i_c = 500$ А м⁻²). 3 — релаксация напряжений без насыщения водородом.

возникает в результате упорядочения атомов водорода в кристаллической решетке матрицы; как и в ниобии, формирование гидридной фазы идет по спинодальному механизму распада с образованием обедненных и обогащенных водородом участков матрицы. Однако в этом случае нельзя уверенно говорить о кристаллически упорядоченном характере выделений гидридной фазы, как это имеет место в металлах подгруппы Va и цирконии, хотя ряд последних экспериментов [98] и дает основание для таких предположений (см. также [29]).

Деформация ползучести палладия в отсутствие насыщения водородом ($T = 300$ К; $\tau < \tau_s$) не превышает 2×10^{-6} за время наблюдения ~ 60 мин. Введение водорода [26, 99–101] вызывает многократное ускорение ползучести, а величина деформации ППВ за указанное время достигает 2×10^{-3} (рис. 7). Данное явление принципиально отличается от так называемой водородоупругости [102–105].

В отсутствие насыщения водородом РН в палладии также пренебрежимо мала и практически завершается после нескольких минут изотермической выдержки. При этом степень РН, τ^*/τ_0 , составляла 0,98 (здесь τ_0 и τ^* — напряжения в начале и после завершения выдержки). Ситуация существенно меняется в том случае, когда в упруго деформированный образец палладия вводится водород. Как видно на рис. 7, скорость РНВ при этом увеличивается на несколько порядков и после 60–70 мин насыщения водородом ($i_c = 500$ А м⁻²) достигается практически полная РН. Максимальная скорость процесса, как и в металлах подгруппы Va, наблюдается лишь через некоторое время после начала насыщения образца водородом.

Показано, что i_c мало влияет на степень РН, но определяет время ее завершения (t_k). Для i_c , не превышающих 500–700 А м⁻², хорошо выполняется соотношение $t_k \sim i_c^{0.5}$. Последнее позволяет считать фактором, управляющим кинетикой РНВ в палладии, интенсивность подачи водорода в образец. При $i_c \geq 1000$ А м⁻² скорость РНВ уже мало зависит от i_c . Для основного массива экспериментальных данных также хорошо

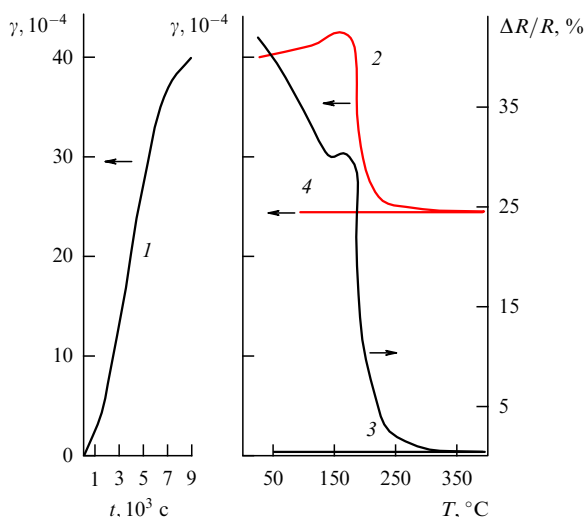


Рис. 8. Влияние продолжительности насыщения водородом (1) при 300 К ($i_c = 1000 \text{ А м}^{-2}$, $\gamma_k = 1,2$) и последующего нагрева (2) на деформацию палладия и изменение его электросопротивления (3), 4 — деформация палладия при охлаждении.

выполняется соотношение (1): для РНВ оценочный расчет приводит к значениям $V^* = (80-400) \times 10^{-24} \text{ см}^3$.

При анализе этих результатов важно отметить малую величину V^* , которая во всех случаях остается много меньше значений V^* , типичных для процессов РН, контролируемых перемещением дислокаций [56–61]. Для наводороживаемых образцов при $\tau_0 \rightarrow \tau_s$ V^* по порядку величины стремится к величине элементарного объема V_0 , в котором совершается скачок атома водорода при его диффузии в кристаллической решетке. Последнее также рассматривается как косвенное свидетельство того, что фактором, управляющим кинетикой РНВ, является интенсивность диффузионного потока водорода в кристаллической решетке палладия. Как следствие, обусловлено этим процессом и время накопления в локальных микрообъемах металла концентраций водорода, достаточных для возникновения β -фазы.

Рентгеновские данные показывают, что начало активной микродеформации при насыщении водородом палладия в режимах ППВ, РНВ и ОПВ также совпадает с появлением в приповерхностном слое первых образований β -фазы. Это обстоятельство позволяет связать столь большие деформации при насыщении водородом палладия с процессами гидридообразования (ЭПП) и сопутствующими этому процессу явлениями.

В отличие от металлов подгруппы Va и циркония, при нагреве которых не происходит эвакуация водорода из металлов, в палладии водород покидает металл при нагреве до температур, существенно более низких, чем температура рекристаллизации.

Полный цикл "насыщение водородом–нагрев" палладия после ОПВ представлен на рис. 8. В интервале температур 150–250 °С, т.е. существенно ниже температуры рекристаллизации ($T_R \sim 350 \text{ °С}$), образец начинает деформироваться со значительной скоростью в направлении, противоположном его деформации при насыщении водородом. Выше 250 °С скорость деформации $\dot{\gamma}$ существенно снижается.

Такие деформации при нагреве насыщенного водородом палладия на порядок и более превышают те дефор-

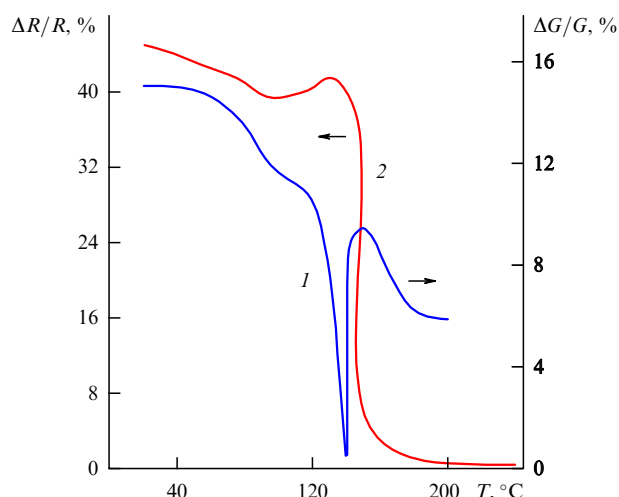


Рис. 9. Влияние нагрева на изменение модуля сдвига (1) и изменение электросопротивления (2) предварительно насыщенного водородом ($i_c = 750 \text{ А м}^{-2}$, $t = 7,2 \times 10^3 \text{ с}$) палладия.

мации, которые обычно имеют место в этом интервале температур при нагреве ненасыщенного водородом пластически деформированного металла. Не являются они, как показали расчеты, и следствием дилатационных эффектов, связанных с эвакуацией водорода из палладия.

Один из таких очевидных механизмов активизации деформационного отклика — деформация ЭПП [74, 78] как при прямом ($\alpha \rightarrow \beta$), так и при обратном ($\beta \rightarrow \alpha$) фазовых превращениях. Повторное термоциклирование в исследуемом температурном интервале не сопровождается дополнительной деформацией палладия.

Из представленной на рис. 8 зависимости $\Delta R/R(T)$ (кривая 3) видно, что во всем исследованном температурном интервале наблюдается уменьшение электросопротивления. На кривой $\Delta R/R(T)$ можно выделить два температурных интервала (25–150 °С и 200–250 °С), где скорость изменения электросопротивления существенно различна. Быстрое уменьшение электросопротивления происходит в том же температурном интервале, где зафиксировано наиболее интенсивное изменение микродеформации при нагреве образца после ОПВ. Исследования показали, что нагрев насыщенного водородом палладия до 130–160 °С приводит к уменьшению параметра решетки гидридной фазы: до нагрева $a_\beta = 0,4039 \text{ нм}$, после нагрева $a_\beta = 0,4026 \text{ нм}$. Такое изменение параметра решетки обусловлено частичным выходом водорода из металла. Нагрев образцов до 200–250 °С приводит к полному исчезновению на рентгенограммах отражений, соответствующих гидридной фазе, и к восстановлению параметра ячейки, характерного для исходного, не насыщенного водородом, палладия: $a_\alpha = 0,389 \text{ нм}$.

Поскольку выход водорода из палладия (в данных условиях эксперимента) является необратимым процессом, то вполне понятно, почему повторное термоциклирование не приводит к заметному изменению электросопротивления или новой деформации последствием.

Характер изменения электросопротивления и модуля сдвига наводороженных образцов палладия при температуре 120–200 °С показывает (рис. 9), что обнаруженное на указанных зависимостях плато соответствует условию завершения перехода $\beta \rightarrow \alpha$. И только при более

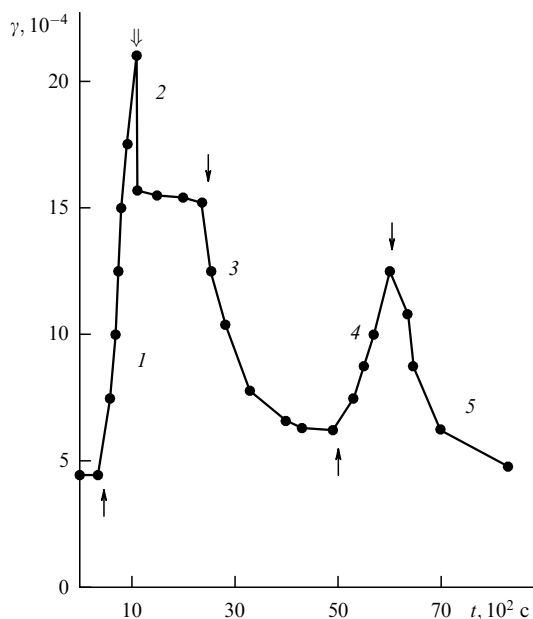


Рис. 10. Концентрационные эффекты пластичности превращения и памяти формы при насыщении водородом (\uparrow) и эвакуации водорода (\downarrow) из палладия. \downarrow — разгрузка образца ($i_c = i_a = 500 \text{ А м}^{-2}$, $\tau = 12 \text{ МПа}$).

высоких температурах, когда в структуре металла присутствует фактически только одна α -фаза, начинается активное выделение водорода из кристаллической решетки металла. Факт, на который ранее не обращалось должного внимания.

С учетом особых электрохимических свойств Pd (палладий не растворяется в сернокислом электролите в анодном режиме) были осуществлены уникальные эксперименты (рис. 10) по экстракции водорода из сплава Pd–H путем проведения процесса в анодном режиме (образец – анод).

Если после нагружения ($\tau < \tau_s$) к образцу приложить положительный потенциал, то какой-либо дополнительной деформации не происходит (см. рис. 10). При смене полярности (образец – катод, режим насыщения водородом) активизируется деформация ППВ. Когда после разгрузки на каком-то этапе наводороживания образец вновь сделать анодом (процесс дегазации), то наблюдается деформация, обратная по знаку той, которая имела место при наводороживании. Из-за малости вклада дилатационных эффектов обнаруженную при дегазации деформацию следует считать деформацией концентрационного ЭПФ. Действительно, при экстракции водорода из сплава уменьшается объемная доля β -фазы и фиксируется довольно существенная деформация. Здесь налицо все внешние признаки деформации ЭПФ: развитие деформации в активной фазе идет за счет реализации концентрационного ЭПП. При обратном фазовом переходе, вызванном уменьшением концентрации в сплаве водорода, происходит возврат деформации, накопленной на предыдущем этапе. Последнее может косвенно свидетельствовать об ориентированном характере выделения β -фазы при наводороживании палладия в поле напряжений. В этом сплаве концентрационный эффект ДОП не обнаружен.

На поведение палладия при НВ в режиме ОПВ оказывают влияние не только температура предвари-

тельного отжига и степень предварительной деформации кручением γ_k , но и легирование (см. [26]). Легирование уменьшает величину деформации обратного последствия, несмотря на то, например, что в сплавах Pd–Cu коэффициент диффузии водорода больше, чем в чистом палладии [106]. Примечательно, что эффекты ОПВ велики в палладии и железе, но в сплаве Pd–Fe [107, 108] они много меньше, чем в образующих данное соединение металлах. Это связано с влиянием легирующих компонентов в палладии на характеристики гидридного приращения.

4. Изотопический эффект в деформационном отклике при насыщении ванадия и палладия водородом и дейтерием

Изотопический эффект водорода в металлах проявляется в строении гидридных и дейтеридных соединений, характере и особенностях диаграмм состояния металл–водород и металл–дейтерий, коэффициентах диффузии и их температурной зависимости, растворимости, сверхпроводимости, электро- и термопереносе, электронной структуре и т.п. [13, 14, 109]. До сих пор, однако, отсутствовали какие-либо сведения об исследованиях изотопических эффектов в деформационном отклике металлов и сплавов. Это в полной мере относится и к синергическим эффектам ускорения микропластической деформации при совместном действии полей напряжения и высокоинтенсивного диффузионного потока водорода или дейтерия.

В ванадии изотопический эффект хорошо выражен в коэффициентах диффузии, растворимости, диаграммах состояния. В палладии изотопические эффекты в диффузионной подвижности атомов водорода и дейтерия выражены слабее. Растворимость дейтерия в палладии несущественно отличается от растворимости водорода, точно так же, как и диаграммы состояния [13, 14].

Приведенные на рис. 11, 12 данные указывают (см. [72, 110]) на существование изотопического эффекта в деформационном отклике ванадия при насыщении дейтерием: время до начала деформации t^* возрастает, а скорость деформации уменьшается по сравнению с насыщением водородом при тех же плотностях катодного тока. С увеличением i_c наблюдается сближение

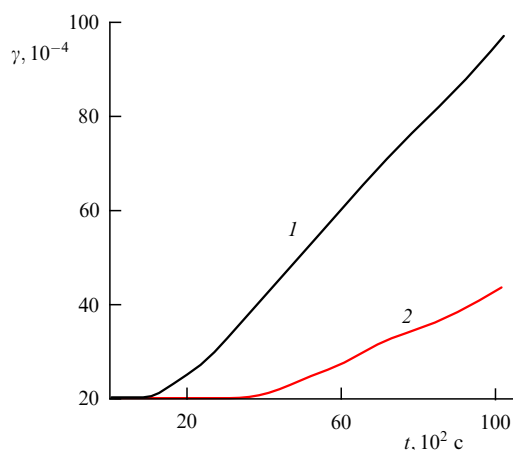


Рис. 11. Влияние насыщения водородом (1) и дейтерием (2) на деформацию ползучести в ванадии ($i_c = 250 \text{ А м}^{-2}$, $\tau = 98,4 \text{ МПа}$).

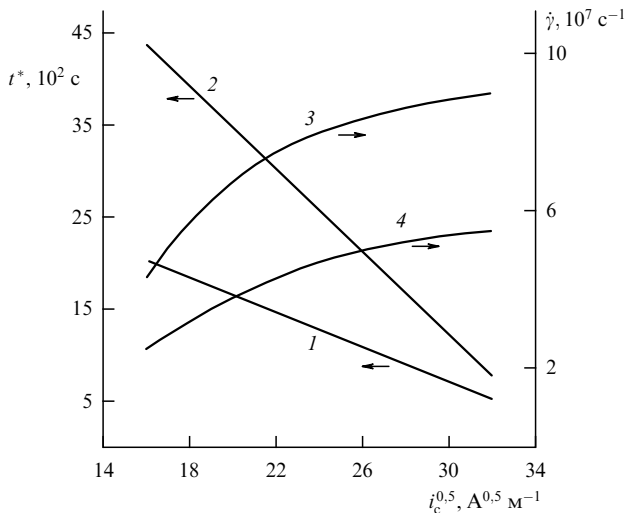


Рис. 12. Влияние плотности катодного тока i_c на время t^* начала деформации (1, 2) и скорость деформации (3, 4) при наводороживании (1, 3) и дейтерировании (2, 4) ванадия.

значений t_D^* с t_H^* , что связано с созданием при больших i_c сверхравновесной концентрации водорода (дейтерия) в приповерхностных слоях образцов. Для 300 К рассчитанные значения коэффициентов диффузии водорода в ванадии и дейтерия в ванадии соответственно составляют: $D_H = 5,21 \times 10^{-9} \text{ м}^2 \text{ с}^{-1}$, $D_D = 2,1 \times 10^{-9} \text{ м}^2 \text{ с}^{-1}$. В этом проявляется явный изотопический эффект, хотя обычно для металлов с ОЦК кристаллической решеткой соотношение $D_H/D_D = (m_H/m_D)^{0,5}$, где m_H и m_D — массы соответствующих изотопов, не соблюдается.

Если считать, что различие в деформационном поведении ванадия при насыщении водородом и насыщении дейтерием обусловлено только отличием в коэффициентах диффузии D_H и D_D , то должно было бы соблюдаться соотношение $(D_H/D_D)^{0,5} \approx (t_H^*/t_D^*)^{-0,5}$, где t_H^* и t_D^* — времена начала активной деформации при насыщении водородом и насыщении дейтерием. Для 300 К $(D_H/D_D)^{0,5} = 1,57$. Отношение $(t_H^*/t_D^*)^{-0,5}$ оказалось равным 1,43 для $i_c = 250 \text{ А м}^{-2}$; 1,38 для $i_c = 500 \text{ А м}^{-2}$; 1,26 для $i_c = 1000 \text{ А м}^{-2}$. Отклонения от расчетного значения составляют соответственно 10, 13 и 24 %, т.е. прослеживается тенденция к уменьшению различий в значениях t_H^* и t_D^* с ростом i_c . Последнее указывает на возрастание отклонения от квазиравновесных условий наводороживания или дейтерирования с увеличением интенсивности введения изотопов водорода в металл.

Растворимость водорода в металлах пропорциональна $i_c^{0,5}$ [51–53, 110]. Поэтому чем больше i_c , тем раньше должна достигаться в микрообъемах металла концентрация водорода, достаточная для возникновения гидрида или гидридоподобного кластера и, как следствие, для активизации микропластической деформации ЭПП. Таким образом, должно соблюдаться соотношение $(i_{c1}/i_{c2})^{-0,5} \approx t_{1H}^*/t_{2H}^*$. Для наводороживания с $i_c = 250 \text{ А м}^{-2}$ и $i_c = 500 \text{ А м}^{-2}$ отношение соответствующих времен должно быть равным 1,41, в действительности оно составляет $1,36 \pm 0,03$, что удивительно близко к рассчитанному. Аналогичная картина имеет место и для дейтерирования. Но в данном случае уже для соотношения $i_c = 250 \text{ А м}^{-2}$ и $i_c = 500 \text{ А м}^{-2}$ отклонение от рассчитанного отношения составляет 15–20 %. По-видимому, более низкий коэффициент диф-

фузии дейтерия замедляет диффузионный отсос атомов дейтерия из приповерхностных микрообъемов, и при меньших плотностях тока (пересыщение дейтерия на поверхности) квазиравновесное состояние системы переходит в неравновесное. Данные на рис. 11 (кривые 1, 2) указывают, в общем-то, на линейную связь между t_H^* , t_D^* и $i_c^{-0,5}$, что подтверждает справедливость установленных в [26] закономерностей для данного диапазона значений плотностей катодного тока i_c .

Экстраполяция рассматриваемых зависимостей до пересечения с осью абсцисс (см. рис. 12) позволяет предположить существование некоторого значения i_c , при котором $t_H^* \approx t_D^*$. Это означает, что для создания критической концентрации изотопов водорода, необходимой для возникновения гидридной или дейтеридной фазы, требуется одинаковое время. Иными словами, изотопический эффект водорода в таком его проявлении убывает с увеличением интенсивности ввода изотопов водорода в металл с переходом от квазиравновесных к сугубо неравновесным условиям насыщения металла изотопами водорода.

Качественное подобие зависимостей $\gamma_H(t_H)$ и $\gamma_D(t_D)$ и близость по строению изоморфных друг другу гидридов и дейтеридов V_2H и V_2D позволяют считать, что и при насыщении дейтерием ведущим микромеханизмом деформации ползучести при введении изотопов водорода являются дисторсии при ориентированном, согласованном с полем напряжений росте дейтеридных кристаллов. Ориентированный, согласованный со схемой напряженного состояния рост содержащих водород или дейтерий фаз доказывался установленным в этих исследованиях возвратом заметной части накопленной при насыщении водородом или дейтерием деформации при нагреве предварительно разгруженных образцов — ЭПФ.

Рассчитанные величины активационных объемов ползучести V_H^* и V_D^* при $\tau \rightarrow \tau_s$ оказались равными соответственно $(47 \pm 1) \times 10^{-24} \text{ см}^3$ и $(40 \pm 5) \times 10^{-24} \text{ см}^3$. С учетом фактических погрешностей при определении деформационных характеристик в однотипных экспериментах можно считать их практически одинаковыми. Полученные значения V^* намного меньше значений, присущих чисто дислокационным механизмам ползучести [87–92, 111–117].

Столь малые активационные объемы, близкие к объему элементарной кристаллической решетки ванадия, показывают, что в рассматриваемом случае процессом, контролирующим скорость ползучести, является скорость диффузионного поступления изотопов водорода в области возникновения и роста гидридных или дейтеридных кристаллов.

Аналогичная ситуация наблюдается в палладии при одновременном действии диффузионных потоков изотопов водорода и поля напряжений (рис. 13). При насыщении дейтерием явно прослеживается тенденция к более слабой активизации деформации, чем при насыщении водородом с такой же плотностью катодного тока. Отношение $(t_D^*/t_H^*)^{0,5} = 1,47 \pm 0,05$, что практически совпадает с корнем квадратным из отношения изотопических масс $(m_D/m_H)^{0,5} = 1,41$. Активационные объемы ползучести на начальном этапе при насыщении водородом и при насыщении дейтерием соответственно равны $91 \times 10^{-24} \text{ см}^3$ и $155 \times 10^{-24} \text{ см}^3$ ($1,5\text{--}2 b^3$), а на наиболее активном участке они практически одинаковы — $37 \times 10^{-24} \text{ см}^3$ и $40 \times 10^{-24} \text{ см}^3$ соответственно.

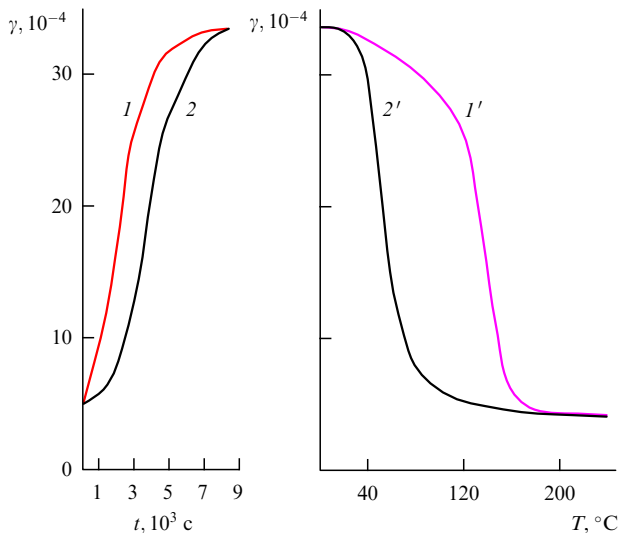


Рис. 13. Влияние продолжительности НВ (1) и дейтерирования (2) на деформацию ползучести ($i_c = 1000 \text{ А м}^{-2}$, $\tau = 24, 5 \text{ МПа}$) палладия и деформацию при нагреве ($\tau = 0$) наводороженных (1') и дейтерированных (2') образцов палладия.

Точно так же, как и для ванадия, зафиксирован изотопический деформационный эффект при нагреве наводороженного или дейтерированного палладия (см. рис. 13). Он обусловлен обратным гидридным или дейтеридным превращением. Более низкие температуры начала и завершения перехода в α -фазу дейтерированных образцов связаны с так называемым обратным изотопическим эффектом [13, 14, 108]: в дейтеридах при равной концентрации и температуре равновесное давление дейтерия в дейтеридах больше, чем равновесное давление водорода в гидридах.

Таким образом, определяющими факторами в деформационных изотопических эффектах являются различие в диффузионной подвижности изотопов водорода при 300 К, специфика строения образующихся новых фаз и особенности диаграмм состояния металл–водород и металл–дейтерий.

5. Деформационные эффекты при насыщении водородом железа

Коэффициент диффузии водорода в железе при 300 К равен $(5-8) \times 10^{-11} \text{ м}^2 \text{ с}^{-1}$ [13, 14]. Однако при нормальных условиях в железе не установлено существования гидридных фаз или гидридоподобных образований, хотя многочисленные попытки такого рода неоднократно предпринимались. Тем не менее именно на железе при его деформации растяжением выше предела текучести впервые было обнаружено [36–50, 54] действие электролитического насыщения водородом на снижение напряжения течения при "жесткой" схеме деформации за пределом текучести. Для таких исследований обычно характерно использование железа особой чистоты и проведение экспериментов при температурах много ниже комнатной (150–200 К). В экспериментах вблизи 300 К эффекты снижения напряжения течения были незначительны (монокристаллы) или вообще отсутствовали (поликристаллы).

Исследования синергических деформационных эффектов в железе различной степени чистоты и сплавах

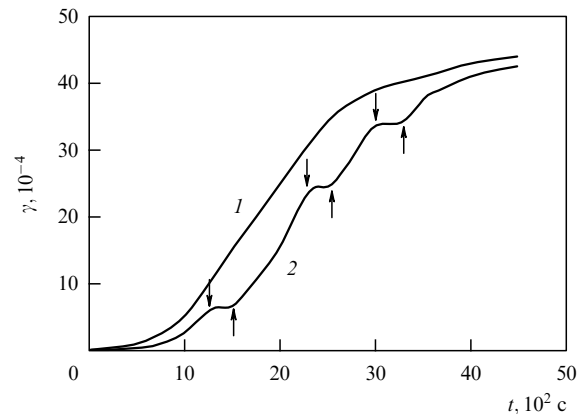


Рис. 14. Ползучесть в армо-железе ($i_c = 1000 \text{ А м}^{-2}$, $\tau = 180 \text{ МПа}$): 1 — при непрерывном насыщении водородом, 2 — попеременное включение (↑) и выключение (↓) катодного тока.

на его основе были проведены с использованием мягкой схемы нагружения (кручение). В этом случае насыщение железа водородом в режим ППВ при нагружении ниже макроскопического предела текучести приводит (рис. 14) к многократному увеличению деформационного отклика (см. [54–59, 118]). Началу активного процесса предшествует некоторый инкубационный период t^* , который уменьшается с увеличением приложенной нагрузки или при увеличении интенсивности введения водорода в материал. Установлены три наиболее типичные зависимости $\gamma(t)$, соответствующие трем вариантам нагружения:

а) в области малых напряжений ($\tau < \tau_s$) после достижения максимальной скорости процесса она постепенно уменьшается;

б) в области больших пластических деформаций ($\tau \gg \tau_s$) наблюдается непрерывное, лавинообразное нарастание деформации прямого последствия. Процесс идет крайне неравномерно, характеризуется скачкообразным изменением деформации во времени и заканчивается разрушением образца;

в) при промежуточном уровне напряжений ($\tau \approx \tau_s$) период постепенного замедления скорости ползучести на определенном этапе насыщения водородом сменяется его ускорением и завершается разрушением металла.

Графическое представление результатов исследования (вариант "а") в координатах $\gamma, \ln t$ указывает на возможность представления основного массива экспериментальных данных в виде аппроксимирующей функции типа (1). В области упругих деформаций с ростом τ объем V^* уменьшается и стремится к некоторому постоянному значению. Действительно, несмотря на приближенность оценки V^* для малых величин τ , $V^* = (200-500) \times 10^{-24} \text{ см}^3$ и $V^* = (30-50) \times 10^{-24} \text{ см}^3$ для пластически деформированного кручением железа. При этом обращает на себя внимание близость значений V^* , полученных из анализа данных по ППВ в железе, к величинам V^* , рассчитанным для иницированного насыщением водородом деформационного отклика в металлах подгруппы Va, цирконии и палладии. Малые значения V^* , близкие к величине объема, в котором совершается элементарный акт диффузии водорода, указывают на то, что скорость ППВ и в этом случае определяется темпом накопления

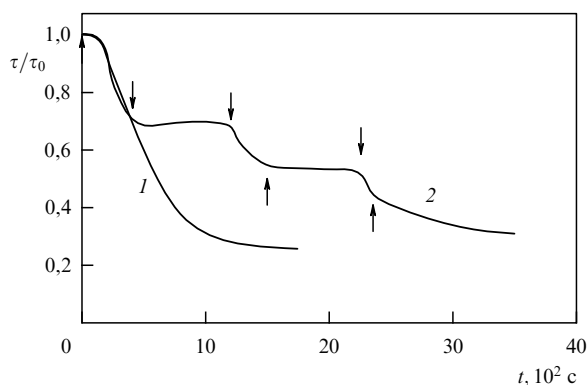


Рис. 15. Релаксация напряжений в армо-железе ($i_c = 1000 \text{ А м}^{-2}$): 1 — при непрерывном насыщении водородом, 2 — попеременное включение (↑) и выключение (↓) катодного тока.

водорода в кристаллической решетке металла. При относительно малых τ объем V^* увеличивается, но всегда остается много меньшим, чем V^* для чисто дислокационных процессов [112–119].

Особенность кинетики РНВ в железе, отличающая ее от "классической" РН, — немонотонное изменение скорости процесса во времени (рис. 15), что имеет место и в типичных гидридообразующих металлах. Прекращение процесса насыщения металла водородом приостанавливает РН.

Представление результатов измерений в координатах $\Delta\tau, \ln t$ ($\Delta\tau = \tau_0 - \tau$, где τ_0 — напряжение в момент времени $t = 0$, а τ — напряжение в текущий момент времени $t > 0$) позволяет аппроксимировать основной массив экспериментальных данных набором прямых, соответствующих ($\tau_0 = \text{const}$) наводороживанию с различными плотностями катодного тока (i_c). Поэтому можно записать, как ранее было установлено для других гидридообразующих металлов, что

$$\Delta\tau = \alpha^* \ln(1 + \lambda t).$$

Уменьшение V^* с увеличением τ_0 хорошо согласуется с общепринятыми представлениями о взаимосвязи этих величин и позволяет рассматривать данное обстоятельство как еще одно свидетельство правильности выбора типа функциональной зависимости $\Delta\tau(t)$ для описания РНВ (см. также [120]).

Тот факт, что одни и те же уравнения РН экспоненциального типа одинаково успешно описывают РН, контролируемые чисто дислокационными механизмами, РНВ в железе, в котором отсутствует устойчивая гидридная фаза, и РНВ в типичных гидридообразующих металлах (тантале, ниобии, ванадии) позволяет считать данный тип уравнений РН феноменологическим, не связанным с конкретными механизмами снижения напряженного состояния материала. По-видимому, универсальность *такого* вида уравнений отражает некоторые общие закономерности ряда природных явлений, часто описываемых именно экспоненциальными зависимостями.

Вычисления показали, что для $\tau_0 < \tau_s$ $V^* = (250–500) \times 10^{-24} \text{ см}^3$. Эти значения много меньше V^* , типичного для чисто дислокационной РН [112–118]. В то же время V^* заметно больше величины локального объема V_H , в котором совершается элементарный акт

диффузии. Действительно, для водорода, который при 20°C диффундирует в железе по октаэдрическим (или тетраэдрическим) порам кристаллической решетки, V_0 не должно превышать $(30–40) \times 10^{-24} \text{ см}^3$. Эта величина оказалась близкой к V^* для процессов РНВ в пластически деформированном кручением железе. По мере того как $\tau_0 \rightarrow \tau_s$ $V^* \rightarrow V_0$, и при $\tau_0 > \tau_s$ V^* уже мало зависит от степени пластической деформации металла. Следовательно, скорость и величина РНВ определяются, с одной стороны, особенностями структуры металла, а с другой — условиями насыщения водородом и диффузионными характеристиками водорода в материале. Экстраполяция прямых, характеризующих РНВ в координатах $\Delta\tau, \ln t$, на ось времени позволяет получить отрезки, величина которых зависит как от i_c , так и от τ_0 . С физической точки зрения этот факт можно интерпретировать как наличие в процессах РНВ некоторого подготовительного периода t^* , предшествующего активной стадии развития РНВ. Причем, чем меньше интенсивность насыщения металла водородом (меньше i_c), тем больше продолжительность такого периода. Существование подготовительного периода t^* отражается в тех кинетических особенностях РНВ, которые отличают ее от классической РН.

Если предположить, что t^* определяет время, необходимое для создания в некотором локальном объеме металла определенной концентрации водорода, то в общем случае можно ожидать обратно пропорциональной зависимости t^* от $i_c^{0.5}$, что и наблюдается в действительности. При этом все кривые сходятся в одном полюсе i_c^* . Следовательно, функциональную связь между продолжительностью подготовительного периода, плотностью катодного тока и уровнем приложенных напряжений можно представить уже рассмотренным выше уравнением (2):

$$\ln t^* = \text{const} (i_c^*)^{-0.5} \tau_0^{-1} \left(\sqrt{\frac{i_c^*}{i_c}} - 1 \right).$$

Таким образом, деформационный отклик в железе описывается теми же эмпирическими соотношениями, что и РНВ при насыщении водородом типичных гидридообразующих металлов — ванадия, тантала, ниобия и палладия.

Насыщение водородом пластически деформированного кручением железа сопровождается увеличением (на один-два порядка) скорости и величины γ , деформации обратного механического последствия [54]. Прекращение насыщения водородом приводит к резкому замедлению деформационного отклика. Повторное включение тока поляризации во всех случаях вызывает новое приращение γ во времени ($\Delta\gamma$), но суммарное значение механического последствия при прерывистом насыщении водородом обычно приближается к величине γ , регистрируемой при непрерывном введении водорода, оставаясь, однако, всегда несколько меньше, чем в случае непрерывного процесса. Относительное изменение деформации, обусловленное введением водорода в α -Fe, существенно превышает те эффекты, которые были установлены в более ранних исследованиях на железе различной чистоты при деформации растяжением [36–51].

Показано, что при постоянном градиенте деформации по сечению образца деформация обратного механи-

ческого последствия не зависит от диаметра образца в пределах изученного диапазона его изменений. Следовательно, чтобы получить сравнимый деформационный отклик на образцах разного диаметра, требуется поддерживать постоянным не γ_k , а градиент деформации. В этой связи становится понятна роль масштабного фактора при насыщении металлов водородом.

В сплавах Fe–C, имеющих в отожженном состоянии двухфазную феррито-перлитную структуру, наблюдается значительно меньшее приращение МДП при НВ, чем в чистом железе. Относительно невелики эффекты ОПВ и в сталях мартенситного класса, а также в сплаве Fe + 3 % (вес.) Si. Эксперименты на сталях аустенитного класса также не обнаружили сколько-нибудь заметного приращения деформации обратного последствия даже при НВ с весьма большими плотностями катодного тока ($i_c > 5000 \text{ А м}^{-2}$). Таким образом, только в сплавах на основе железа, в структуре которых присутствует в заметном количестве ферритная составляющая, а коэффициент диффузии водорода имеет заметную величину, следует ожидать ускорения микропластической деформации при НВ. Отсюда понятно, почему в экспериментах М. Смиаловского [121] и Р. Ориани [122, 123] при испытаниях на растяжение с НВ не наблюдалось ни снижения, ни увеличения напряжения течения в алюминии и аустенитной стали.

Для более полного представления по данному вопросу были исследованы сплавы железа с никелем, алюминием, марганцем, хромом и кремнием с содержанием легирующего элемента порядка 2 % (вес.). Основой таких сплавов служило карбонильное железо (0,0046%С). Легирование железа преследовало цель при сохранении однофазной ферритной структуры [124–132] изменить другие, в первую очередь диффузионные, характеристики сплава. Показано, что введение легирующих элементов, образующих с железом твердые растворы замещения, приводит к некоторому изменению вида зависимости $\gamma(t)$ и снижению МДП при НВ сплава. Наиболее сильно уменьшает МДП при НВ легирование железа кремнием, наименьшее влияние отмечено при легировании железа никелем и алюминием. Одним из результатов введения легирующих элементов в кристаллическую решетку железа является их влияние на подвижность и растворимость водорода в сплаве. Более существенно, на наш взгляд, что такое легирование снижает эффективный коэффициент (D_H) диффузии водорода в металле [6, 127–132]. Причем природа такого влияния легирования на коэффициент диффузии водорода двояка. С одной стороны, существует явная корреляция между электронными свойствами легирующего элемента и диффузией водорода в сплаве [130], а с другой стороны, легирующие элементы могут изменять энергетические характеристики ловушек и сами участвовать в процессах захвата диффундирующего водорода. Оказалось, что, чем менее выражены металлические свойства легирующего элемента, тем больше его влияние на D_H и тем сильнее уменьшается МДП при НВ сплава. Отсюда следует, что при прочих равных условиях определяющее влияние легирования на МДП при ОПВ проявляется в изменении эффективного коэффициента диффузии водорода в сплавах на основе железа. Эти выводы совпадают со сделанными ранее заключениями о роли диффузионных характеристик водорода в увеличении МДП при НВ. Если данное предположение справедливо, то открывается

возможность экспресс-оценки [133] характера влияния легирующих элементов на диффузионные характеристики водорода в железе по синергическим эффектам деформационного отклика.

Проведенные эксперименты в железе показали, что активизирующее действие насыщения водородом проявляется, как и в других гидридообразующих металлах, при различных схемах нагружения кручением: обратном механическом последствии, релаксации напряжений, ползучести. Важность информации о поведении сплавов на основе железа непосредственно в процессе нагружения и насыщения водородом продемонстрирована и в работах прикладного характера [134, 135].

Завершая этот раздел обзора, по-видимому, следует остановиться на некоторых вопросах, связанных с исследованием взаимодействия водорода с дислокациями — дислокационной парадигме и ее возможностях в объяснении синергических эффектов в железе и других металлах и сплавах. Исследованию взаимодействия водорода с железом и сплавами на его основе посвящено огромное число работ и обзоров. В рамках рассмотрения синергических эффектов микропластичности интерес представляют те из них, в которых предлагаются подходы, объясняющие облегчение процессов деформирования и снижения напряжения течения. Наибольший интерес представляют теории, в которых предполагается возможность непосредственного взаимодействия водорода с дислокациями.

В первую очередь к ним следует отнести эксперименты по изучению внутреннего трения (ВТ). В этом плане важны два обстоятельства. Температура конденсации водородной атмосферы находится из распределения Ферми–Дирака [136], а не из распределения Больцмана, как это обычно принято для атмосфер Коттрелла из атомов азота, кислорода или углерода:

$$\frac{c}{1-c} = \frac{c_0}{1-c_0} \exp \frac{U_{св}}{kT}, \quad (4)$$

где c — концентрация водорода на дислокации, c_0 — средняя концентрация водорода в металле, $U_{св}$ — энергия связи атома водорода с дислокацией. По разным оценкам температура конденсации находится ниже 200 К.

Ряд пиков внутреннего трения обнаружен в интервале температур 40–170 К. При более высоких температурах пики ВТ, связанные с водородом, не наблюдались.

Рассматривалась также возможность увлечения дислокаций диффузионным потоком водорода.

Наиболее последовательная теория была предложена Дж. Ванг и В. Чу с сотрудниками [137, 138]. Предполагается, что при одновременном действии поля напряжений и насыщения водородом может заметно увеличиваться плотность дислокаций. Они считают, что упругая энергия дислокации будет уменьшаться сегрегацией атомов водорода от U_d до U_d^* . Внешние напряжения, необходимые для действия источника Франка–Рида, в этом случае можно представить как

$$\tau_0 = \frac{U_d}{Lb} \quad \text{и} \quad \tau_0^* = \frac{U_d^*}{Lb}, \quad (5)$$

где L — длина дислокационного сегмента, b — вектор Бюргерса. Отсюда вытекает возможность активизации работы дислокационного источника.

Далее, в предположении, что атомы водорода вызывают сильные тетрагональные искажения (что находится в противоречии с результатами измерения ВТ и других исследований), рассматривается упругое взаимодействие водорода с дислокациями. Наличие тетрагональных искажений дает основание авторам сделать предположение о существовании вокруг дислокации асимметричной водородной атмосферы. Энергия взаимодействия U винтовой дислокации с ее водородной атмосферой равна

$$U = \int \rho_U dV, \quad (6)$$

где ρ_U — энергия взаимодействия на единицу объема.

Разлагая U относительно направлений x и y , находим дополнительную силу, действующую на винтовую дислокацию. Определяющее соотношение для 200 К и плотности подвижных дислокаций 10^{10} м^{-2} записывается так:

$$\frac{V_H}{V_d} = 8 \times 10^{-2} \frac{1}{T\dot{\epsilon}} \exp\left(-\frac{828}{T}\right), \quad (7)$$

где V_H и V_d — скорости движения дислокаций с атмосферой водорода и без нее соответственно, $\dot{\epsilon}$ — скорость деформации.

Соотношение (7) показывает, что при обычных температурах увеличение $\dot{\epsilon}$ уменьшает отношение V_H/V_d . Если $V_H/V_d < 1$, асимметричная водородная атмосфера не образуется. Таким образом, эффективный предел текучести не должен уменьшаться водородом в образцах, деформируемых с очень большими скоростями.

Значения V_H/V_d изменяются с температурой точно так же, как с увеличением $\dot{\epsilon}$. Поэтому должна существовать критическая температура T_{cr} , при которой скорость водородной диффузии равна скорости движения дислокаций. Например, T_{cr} равна ~ 130 и 240 К для $\dot{\epsilon} = 10^{-2} \text{ с}^{-1}$ и $\dot{\epsilon} = 10^{-1} \text{ с}^{-1}$ соответственно. Критическая температура T_{cr} уменьшается с увеличением $\dot{\epsilon}$. Если температура испытания выше T_{cr} , асимметричная водородная атмосфера окружает винтовую дислокацию и создает дополнительную действующую на нее силу, уменьшая тем самым эффективный предел текучести. В условиях, когда $T \gg T_{cr}$, дополнительная τ_H сила уменьшается и τ_c увеличивается.

С другой стороны, если температура очень низка, $V_H > V_d$ и тогда возникает сила торможения движения винтовой дислокации.

Приблизительно в то же время Дж. Ли, К. Парк и С. Охр предложили совершенно иной механизм влияния водорода на пластическое поведение металла [139, 140]. Они сделали два основных предположения. Во-первых, химическая движущая сила в ходе водородного насыщения или дегазации может быть преобразована в механический эффект перемещения дислокаций. Необходимым условием для этого является более быстрая диффузия водорода вдоль дислокации по сравнению с решеточной диффузией, так что растворение или эвакуация водорода могут облегчать движение дислокаций. Во-вторых, если фугативность (летучесть) водорода высока, то это само по себе достаточно для преодоления барьеров зарождения дислокаций и многие поверхностные источники дислокаций могут быть активированы. При этом возникают новые дислокации и они, возможно, способствуют проникновению водорода в образец.

Химическая движущая сила, действующая на дислокационную линию, по которой водород диффундирует с летучестью f_0 и из которой водород с летучестью f проникает в кристаллическую решетку, для сдвиговых напряжений представлена в следующем виде:

$$\tau = \frac{nkT}{2} \ln \frac{f_0}{f}, \quad (8)$$

где n — число водородных атомов, которые покидают единицу длины дислокации, когда дислокации перемещаются на расстоянии вектора Бюргера дислокации b ; k — константа Больцмана; T — температура. Так, например, при $f_0/f = 2$ и $n = 10^{10}$ атомов водорода на моль химическая движущая сила эквивалентна сдвиговым напряжениям 306 МПа при 200 К. Этого обычно достаточно для начала движения дислокаций. Эффект может уменьшаться с увеличением температуры, если n уменьшается быстрее, чем увеличивается kT в уравнении (8). С другой стороны, эффект может уменьшаться с понижением температуры из-за того, что kT становится меньше и происходит насыщение ядра дислокации водородом.

Следует также отметить, что летучесть f должна быть больше, чем в объеме кристалла. Насколько больше — это зависит от скорости десорбции водорода с дислокаций в кристаллическую решетку, скорости дислокаций и скорости трубчатой диффузии вдоль дислокации.

Уравнение (8) предлагается для определения эквивалентных напряжений, необходимых для активации поверхностных источников дислокаций, если f_0 — летучесть водорода, вводимого через поверхность, и f — летучесть после захвата водорода инжектируемыми с поверхности дислокациями. Отношение летучестей $f_0/f = 1000$ эквивалентно приложению сдвиговых напряжений около 3 ГПа, этого достаточно для активации многих поверхностных источников дислокаций. Отношение летучестей для дислокационных источников на границах зерен, очевидно, должно быть меньшим.

Этот механизм, как считают авторы, может объяснить следующие эффекты влияния водорода на пластическое поведение железа и стали:

- падение напряжения течения и увеличение скорости ползучести или скорости релаксации напряжений;
- упрочнение после наводороживания, связанное с увеличением дислокационной плотности.

Рассмотрим возможность применения концепций взаимодействия водорода с дислокациями для объяснения эффектов ОПВ в железе.

По-видимому, об увеличении подвижности дислокаций за счет уменьшения водородом величины барьера Пайерлса [141–143] имеет смысл говорить лишь применительно к очень чистому железу, да и то при относительно низких температурах, по крайней мере, меньших 300 К. В работе [144] не исключается возможность и увеличения водородом сил Пайерлса – Набарро в железе. Как показали исследования ОПВ, влияние чистоты железа по примесям (если сравнивать поведение при наводороживании армо-железа, карбонильного железа и железа зонной очистки) не носит принципиального характера. Более того, с увеличением плотности дислокаций, т.е. с ростом γ_k , влияние рельефа Пайерлса из-за усиления взаимодействия дислокаций друг с другом должно уменьшаться. Однако в экспериментах по

ОПВ такой характер взаимосвязи $\gamma_{оп}$ и γ_k не подтверждается.

По этим же причинам нельзя считать приемлемым механизмом ОПВ увлечение [145] дислокаций диффузионным потоком водорода (в этом подходе есть определенная аналогия с так называемым "электропластическим эффектом" [146–148]). Доказательством могут служить эксперименты по изучению влияния вылеживания деформированных кручением образцов на ОПВ в железе. Несмотря на существенное ограничение подвижности присутствующих в металле дислокаций за счет процессов деформационного старения, достаточно ощутимого снижения МДП не установлено. Тем более не следует забывать, что одновременно происходила некоторая релаксация наведенных пластической деформацией внутренних напряжений. В силу отмеченных обстоятельств вызывает сомнение и гипотеза о снижении водородом линейного натяжения дислокаций.

Представления о разупрочнении, обусловленном облегчением водородом зарождения перегибов на винтовых дислокациях, достаточно широко используются преимущественно для объяснения эффектов динамического наводороживания при температурах заметно меньше комнатных (см. [48, 149]), тогда как ускорение микродеформации ОПВ наблюдается при комнатной температуре. Во-первых, следует отметить, что при динамическом наводороживании в условиях деформации растяжением снижение напряжения течения в оптимальном интервале температур тем больше, чем выше чистота металла и образцы по структуре ближе к монокристаллическим. Эффекты ОМП при кручении вообще оказались неизученными. Во-вторых, существенно, что в работах Х. Кимуры, А. Кимуры и др. [46–50] наблюдается снижение напряжения течения всегда предшествует некоторая пластическая деформация, т.е. рассматривается взаимодействие водорода со "свежими" дислокациями. В этих экспериментах пересыщение по водороду, по-видимому, недостаточно для самостоятельной активизации работы дислокационных источников.

Установленная активизация водородом перемещения дислокаций при электронномикроскопических исследованиях [47, 150, 151], действительно, как будто подтверждает справедливость гипотезы об облегчении водородом перемещения винтовых дислокаций и снижении напряжения старта дислокационных источников. Однако не следует забывать, что поведение тонкой фольги и массивного образца вряд ли можно считать эквивалентным. Кроме того, имеются принципиальные отличия в условиях электролитического наводороживания и наводороживания из газовой фазы в колонне электронного микроскопа. И, наконец, электронная микроскопия показывает качественно близкую картину при наводороживании никелевых [152, 153] и железных [47, 150, 151] фольг, тогда как такого ускорения микродеформации в экспериментах с никелем в режиме ОПВ наблюдать не удалось.

Представление о возникновении добавочного, действующего на винтовую дислокацию напряжения, обусловленного асимметрией в окружающей дислокацию водородной атмосфере [137, 138], также не может в полной мере быть использовано для описания результатов экспериментов по ОПВ.

Действительно, исходя, например, из чисто формального анализа уравнения (7), при $\dot{\epsilon} = 0$ и $V_d = 0$, что

отвечает моменту введения водорода в металл при изучении ОПВ. Когда действующие напряжения не вызывают активной деформации, это соотношение теряет физический смысл. Вместе с тем концентрация водорода в железе порядка 10^{-5} при 300 К легко достижима при электролитическом наводороживании и, согласно работе [140], при такой концентрации должно наблюдаться снижение напряжения течения более чем на 50 %. Тем не менее в подавляющем числе исследований напряжение течения как в предварительно наводороженных, так и в наводороживаемых при растяжении образцах не снижается, а увеличивается по сравнению с образцами без водорода. Более того, в других металлах с ОЦК решеткой (V, Nb, Ta) не обнаруживается заметного ускорения ОПВ при существенно больших концентрациях водорода в твердом растворе, чем в железе. Трудно объяснить с позиций [138] влияние на МДП легирования, деформационного старения, величины катодного тока и степени деформации кручением.

Хотелось бы обратить внимание и на то, что большинство рассмотренных выше подходов в равной мере может быть использовано как для описания явлений, происходящих при нагружении предварительно наводороженных металлов, так и при динамическом наводороживании. При этом игнорируется неравновесный характер процессов, происходящих в металле при его одновременном наводороживании и деформировании.

Гипотеза Дж. Ли и К. Парка [139, 140] в значительной мере лишена этого недостатка и более других применима при анализе поведения металла в реальных условиях экспериментов по динамическому наводороживанию, поскольку необходимым элементом реализации модели является существование диффузионного потока в образце. При насыщении водородом, естественно, в первую очередь должны активизироваться источники дислокаций, расположенные в поверхностных слоях образца. В силу этого величина эффекта ОПВ должна была бы существенно зависеть от отношения поверхности образца к объему. Однако, как показано, такой зависимости не установлено.

Таким образом, дислокационная парадигма не в состоянии объяснить не только синергические эффекты в железе и сплавах на его основе, но даже те результаты, которые получены при "жесткой" схеме нагружения. О качественном и тем более количественном соответствии теории и эксперимента вообще говорить пока не приходится. Немаловажно и то, что эти теории призваны описать эксперименты при температурах 200–170 К, тогда как синергические эффекты микропластичности активно развиваются при 300 К, когда при "жесткой" схеме нагружения снижения напряжения течения при введении водорода обычно не наблюдается. Понятно также, что дислокационная парадигма не в состоянии объяснить закономерности поведения и синергические эффекты в типичных гидридообразующих металлах и других взаимодействующих с водородом сплавах.

6. Деформационный отклик и изменение свойств при насыщении водородом сплавов с эффектом памяти формы

Полученные экспериментальные результаты показывают [64, 68, 154, 155], что воздействие водорода на деформационный отклик становится особенно замет-

ным при приближении системы к точке концентрационного или температурного фазового перехода. В этом плане особый интерес представляют сплавы на основе интерметаллида TiNi, нитинолы, для которых характерен термоупругий тип мартенситного превращения и весь спектр деформационных эффектов — ЭПП, ЭПФ и ДОП. Кроме того, температура мартенситного превращения, в зависимости от состава сплава, может находиться как выше, так и ниже комнатной температуры, т.е. температуры, при которой обычно осуществляется электролитическое насыщение сплавов водородом. Удаленность по температуре точки фазового превращения от температуры насыщения водородом создает уникальную возможность изучения роли предмартенситной неустойчивости кристаллической решетки в закономерностях взаимодействия водорода с такими сплавами.

Сплав нитинол представляет собой (см., например, [156, 157]) химическое соединение, оба компонента которого являются гидридообразующими металлами. По данным большинства исследований, кристаллическая структура исходной высокотемпературной фазы (β -фаза) TiNi соответствует атомно упорядоченной по типу В2 кристаллической решетке с параметром элементарной ячейки $a = 0,3015$ нм. Что касается кристаллической структуры мартенсита, то она определена не столь однозначно и разными авторами описывается или как моноклинная (двух типов): $a = 0,519$ нм, $b = 0,496$ нм, $c = 0,425$ нм, $\gamma = 99^\circ$; $a' = 0,519$ нм, $b' = 0,552$ нм, $c' = 0,425$ нм, $\gamma' = 116^\circ$, или как моноклинно искаженная орторомбическая В19' ($a = 0,2889$ нм, $b = 0,412$ нм, $c = 0,4622$ нм, $\varphi = 96,8^\circ$) и др. [156–159].

К настоящему времени показано [160, 161], что поглощение водорода высокотемпературной фазой (В2) при 300 К приблизительно в 2,5 раза больше, чем мартенситной фазой (В19'). Количество поглощенного водорода меняется в зависимости от изменения структуры в процессе термообработки, однако удаления поглощенного водорода из сплава при термоциклировании вблизи точки мартенситного превращения (МП) практически не происходит. При температурах 770–1170 К и давлении $1,3 \times 10^5$ Па водород в фазе В2 растворяется экзотермически [162] и образует твердый раствор внедрения. Растворимость водорода подчиняется закону Сивертса. Диффузия водорода в сплавах TiNi описывается законом Аррениуса: экстраполяция к 300 К дает $D \sim 4 \times 10^{-9}$ м² с⁻¹, что по порядку величины близко к самому высокому из известных в металлах коэффициенту диффузии водорода 2×10^{-9} м² с⁻¹ в ванадии. Непосредственно измеренный коэффициент диффузии водорода в сплаве TiNi эквивалентного состава [163] равен $6,45 \times 10^{-9}$ м² с⁻¹ при 300 К.

Воздействие водорода на термоупругое МП связывают [163–169] с его влиянием на устойчивость кристаллической решетки фазы В2. Методом рентгеновского анализа установлено значительное снижение характеристической температуры и увеличение среднеквадратичных динамических атомных смещений в НВ стабильных и нестабильных к напряжениям сплавах TiNi. Понижение этих величин столь же значительно, как и вблизи температуры фазового перехода В2 → R из-за потери стабильности кристаллической решетки β -фазы. Отсюда сделан вывод о снижении водородом стабильности кристаллической решетки фазы В2, что является

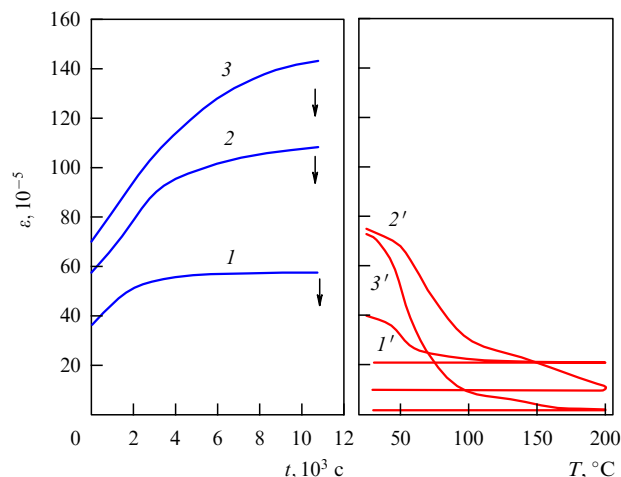


Рис. 16. Влияние продолжительности НВ (1–3) и последующего термоциклирования (1'–3') на деформацию сплава TiNiFe: 1 — $\tau = 35$ МПа, 2 — $\tau = 70$ МПа; 3 — $\tau = 105$ МПа. ↓ — снятие нагрузки.

необходимым условием индуцирования водородом термоупругих МП даже в сплавах, не претерпевающих эти превращения вплоть до -196°C .

Проведенные исследования по синергическим эффектам МП показали, что введение при 20°C водорода в сплавы нитинол с различными значениями температур начала мартенситного превращения инициирует и многократно ускоряет деформацию ползучести (рис. 16), вызывает дилатацию, рост электросопротивления и модуля сдвига [170, 171]. Насыщение сплава TiNi водородом позволяет инициировать безгистерезисный переход В2 → R. Однократное НВ обеспечивает длительное (многие годы) сохранение изменений в последовательности структурно-фазовых превращений в этих сплавах при термоциклировании. Воздействие водорода на никелид титана полностью не устраняется даже нагревом сплавов до $800-900^\circ\text{C}$. Обнаруженные в этих работах инициированные введением водорода эффект пластичности превращения и эффект памяти формы принципиально отличаются от уже известных деформационных эффектов при НВ металлов подгруппы Va. Водород изменяет последовательность или интенсивности ФП при НВ двухфазных сплавов на основе интерметаллида TiNi, что является результатом дополнительной потери устойчивости кристаллической решетки сплава к сдвиговым деформациям. Именно с этим связано, как показывает анализ экспериментального материала, вскрытие новых каналов фазовой трансформации без изменения общего типа присущих данному сплаву мартенситных превращений.

Совокупность полученных результатов позволяет считать, что взаимодействие водорода с интерметаллидом TiNi не сводится к тривиальному воздействию водородного наклепа на структуру материала и не обусловлено возникновением в исследованных сплавах гидридных фаз или "водородного" мартенсита, как было принято считать ранее [165–168].

Фазовым превращениям в сплавах нитинол при охлаждении из области существования однородной фазы В2 предшествует заметный температурный интервал снижения модуля сдвига (рис. 17). Уменьшение модуля сдвига характерно и для диффузионно-кооперативных ФП при НВ или термоциклировании некоторых

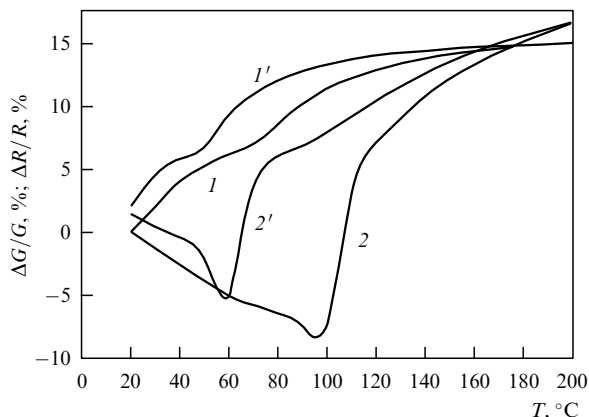


Рис. 17. Влияние термоциклирования сплава TiNiFe на изменение электросопротивления (I , I') и модуля сдвига (2 , $2'$): 1 , 2 — нагрев, $1'$, $2'$ — охлаждение.

гидридообразующих металлов и сплавов $M-H$ [74]. Следовательно, снижение модуля сдвига на стадии приближения к температуре термоупругого мартенситного или диффузионно-кооперативного ФП является общей особенностью таких фазовых трансформаций. В основе этого эффекта лежит уменьшение сопротивления кристаллической решетки сплава сдвиговым деформациям ("размягчение" модуля сдвига).

Эксперименты по синергическим эффектам микропластичности при взаимодействии водорода с некоторыми переходными металлами указывают на то, что создание сверхравновесной концентрации водорода также способствует снижению сопротивления сплава сдвиговым деформациям (деградации модуля сдвига). Такое воздействие водорода тем сильнее, чем ближе структурное состояние сплава к переходу в новую фазовую модификацию в преддверии диффузионно-кооперативных фазовых трансформаций или при термоупругих мартенситных превращениях в сплавах типа нитинол. Все это указывает на аморфизирующее действие присутствия водорода в металлических сплавах.

В связи с этим, в плане анализа роли структурного состояния металлов и сплавов в эффектах инициированной НВ микропластичности, особый интерес представляют результаты исследования микродеформации при НВ аморфных металлических сплавов (АМС), уже изначально не имеющих дальнего порядка в расположении атомов.

7. Деформационное поведение аморфных металлических сплавов при взаимодействии с водородом

Несмотря на большое число неясных вопросов, уже установлены вполне определенные закономерности взаимодействия водорода с этим классом материалов. Металлические аморфные сплавы часто способны абсорбировать водород на 40–50 % больше, чем кристаллические [172–174]. После НВ они сохраняют рентгеноаморфное состояние. Абсорбция водорода приводит к увеличению ширины гало и его смещению в сторону меньших углов отражения, что свидетельствует об увеличении межатомных расстояний. В металлических аморфных сплавах НВ вызывает рост электросопротивления [174], снижение температуры сверхпроводящего перехода и повышение температуры точки Кюри [175]. Отмечается [176] увеличение коэффициента диффузии водорода в аморфных сплавах по сравнению с их кристаллическими аналогами, но предсказывается иной механизм диффузии водорода. Показано также [177], что взаимодействие водорода с дефектами в этих сплавах подчиняется статистике Ферми–Дирака. Высказано мнение [172] о разнообразии атомных позиций, занимаемых водородом в металлических стеклах. Так же, как и кристаллические, аморфные сплавы охрупчиваются при введении водорода [172, 176, 178], однако не всегда наблюдается полностью хрупкое разрушение.

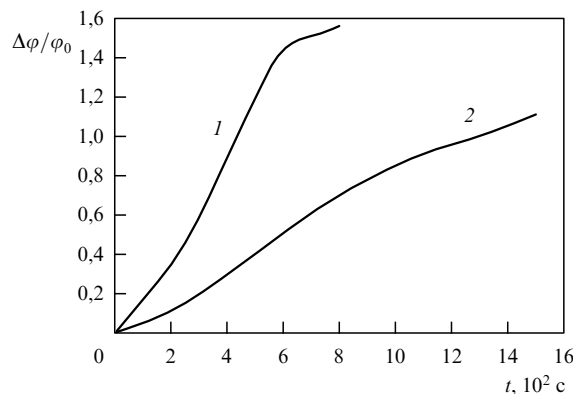


Рис. 18. Влияние продолжительности НВ на деформацию АМС $Ni_{60}Nb_{40}$ при кручении: 1 — $M_k = 40 \times 10^{-6}$ кг м, $i_c = 100$ А м $^{-2}$; 2 — $M_k = 40 \times 10^{-6}$ кг м, $i_c = 20$ А м $^{-2}$ (M_k — величина крутящего момента).

Все предыдущие исследования позволяют констатировать, что одним из необходимых условий для проявления механической неустойчивости является создание сверхравновесной концентрации водорода в объеме или отдельных локальных участках материала. Это, в частности, реализуется при высоких коэффициентах диффузии водорода в металле или сплаве при температуре НВ. С этой точки зрения АМС вполне удовлетворяют этим требованиям.

В процессе исследования деформационного отклика в АМС на основе железа и кобальта при нагружении с одновременным НВ было обнаружено (см. [179–181]), что введение водорода инициирует деформацию ползучести, которая продолжается вплоть до разрушения образца (рис. 18). Изменение скорости деформации ползучести, активизированной водородом, носит характер, типичный для поведения при НВ кристаллических аналогов. Рентгеновские исследования не фиксируют возникновения новых кристаллических образований, в том числе и появление кристаллической гидридной фазы.

Ускорение ползучести и рост электросопротивления непосредственно при НВ установлены и на другом хорошо известном сплаве $Pd_{77.5}Cu_6Si_{16.5}$. Таким образом, на широкой гамме АМС при нагрузках, значительно меньших предела упругости, наблюдается инициированная водородом ползучесть. Существенно, что эта деформация развивается только при активной закачке водорода в АМС. Прекращение подачи водорода ($i_c = 0$) тотчас же останавливает развитие деформации. Следовательно, данное явление наблюдается только при совместном действии двух факторов: поля напряжения и высокоинтенсивного диффузионного потока водорода.

Обращают на себя внимание существенно большие по относительной величине деформационные эффекты при нагружении АМС кручением по сравнению с деформацией растяжением. Данное обстоятельство является общей закономерностью при НВ в поле напряжения и кристаллических материалов. По-видимому, это связано с тем, что наибольшие синергические эффекты такого рода проявляются при наличии высокоградиентных силовых и концентрационных полей. При растяжении реализуется более однородное напряженное состояние и, соответственно, можно ожидать и меньших деформаций. С другой стороны, деформация кручением — более мягкая схема нагружения, при которой, естественно, можно реализовать сравнительно большой запас пластичности металла, чем при деформации растяжением.

Известная схема (см. [182]) изучения РН в АМС — отжиг ленты, согнутой вокруг оправки различного радиуса с последующим определением радиуса кривизны отожженной ленты.

Однако попытка применить такую методику к исследованию РН при НВ АМС сопряжена с определенными трудностями, связанными прежде всего с тем, что после НВ лента АМС теряет свою форму и в течение некоторого времени представляла собой полосу, практически лишенную сопротивления сдвигу. Реакция материала на внешнее силовое воздействие была сравнима с реакцией полоски ткани: имеется вполне определенное сопротивление растягивающим нагрузкам и практически полностью отсутствует сопротивление сдвигу. Измерение радиуса кривизны образца после снятия с оправки в этом случае не представлялось возможным.

В специальных экспериментах была реализована идея консольного закрепления АМС. В качестве регистрируемого параметра выбрана величина d , равная отношению отклонения (X) свободного конца консольно закрепленного образца АМС к его первоначальной длине L . При этом обнаружена [183–188] практически полная потеря несущей способности металлического АМС, в частности сплава типа Finemet ($\text{Fe}_{78}\text{Nb}_{3,5}\text{Cu}_1\text{B}_4\text{Si}_{13,5}$), в процессе его электролитического насыщения водородом (рис. 19). Более того, оказалось, что после НВ происходит восстановление первоначальной формы образца, причем в процессе восстановления формы можно выделить два этапа. На первом восстанавливается сопротивление сдвигу — образец теряет бесформенные очертания, вновь приобретает вид, характерный для металлической ленты. На втором этапе восстанавливается "исходное положение" образца: он возвращается в горизонтальное положение.

Близкие по внешнему проявлению результаты были получены и на других АМС, в частности $\text{Fe}_{81}\text{B}_{14}\text{Si}_5$, $\text{Fe}_{65}\text{Co}_{20}\text{Si}_5\text{B}_{10}$, $\text{Fe}_5\text{Co}_{70}\text{Si}_{15}\text{B}_{10}$.

В отличие от сплавов на основе железа, АМС на основе кобальта имеют существенно меньшие изменения в деформациях при НВ и большее время восстановления формы, чем сплавы $\text{Fe}_{81}\text{B}_{14}\text{Si}_5$ и Finemet. Если после выдержки сплавов в течение времени, достаточного для полного восстановления формы, они вновь насыщаются водородом по указанной выше схеме, то в этом случае сохраняются общие черты их поведения при первоначальном НВ. Однако потеря формы и сопутствующие этому процессу явления выражены в меньшей степени.

Таким образом, необходимым условием для наблюдения обратимой потери формы (ОПФ) является НВ АМС на основе железа в режиме, создающем сверхрав-

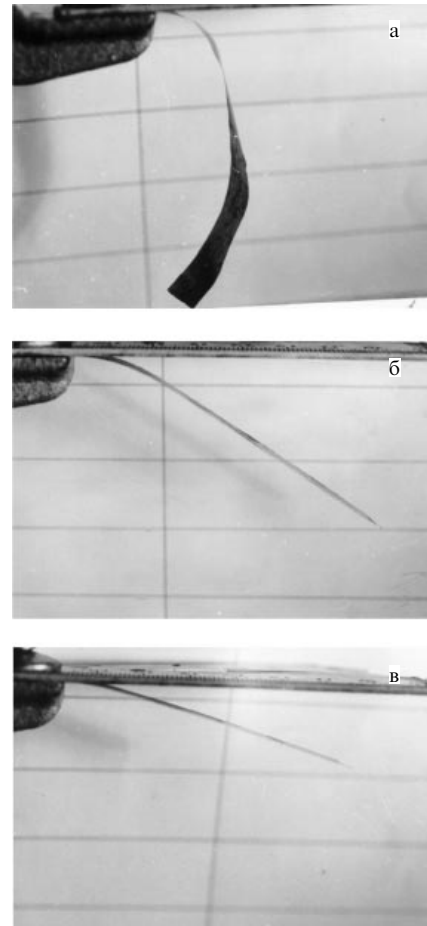


Рис. 19. Вид аморфной ленты сплава Finemet сразу после НВ (а), через 2 ч после НВ (б), через 10 ч (в) после НВ.

новесную концентрацию водорода на поверхности и в объеме сплава. В макромасштабе поведение АМС в этом случае напоминает поведение аморфных материалов, у которых при увеличении температуры из-за снижения вязкости материала происходит деформация под действием собственного веса (неньютоновское течение).

ОПФ не является РН в традиционном понимании этого термина. Для действительно релаксационного процесса, *независимого от его механизма*, характерен переход упругой деформации в пластическую, что связано с необратимым изменением формы образца. В экспериментах по ОПФ этого не наблюдается. Поэтому имеются основания считать (см., например, [188]), что введение водорода в АМС инициирует глубокую структурную перестройку материала. В данном случае под структурой АМС понимается некоторое усредненное, химически и топологически характерное для каждого конкретного сплава пространственное расположение атомов (тип ближнего порядка).

Поводом к такому утверждению, в частности, послужили результаты исследования влияния температуры предварительного перед НВ отжига АМС на величину ОПФ. В интервале температур отжига, меньших 200°C , величина d при последующем НВ практически не изменяется. Нагрев сплава Finemet до 300°C и выдержка при этой температуре в течение 30 мин приводят к ощутимому уменьшению эффекта ОПФ. Согласно [182, 188] именно выше этой температуры в большинстве АМС на основе железа начинается структурная перестройка,

структурная релаксация. С этим связано и изменение многих физических свойств, в частности спектра шумов Баркгаузена [189–192]. Отжиг сплавов при более высоких температурах формирует новое, отличное от исходного структурное состояние материала. Вероятно, поэтому происходит практически полное исчезновение эффекта ОПФ после отжига сплава при $T \geq 400^\circ\text{C}$.

Из этих результатов, в частности, следует, что деформационный отклик АМС при их НВ оказывается весьма чувствительной характеристикой к изменениям в состоянии сплава.

Оказалось, что процесс восстановления формы является термически активируемым и реализуется весьма быстро при нагреве до 200°C . Существенно при этом обратить внимание на то, что в исследованном интервале температур структурная релаксация, как по нашим данным, так и известным из литературы, в АМС на основе железа не происходит.

Для АМС Finemet энергия активации восстановления формы оказалась равной $0,4 \pm 0,1$ эВ, характеристическое время $\sim 10^{-2}$ с. Хотя полученное значение энергии активации и согласуется с данными работ Берри и Причета [193–195] — $0,38$ эВ, однако при этом следует иметь в виду, что в цитируемой серии работ рассматривалась вызванная водородом структурная перестройка в АМС не на железной основе. Характеристическое время, вычисленное в [193, 195], равно 6×10^{-14} с. Это соизмеримо со временем элементарного скачка атома водорода при его диффузии в кристаллической решетке металла. В данном же случае оно намного больше, что может служить свидетельством того, что процесс релаксации формы связан не с одиночным, а с коллективным смещением атомов из своих первоначальных позиций.

Подводя итог исследованиям, направленным на выяснение природы эффекта обратимой потери формы, необходимо отметить следующее. Водород в ряду десяти элементов С, Н, N, В, Ве, О, F, S, Р, Si является наиболее сильным аморфизатором [196]. Практически 1 ат.% водорода оказывает [197] приблизительно такое же аморфизирующее воздействие на металлы, как ~ 15 ат.% других аморфизирующих добавок. Однако общее действие водорода, учитывая его малую растворимость, оказывается не столь велико при насыщении им металлов в близких к равновесным условиях.

Ситуация кардинально изменяется, когда насыщение водородом осуществляется при значительном отклонении от квазиравновесного состояния в условиях совместного действия поля напряжений и высокоинтенсивного диффузионного потока водорода.

Экспериментальные результаты позволяют считать (см. [198–202]) основной причиной эффекта ОПФ в АМС на основе железа потерю механической устойчивости в момент структурной перестройки заметной части объема АМС, т.е. переход от одной метастабильной конфигурации атомов к другой, еще менее стабильной. В этом случае оказывается решающим дополнительное аморфизирующее влияние водорода. На макроскопическом уровне введение водорода по существу приводит к "разжижению" металлического сплава, т.е. уменьшению эффективного модуля сдвига.

Возникающая при такой перестройке механическая нестабильность имеет аналогом потерю несущей способности материала при фазовых превращениях в поле напряжений (эффект пластичности превращения).

В последние десятилетия прошлого века внимание исследователей привлекли быстрозакаленные сплавы на базе квазибинарной системы TiNi–TiCu. Во избежание

появления хрупкой фазы TiCu образцы для исследования получали методами спиннингования расплава [203–208]. В этой гамме сплавов особо выделяется сплав $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{25}\text{Cu}_{25}$, имеющий экстремальные характеристики мартенситного превращения и, в зависимости от режима обработки, имеющий кристаллическую, аморфную или аморфно-кристаллическую структуру.

Водород в сплавах на основе никелида титана, в частности в аморфных сплавах квазибинарной системы TiNi–TiCu, при 300 К имеет достаточно высокий коэффициент диффузии ($\sim 10^{-10}$ м² с⁻¹) и намного большую по сравнению с аморфными металлическими сплавами на основе железа сорбционную способность. Причем эти сплавы способны удерживать водород достаточно долгое время при 300 К. С этой точки зрения такие сплавы представляли удобный модельный объект, на котором была проверена связь между структурным состоянием сплава и его реакцией на водородное воздействие, в частности на изменение модуля сдвига.

На рисунке 20 показано влияние продолжительности насыщения водородом на изменение модуля сдвига исследуемых сплавов в трех структурных состояниях: кристаллическом, аморфно-кристаллическом и аморфном [209].

Увеличение модуля сдвига при введении водорода в сплав, находящийся в кристаллическом состоянии (см. рис. 20), наблюдалось ранее для никелида титана [171], но в значительно меньшей степени. Многократно ускоряется при насыщении водородом деформация механического последствия и изменяется ряд физических характеристик [210–218]. Дифрактограммы свидетельствуют о возникновении мартенситных фаз или увеличении доли мартенситной фазы после введения водорода в кристаллические и аморфно-кристаллические сплавы квазибинарной системы TiNi–TiCu. Гидридная фаза в таких экспериментах не обнаружена. Таким образом, введение водорода вызывает активизацию фазовых переходов, сопровождающихся возникновением высокомолекулярной фазы, типичной для данного типа сплава.

При насыщении водородом сплава в аморфном состоянии наблюдается (рис. 20в) существенное уменьшение модуля сдвига, которое фиксируется уже на первых минутах насыщения водородом. Как показали дифракционные рентгеновские исследования, появление новых фаз или переход сплава из аморфного состояния в кристаллическое не происходит. Считается, что наблюдаемое в этом случае снижение модуля сдвига вызвано возникновением в отдельных микрообъемах сплава сверхравновесной концентрации водорода и переходом их в "квазизидкое" состояние. Влияние водорода на снижение модуля сдвига выражено тем в большей степени, чем дальше находится структура сплава от термодинамически равновесного состояния.

Для сплава, находящегося в аморфно-кристаллическом состоянии (рис. 20б), имеет место суперпозиция влияния водорода на кристаллическую и аморфную компоненты его структуры.

Полученные результаты можно рассматривать как прямое экспериментальное доказательство изменения сил межатомного взаимодействия при высокой концентрации водорода в материале с неупорядоченной структурой. Это достаточно принципиальный результат, поскольку практически во всех теориях, описывающих деформацию и разрушение сплавов при взаимодействии с водородом (например, [17, 20–22, 28]), априори полагается, что модуль сдвига, входящий во многие определяющие соотношения, остается постоянным. Как видно

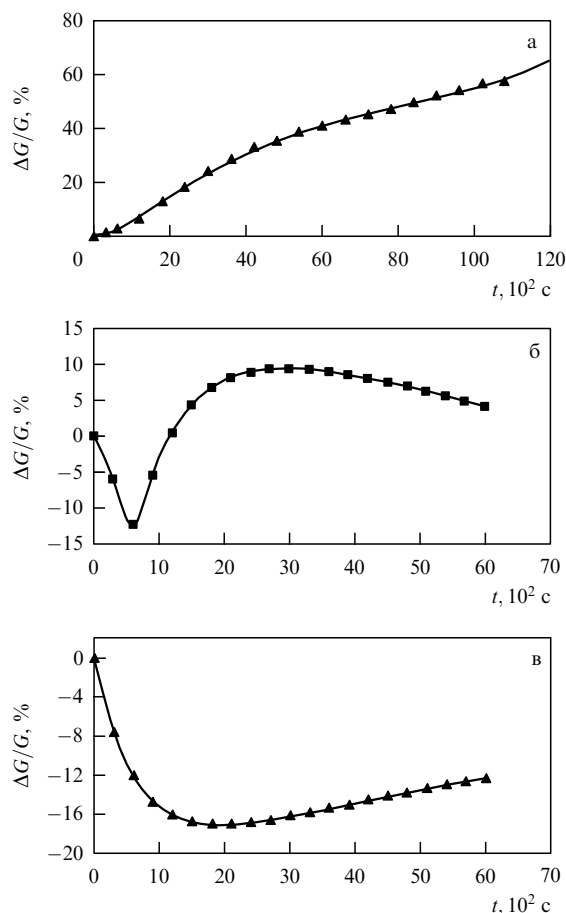


Рис. 20. Влияние продолжительности насыщения водородом на изменение модуля сдвига сплавов $Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$ в различном структурном состоянии: (а) кристаллическом, (б) аморфно-кристаллическом, (в) аморфном ($i_c = 50 \text{ A м}^{-2}$).

из полученных результатов, такие допущения нуждаются в серьезном обосновании.

8. Заключение

Результаты исследования синергических эффектов микропластичности при НВ ванадия, ниобия, тантала и циркония показали, что активная деформация начинается только тогда, когда в структуре НВ металла появляются гидриды или гидридоподобные фазы и одновременно сосуществуют α - и β -фазы. Однако возникновение внутри кристалла обогащенной водородом области является, по сути, процессом кластеризации водорода. Этому, несомненно, способствует водород-водородное взаимодействие, возникающее при высоких или сверхравновесных концентрациях водорода в сплавах. С другой стороны, кластеризация водорода есть не что иное, как процесс предвыделения, связанный со спинодальным распадом α -твердого раствора водорода в металле, для которого характерно расслоение однородного твердого раствора на области с высокой и низкой концентрацией водорода.

В связи с этим необходимо обратить внимание на общность поведения железа и типичных гидридообразующих металлов при совместном действии поля напряжения и высокоинтенсивного потока водорода: наличие инкубационного периода; немонотонное развитие деформационного процесса; один и тот же тип соотношений, определяющих поведение сплавов на участках ин-

тенсивного развития релаксации напряжений и ползучести и т.п.

Следовательно, вполне правомерно предположение, что и в процессе НВ железа, как и в металлах подгруппы Va, цирконии и палладию развитие деформации ППВ, РНВ и ОПВ обусловлено процессами кластеризации или гидридообразования.

На сегодняшний день имеется ряд наблюдений и экспериментальных фактов (см. обзор проблемы в [118]), позволяющих вновь вернуться к обсуждению возможности существования в некоторых особых условиях если и не гидрида железа, то, по крайней мере, гидридоподобных фаз.

Одним из условий, необходимых для появления таких образований, является наличие неоднородного силового поля напряжений (см., например, [20]). В нашем случае ситуация усложняется еще и тем, что при электролитическом НВ возникает еще и концентрационная неоднородность. Данное обстоятельство позволяет рассматривать изучаемые системы как открытые, термодинамически неравновесные. Согласно [219] вне области устойчивости термодинамической ветви состояний может возникнуть новый тип пространственно-временного поведения системы. Появляющиеся при этом новые, так называемые диссипативные структуры принципиально отличаются от равновесных, основанных на больцмановском принципе упорядоченности, тем, что могут появляться только в открытых системах, обменивающихся энергией и массой с окружающим пространством. Именно эта ситуация реализуется в экспериментах по ОПВ, РНВ и ППВ в железе.

Следовательно, есть все основания считать, что НВ железа в поле напряжений может привести к созданию достаточно устойчивых, диссипативных, гидридоподобных структур и, наряду с другими факторами, способствовать развитию микродеформации. Эти гидридоподобные комплексы в железе, по-видимому, имеют много общего с гидридами палладия или α' -фазой в системе Nb–H. Ориентация таких образований в поле напряжений, возникновение микродисторсий в процессе развития превращения и т.п. и являются первопричиной столь необычных по величине и скорости микродеформаций прямого и обратного механического последствия при НВ железа.

Более того, и в других системах металл–водород, где наличие гидридных фаз не вызывает сомнения и доказываемается непосредственными экспериментами, мы имеем дело с открытыми, термодинамически неравновесными системами, микродеформации в которых часто реализуются только при непрерывном введении водорода или эвакуации его из материала.

Важно подчеркнуть, что при НВ не происходит пластифицирования материала, т.е. увеличения его пластичности. Наоборот, при водородном воздействии без или в поле напряжений все рассмотренные материалы демонстрируют снижение пластичности — водородную хрупкость с различной степенью обратимости. Результаты, полученные в этих работах, позволяют утверждать, что степень охрупчивания в системах М–Н в области существования однородных твердых растворов выражена тем в меньшей степени, чем шире концентрационная область существования однородного твердого раствора. Поэтому естественно, что водородная хрупкость в металлах с ОЦК решеткой наиболее выражена в железе и уменьшается в ряду V, Nb, Ta. В данном случае рассматриваемый вид водородной хрупкости не затрагивает гидридной хрупкости этих металлов, а относится

только к существованию однородного твердого раствора — водородная хрупкость второго рода [20].

Наблюдаемые при совместном действии поля напряжений и НВ деформации являются результатом возникновения особого состояния материала. Оно связано со специфическим действием водорода на металлическую матрицу: введение водорода в сплав перед началом фазового превращения и в ходе него вызывает дополнительное снижение устойчивости кристаллической решетки к действию сдвиговых деформаций. Это должно способствовать развитию фазовых превращений, природа которых связана с кооперативным или диффузионно-кооперативным типом перестройки кристаллической решетки при фазовой трансформации.

Возникновение в металлических сплавах "квазижидкого" состояния в условиях структурной нестабильности и сверхравновесной концентрации водорода является по своей сути процессом аморфизации кристаллической матрицы или "ожидением", протекающим, скорее всего, в отдельных участках материала. Именно в этот момент и происходит катастрофическое снижение модуля сдвига.

Аморфизация кристаллических материалов при высоких концентрациях водорода, как оказалось, присуща и некоторым кристаллическим фазам Лавеса, которые представлены сплавами редкоземельных элементов с типичными переходными металлами (Fe–Ni–Co–Zr и др.). Впервые этот эффект наблюдал X.L. Yeh с сотрудниками в 1983 г. (см. [25]) на кристаллическом соединении Zr_3Rh . Интересно, что для большинства таких соединений аморфизирующее действие высоких концентраций водорода наблюдается только при приближении к температуре диссоциации соединений или фазового перехода (см. [220]). Следовательно, для проявления такого аморфизирующего действия водорода необходимы два условия: сверхравновесная концентрация водорода и потеря устойчивости кристаллической решетки в преддверии фазового перехода первого или второго рода.

Именно этим, как мы считаем, объясняется известный эффект В.И. Шаповалова [221–223]: "квазижидкое" течение под действием собственного веса железа при его термоциклировании в атмосфере водорода ($P = 20$ МПа) в районе температур $\alpha \leftrightarrow \gamma$ превращения. И именно такова схема экспериментов, осуществленных в рассматриваемых в обзоре исследованиях: создание электролитическим насыщением сверхравновесной концентрации водорода в металле и активизация, прямо или косвенно, потери устойчивости кристаллической решетки перед началом фазовых превращений.

В АМС с достаточно высокими коэффициентами диффузии в них водорода при комнатной температуре изначальное отсутствие дальнего порядка в расположении атомов облегчает переход материала в "квазижидкое" состояние. Весь имеющийся к настоящему времени экспериментальный материал не противоречит сформулированной в этих работах концепции.

Таким образом, синергические эффекты микропластичности при насыщении водородом или дейтерием металлов подгруппы Va, циркония и палладия, α -железа, АМС и сплавов на основе TiNi есть не что иное, как специфическое проявление ЭПП.

Несмотря на многие общие моменты с ЭПП при традиционных схемах наблюдения этого явления, деформации при насыщении металлов водородом в поле напряжений имеют и существенные отличия: фазовое превращение достигается изотермическим изменением

концентрации одного из компонентов; наблюдаемые деформационные эффекты на порядки превышают максимально достижимые деформации в термодинамически закрытых системах М–Н при термоциклировании в поле напряжений в районе температур фазовых переходов; скорость деформации определяется не только специфической фазовой превращения и величиной приложенных напряжений, но и интенсивностью диффузионного потока водорода в кристаллической решетке матрицы и влиянием водорода (или его изотопов) на снижение эффективного модуля сдвига.

Если обычно ЭПП наблюдается в сплаве постоянного состава при охлаждении (нагреве) в интервале температур фазового перехода, то в нашем случае при неизменной температуре изменяется концентрация водорода (дейтерия) в сплаве. В этом состоит принципиальное отличие деформационных эффектов, наблюдаемых в экспериментах по насыщению водородом металлов в поле напряжений, от классического проявления ЭПП. Последнее и позволило ввести понятие о "концентрационном эффекте пластичности превращения" (см. рис. 5). Существенно и то, что при реализации такого концентрационного ЭПП отбор благоприятных ориентировок кристаллов новой фазы идет не по температуре их образования, поскольку температура остается постоянной в течение всего фазового перехода, а только по ориентационному признаку — согласованно с градиентом поля внутренних или внешних напряжений.

Деформация, обусловленная концентрационным ЭПП, проявляется уже на стадии расслоения твердых растворов, когда вблизи концентрационной границы существования твердого раствора "новая фаза", скорее всего, представляет собой обогащенный водородом кластер, поскольку еще не существует границы раздела как необходимого (по Гиббсу) признака образования новой фазы. Действительно, экспериментами на Pd и Nb показано, что деформации в поле напряжений начинаются несколько раньше, чем при НВ (или охлаждении сплава постоянного состава) достигается граница выделения стабильной гидридной фазы. Чем выше приложенное напряжение, тем при меньших концентрациях (меньших временах насыщения) начинает регистрироваться ППВ и РНВ.

Следовательно, во всех кристаллических металлах и сплавах, где было обнаружено увеличение микродеформации при НВ, образование новой гидридной фазы идет с возникновением на первом этапе обогащенных водородом кластеров, соответствующих твердым растворам с высокой концентрацией водорода (см. [224, 225]). Это так называемые концентрационные волны или концентроны [226]. В последующем упорядочение в них атомов водорода приводит к возникновению водородной подрешетки. Наиболее хорошо это заметно при насыщении водородом палладия ($\alpha \rightarrow \alpha + \beta$) и ниобия ($\alpha \rightarrow \alpha + \alpha' \rightarrow \alpha + \beta$).

В том случае, когда взаимодействие водорода с металлом сопровождается образованием гидридной фазы как устойчивого химического соединения с новым типом кристаллической решетки (например, в титане), синергические эффекты не обнаружены.

Аморфные металлические сплавы, в отличие от их кристаллических аналогов, обладают лишь ближним порядком в расположении атомов. Однако и в этих сплавах введение водорода активизирует деформационные процессы и в некоторых из них может наблюдаться практически полная потеря сопротивления сдвиговым деформациям.

Итак, в ряду АМС Fe–Pd–Zr–Nb–Ta–V–TiNi, в принципе, реализуется единый ведущий механизм, посредством которого осуществляются синергические эффекты деформационного отклика при введении водорода (дейтерия) — деформация пластичности превращения. Создание сверхравновесной концентрации водорода в кристаллической решетке матрицы приводит к возникновению структурных состояний с низким сопротивлением сдвиговой деформации. Последнее облегчает протекание в пересыщенных водородом микрообъемах кооперативных или диффузионно-кооперативных фазовых превращений. Специфика проявления МДП находит отражение в кинетических и иных особенностях обратного механического последствия, ползучести и релаксации напряжений и тесно связана с природой металла и свойствами образующихся гидридных фаз или гидридоподобных комплексов.

Точно так же, как изучение поведения веществ в электрических и магнитных полях является источником информации о строении этих объектов, изучение поведения сплавов М–Н в градиентных концентрационных и деформационных полях является зачастую нетривиальным, а иногда и единственным источником информации о структурно-фазовых превращениях в термодинамически замкнутых и термодинамически открытых системах металл–водород. Уникально высокая диффузионная подвижность атомов водорода и дейтерия в кристаллических решетках некоторых переходных металлов позволяет рассматривать такие системы металл–водород как модельные. Можно полагать, что закономерности, присутствующие в поведении таких систем в высокоградиентных силовых и концентрационных полях, могут иметь место и в других системах, для которых высокая диффузионная подвижность образующих их компонентов обеспечивается лишь при достаточно высоких температурах.

Список литературы

- Карпенко Г В, Крипякевич Р И *Влияние водорода на свойства стали* (М.: Металлургиздат, 1962)
- Śmiałowski M *Hydrogen in Steel* (Oxford: Pergamon Press, 1962)
- Cotterill P *The Hydrogen Embrittlement of Metals* (Oxford: Pergamon Press, 1961) [Коттерилл П *Водородная хрупкость металлов* (М.: Металлургиздат, 1963)]
- Мороз Л С, Чечулин Б Б *Водородная хрупкость металлов* (М.: Металлургия, 1967)
- Колачев Б А *Водородная хрупкость цветных металлов* (М.: Металлургия, 1966) [Translated into English: Kolachev B A *Hydrogen Embrittlement of Nonferrous Metals* (Jerusalem: Israel Program for Scientific Translations, 1968)]
- Гельд П В, Рябов Р А *Водород в металлах и сплавах* (М.: Металлургия, 1974)
- Белоглазов С М *Наводороживание стали при электрохимических процессах* (Л.: Изд-во ЛГУ, 1975)
- Максимов Е Г, Панкратов О А *УФН* **116** 385 (1975) [Maksimov E G, Pankratov O A *Sov. Phys. Usp.* **18** 481 (1975)]
- Похмурский В И, Швед М М, Яремченко Н Я *Влияние водорода на процессы деформирования и разрушения железа и стали* (Киев: Наукова думка, 1977)
- Гельд П В, Рябов Р А, Кодес Е С *Водород и несовершенства структуры металла* (М.: Металлургия, 1979)
- Маричев В А *Защита металлов* **16** (5) 531 (1980)
- Hirth J P *Metal. Trans. A* **11** 861 (1980)
- Alefeld G, Völkl J (Eds) *Hydrogen in Metals* Vol. 1 (Berlin: Springer-Verlag, 1978) [Алефельд Г, Фелькль И (Ред.) *Водород в металлах* Т. 1 (М.: Мир, 1981)]
- Alefeld G, Völkl J (Eds) *Hydrogen in Metals* Vol. 2 (Berlin: Springer-Verlag, 1978) [Алефельд Г, Фелькль И (Ред.) *Водород в металлах* Т. 2 (М.: Мир, 1981)]
- Шаповалов В И *Влияние водорода на структуру и свойства железуглеродистых сплавов* (М.: Металлургия, 1982)
- Birnbaum H K, in *Atom. Fract.: Proc. NATO Adv. Res. Inst.* (New York, 1983) p. 733, Discuss. p. 766
- Савченков Э А, Айткулов П П *Коррозия и защита металлов* (6) 29 (1983)
- Oriani R A, Hirth J P, Smialowski M (Eds) *Hydrogen Degradation of Ferrous Alloys* (Park Ridge, NJ: Noyes Publ., 1985)
- Гельд П В, Рябов Р А, Мохрачева Л П *Водород и физические свойства металлов и сплавов: гидриды переходных металлов* (М.: Наука, 1985)
- Колачев Б А *Водородная хрупкость металлов* (М.: Металлургия, 1985)
- Аркачков Ю И *Водородная коррозия стали* (М.: Металлургия, 1985)
- Швед М М *Изменение эксплуатационных свойств железа и стали под влиянием водорода* (Киев: Наукова думка, 1985)
- Носов В К, Колачев Б А *Водородное пластифицирование при горячей деформации титановых сплавов* (М.: Металлургия, 1986)
- Агеев В Н и др. *Взаимодействие водорода с металлами* (Отв. ред. А П Захаров) (М.: Наука, 1987)
- Fukai Y *The Metal-Hydrogen System: Basic Bulk Properties* (Berlin: Springer-Verlag, 1993)
- Спивак Л В, Скрябина Н Е, Кац М Я *Водород и механическое последствие в металлах и сплавах* (Пермь: Изд-во ПГУ, 1993)
- Белоглазов С М *Электрохимический водород и металлы: Поведение, борьба с охрупчиванием* (Калининград: Изд-во Калининградского гос. ун-та, 2004)
- Goltsov V A (Ed.) *Progress in Hydrogen Treatment of Materials* (Donetsk: Coral Gables Kassiopeya Ltd, 2001)
- Нечаев Ю С *УФН* **171** 1251 (2001) [Nechaev Yu S *Phys. Usp.* **44** 1189 (2001)]
- 3rd Intern. Conf. "Hydrogen Treatment of Materials" (HTM-2001), Donetsk–Mariupol, May 14–18, 2001, Abstracts Book*
- 2nd Intern. Conf. on Environmental Degradation of Engineering Materials, EDEM'2003, 30 June–3 July 2003, Bordeaux, France, Abstracts Book*
- 2nd Intern. Workshop "Interaction of Hydrogen Isotopes with Structural Materials", 12–16 April, 2004, Sarov, Russia, Abstracts Book*
- Intern. Symp. on Metal-Hydrogen Systems: Fundamentals and Applications, 5–10 Sept., 2004, Krakow, Poland, Abstracts Book*
- 2nd Intern. Symp. on Hydrogen in Matter (ISOHIM), 13–17 June, 2005, Uppsala, Sweden, Abstracts Book*
- 3rd Intern. Conf. on Environmental Degradation of Engineering Materials, EDEM'2007, 21–24 May, 2007, Gdańsk–Jastrzebia Góra, Poland, Abstracts Book*
- Galland I, Azou P, Bastien P C R *Acad. Sci. C (Paris)* **268** 27 (1969)
- Asano S, Otsuka R *Scripta Met.* **10** 1015 (1976)
- Lunarska E et al. *Scripta Met.* **17** 705 (1983)
- Flis J, Janko A *Bull. Acad. Polon. Sci. Ser. Sci. Chim.* **12** (1) 17 (1982)
- Flis J *Bull. Acad. Polon. Sci. Ser. Sci. Chim.* **12** 809 (1964)
- Flis J, Smialowski M *Scripta Met.* **13** 641 (1979)
- Lunarska E, Wokulski Z *Acta Met.* **30** 2173 (1982)
- Lunarska E *Wplyw Wodoru na Plastyczne Wlasnosci Zelaza* (Zeszyty Nauk Akad. Gorniczo-Hutnicza, No. 997, Met. Odlewnictwo, No. 101) (Krakow, 1984) p. 66
- Kimura A, Matsui H, Kimura H *Trans. Jpn. Inst. Met. Suppl.* **21** 541 (1980)
- Park C G et al. *Scripta Met.* **14** 279 (1980)
- Kimura A, Birnbaum H K *Scripta Met.* **21** 53 (1987)
- Tabata T, Birnbaum H K *Scripta Met.* **18** 231 (1984)
- Tabata T *Bull. Jpn. Inst. Met.* **24** 485 (1985)
- Hagi H, Hayashi Y, Ohtani N *J. Jpn. Inst. Met.* **42** (2) 124 (1978)
- Hagi H, Hayashi Y *J. Soc. Mater. Sci. Jpn.* **37** 1442 (1988)
- Закрочимски Т *Защита металлов* **19** 733 (1983)
- Lee J-L, Lee J-Y *J. Mater. Sci.* **22** 3939 (1987)
- Choo W Y *J. Mater. Sci.* **19** 2633 (1984)
- Гельд П В и др. *ДАН СССР* **261** 660 (1981)
- Гельд П В и др. *ДАН СССР* **267** 659 (1982)
- Спивак Л В и др. *ФММ* **58** 1215 (1984)
- Скрябина Н Е и др. *Изв. АН СССР. Металлы* (1) 145 (1984)
- Айзензон Е Г и др. *Изв. вузов. Черная металлургия* (8) 74 (1985)
- Айзензон Е Г и др. *Изв. вузов. Черная металлургия* (4) 76 (1985)
- Спивак Л В, Скрябина Н Е *ФММ* **60** 1037 (1985)
- Спивак Л В, Скрябина Н Е, Кузнецов Е В *ФММ* **61** 205 (1986)
- Кац М Я, Скрябина Н Е *Письма в ЖТФ* **12** 21 (1986) [Kats M Ya, Skryabina N E *Sov. Tech. Phys. Lett.* **12** 9 (1986)]
- Гельд П В, Кац М Я, Спивак Л В *ДАН СССР* **286** 106 (1986) [Gel'd P V, Kats M Ya, Spivak L V *Sov. Phys. Dokl.* **31** 71 (1986)]
- Гельд П В, Кац М Я, Спивак Л В *ФММ* **64** 406 (1987)
- Гельд П В и др. *ФММ* **65** 114 (1988)

66. Спивак Л В, Скрябина Н Е *Механизмы упрочнения и свойства металлов* (Отв. ред. С А Головин) (Тула: Изд-во ТПИ, 1988) с. 61
67. Кац М Я, Спивак Л В *ЖТФ* **59** (2) 196 (1989) [Kats M Ya, Spivak L V *Sov. Phys. Tech. Phys.* **34** 252 (1989)]
68. Спивак Л В и др. *ФММ* (6) 142 (1991)
69. Спивак Л В, Кац М Я *Изв. АН СССР. Металлы* (1) 189 (1992)
70. Спивак Л В, Скрябина Н Е *ФММ* **76** (5) 141 (1993)
71. Спивак Л В *Изв. вузов. Черная металлургия* (8) 52 (1993)
72. Спивак Л В, Скрябина Н Е *ФММ* **79** (4) 87 (1995) [Spivak L V, Skryabina N E *Phys. Met. Metallogr.* **79** 414 (1995)]
73. Скрябина Н Е, Спивак Л В *Международ. науч. журн. "Альтернативная энергетика и экология"* (1) 176 (2000)
74. Скрябина Н Е, Спивак Л В *Изв. РАН. Сер. физ.* **67** 1411 (2003) [Skryabina N E, Spivak L V *Bull. Russ. Acad. Sci. Phys.* **67** 1557 (2003)]
75. Спивак Л В, Скрябина Н Е *Международ. науч. журн. "Альтернативная энергетика и экология"* (3) 85 (2003)
76. Кузьмин С Л и др. *ФММ* **57** 612 (1984)
77. Лихачев В А *Изв. вузов. Физика* (5) 20 (1985) [Likhachev V A *Sov. Phys. J.* **28** 355 (1985)]
78. Лихачев В А, Кузьмин С Л, Каменцева З П *Эффект памяти формы* (Л.: Изд-во ЛГУ, 1987)
79. Лихачев В А, Патрикеев Ю И, Шуплецов В Н *ФММ* **61** 121 (1986)
80. Андриевский Р А *Материаловедение гидридов* (М.: Металлургия, 1986)
81. Mueller W M, Blackledge J P, Libowitz G G (Eds) *Metal Hydrides* (New York: Academic Press, 1968) [Мюллер В, Блэкледж Д, Либовиц Д (Ред.) *Гидриды металлов* (М.: Атомиздат, 1973)]
82. Антонова М М *Свойства гидридов металлов*. Справочник (Киев: Наукова думка, 1975)
83. Андриевский Р А, Уманский Я С *Фазы внедрения* (М.: Наука, 1977)
84. Muettterties E L (Eds) *Transition Metal Hydrides* (New York: M. Dekker, 1971) [Мюттертиз Э (Ред.) *Гидриды переходных металлов* (М.: Мир, 1975)]
85. Goldschmidt H J *Interstitial Alloys* (New York: Plenum Press, 1967) [Гольдшмидт Х Дж *Сплавы внедрения* (М.: Мир, 1971)]
86. Доценко В И "Релаксация напряжений в кристаллах", Препринт № 1 (Харьков: Физ.-техн. ин-т низких температур АН УССР, 1979)
87. Butt M Z, Sani M Y *J. Natur. Sci. Math.* **26** (2) 69 (1986)
88. Mazzolai F M Z. *Phys. Chem.* **145** (1–2) 199 (1985)
89. Биленко И А и др. *Вестн. МГУ. Сер. 3 Физ. Астрон.* **30** (5) 90 (1989)
90. Bonneville J *Rev. Phys. Appl.* **23** 677 (1988)
91. Paterson M S *Mech. Mater.* **2** 103 (1983)
92. Абрамова А П и др. *Металлофизика* **8** (2) 28 (1986)
93. Лариков Л Н, Исайчев В И *Диффузия в металлах и сплавах* (Сер. "Структура и свойства металлов и сплавов") (Киев: Наукова думка, 1987)
94. Спивак Л В, Скрябина Н Е *Письма в ЖТФ* **21** (1) 20 (1995) [Spivak L V, Skryabina N E *Tech. Phys. Lett.* **21** 8 (1995)]
95. Спивак Л В, Скрябина Н Е *ФММ* **81** (5) 165 (1996) [Spivak L V, Skryabina N E *Phys. Met. Metallogr.* **81** 574 (1996)]
96. Flanagan T B, Schober T, Wenzl H *Acta Met.* **33** 685 (1985)
97. Пещеренко М П, Спивак Л В *Вестн. Пермского университета. Сер. Физика* (5) 24 (1999)
98. Гольцов В А, Мачикина И Ю, Тимофеев Н И *ФММ* **50** 1299 (1980)
99. Скрябина Н Е, Спивак Л В, Тимофеев Н И *ФММ* **64** 1038 (1987)
100. Спивак Л В и др. *ФММ* **64** 798 (1987)
101. Спивак Л В, Скрябина Н Е *ФММ* **91** (4) 63 (2001) [Spivak L V, Skryabina N E *Phys. Met. Metallogr.* **91** 383 (2001)]
102. Goltsov V A et al., in *Progress in Hydrogen Treatment of Materials* (Ed. V A Goltsov) (Donetsk: Coral Gables Kassiopeya Ltd, 2001) p. 95
103. Гольцов В А, Редько А Л, Глухова Ж Л *ФММ* **95** (1) 21 (2003) [Gol'tsov V A, Red'ko A L, Glukhova Zh L *Phys. Met. Metallogr.* **95** 17 (2003)]
104. Гольцов В А, Глухова Ж Л *ФММ* **90** (4) 68 (2000) [Gol'tsov V A, Glukhova Zh L *Phys. Met. Metallogr.* **90** 382 (2000)]
105. Goltsov V A, Vlasenko N B, in *Progress in Hydrogen Treatment of Materials* (Ed. V A Goltsov) (Donetsk: Coral Gables Kassiopeya Ltd, 2001) p. 203
106. Пузанова И М и др. *Изв. вузов. Физика* (11) 7 (1979) [Puzanova I M et al. *Sov. Phys. J.* **22** 1129 (1979)]
107. Bucur R V *Surf. Coat. Technol.* **28** 413 (1986)
108. Kleperis J J et al. *Phys. Status Solidi A* **81** K121 (1984)
109. Wicke E, Blaurock J J. *Less Common Met.* **130** 351 (1987)
110. Спивак Л В, Скрябина Н Е *Письма в ЖТФ* **20** (16) 20 (1994) [Spivak L V, Skryabina N E *Tech. Phys. Lett.* **20** 653 (1994)]
111. Choo W Y J. *Iron Steel Inst. Jpn.* **70** 1442 (1984)
112. Окраинец П М, Пищак В К *Металлофиз.* **7** (3) 73 (1985)
113. Быстров Л Н, Цепелев А Б *Изв. АН СССР. Металлы* (4) 171 (1984)
114. Tien J K, Yen C T *Adv. Criog. Eng.* **30** 319 (1983)
115. Bonneville J *Rev. Phys. Appl.* **23** 677 (1988)
116. Лепин Г Ф *Ползучесть металлов и критерии жаропрочности* (М.: Металлургия, 1976)
117. Cadek J *Creep Kovových Materiálu* (Praha: Academia, 1984) [Translated into English: *Creep in Metallic Materials* (Amsterdam: Elsevier, 1988)] [Чадек Й *Ползучесть металлических материалов* (М.: Мир, 1987)]
118. Спивак Л В, Скрябина Н Е *ФММ* **58** 200 (1984)
119. Tanabe T, Yamanishi Y, Imoto S *Trans. Jpn. Inst. Met.* **2** (1) 1 (1984)
120. Gupta I, Li J C M *Met. Trans.* **1** 2323 (1970)
121. Smialowski M *Scripta Met.* **13** 393 (1979)
122. Oriani R A, Josephic P H *Met. Trans.* **11** 1803 (1980)
123. Oriani R A, in *Atom. Fract.: Proc. NATO Adv. Res. Sust.* (New York, 1983) p. 795
124. Volke J, in *Metal Hydrides: Proc. NATO Adv. Study Inst.* (New York, 1981) p. 105
125. Кубашевский О *Диаграммы состояния двойных систем на основе железа* (М.: Металлургия, 1985)
126. Завьялов А С *Изв. вузов. Черная металлургия* (1) 102 (1986)
127. Крипякевич В Н и др. *Физико-химическая механика материалов* **7** (3) 60 (1971)
128. Lange K W, Konig N J *Forschungsber. Landes Nordrhein-Westfalen* (2566) 66 (1976)
129. Choo W Y et al. *J. Mater. Sci.* **16** 1285 (1981)
130. Василенко Н И и др. *Физико-химическая механика материалов* **18** (3) 16 (1982)
131. Yamanishi Y et al. *Trans. Jpn. Inst. Met.* **24** (1) 49 (1983)
132. Schurmann E et al. *Stel. Res.* **57** (11) 546 (1986)
133. Spivak L V, Skryabina N E *J. Adv. Mater.* (2) 147 (1995)
134. Исаков М Г, Изотов В И, Филиппов Г А *ФММ* **90** (4) 105 (2000) [Isakov M G, Izotov V I, Filippov G A *Phys. Met. Metallogr.* **90** 418 (2000)]
135. Изотов В И, Поздняков В А, Филиппов Г А *ФММ* **91** (5) 84 (2001) [Izotov V I, Pozdnyakov V A, Filippov G A *Phys. Met. Metallogr.* **91** 509 (2001)]
136. Hirth J P, Carnahan B *Acta Met.* **26** 1795 (1978)
137. Wang Y-B, Chu W-Y, Hsiao C-M *Scripta Met.* **19** 1161 (1985)
138. Zhang T-Y, Chu W-Y, Hsiao C-M *Scripta Met.* **20** 225 (1986)
139. Li J C M, Park C G, Ohr S M *Scripta Met.* **20** 371 (1986)
140. Li J C M et al. *Scripta Met.* **21** 1595 (1987)
141. Rodríguez M V, Ficalora P J *Scripta Met.* **20** 615 (1986)
142. Rodríguez M V, Ficalora P J *Mater. Sci. Eng.* **85** 43 (1987)
143. Бондаренко И Е, Никитенко В И, в сб. *Проблемы прочности и пластичности твердых тел* (Отв. ред. С Н Жуков) (Л.: Наука, 1979) с. 244
144. Микитишин С И *Физико-химическая механика материалов* **20** (3) 23 (1984)
145. Фишгойт А В, Колачев Б А, в сб. *Взаимодействие дефектов кристаллической решетки и свойства металлов* (Отв. ред. С А Головин) (Тула: ТПУ, 1984) с. 3
146. Троицкий О А, Калымбетов П У *Изв. АН СССР. Металлы* (3) 85 (1981)
147. Троицкий О А, Калымбетов П У *ФММ* **51** 1056 (1981)
148. Спицын В И, Троицкий О А *Электропластическая деформация металлов* (М.: Наука, 1985)
149. Tabata T, Birnbaum H K *Scripta Met.* **17** 947 (1983)
150. Matsui H *Bull. Jpn. Inst. Met.* **23** (16) 425 (1984)
151. Robertson I M, Birnbaum H K *Scripta Met.* **18** 269 (1984)
152. Robertson I M, Birnbaum H K *Asta Met.* **34** 353 (1986)
153. Robertson I M et al. *Scripta Met.* **18** 841 (1984)
154. Спивак Л В *Изв. вузов. Черная металлургия* (8) 52 (1993)
155. Кац М Я, Спивак Л В, в сб. *Внутреннее трение и дислокационная структура металлов* (Отв. ред. С А Головин) (Тула: ТПИ, 1990) с. 83
156. Лотков А И, Гришков В Н *Изв. вузов. Физика* **28** (5) 68 (1985) [Lotkov A I, Grishkov V N *Sov. Phys. J.* **28** 390 (1985)]
157. Федотов С Г *ДАН СССР* **270** 625 (1983)
158. Пушин В Г и др. *ФММ* **66** 350 (1988)
159. Кондратьев В В и др. *ФММ* **66** 359 (1988)
160. Asaoka T et al. *J. Inst. Ind. Sci. Univ. Tokyo* **38** (11) 497 (1986)
161. Schmidt R et al. *J. Phys.: Condens. Matter* **1** 2473 (1989)

162. Chao J et al., in *Hydrogen Systems: Intern. Symp., Beijing, China, 7–11 May, 1985, Papers* Vol. 1 (Eds D Nejat Veziroglu, Z Yajie, B Deyou B) (Elmsford, NY: Pergamon Press, 1986) p. 445
163. Степанов И А, Фломенлит Ю М, Займовский В А *ФММ* **55** 612 (1983)
164. Шоршоров М Х и др. *ФММ* **60** 326 (1985)
165. Шоршоров М Х и др. *ДАН СССР* **283** 370 (1985) [Shorshorov M Kh et al. *Sov. Phys. Dokl.* **30** 611 (1985)]
166. Шоршоров М Х и др. *ФММ* **64** 498 (1987)
167. Масленков С Б и др. *Металловедение и термическая обработка материалов* (10) 6 (1988)
168. Масленков С Б и др. *ФММ* **66** 307 (1988)
169. Adachi Y et al. *J. Jpn. Inst. Met.* **54** 525 (1990)
170. Спивак Л В *Вестн. Пермского университета. Сер. Физика* (4) 171 (1994)
171. Спивак Л В, Скрябина Н Е, Хачин В Н *ФММ* **79** (4) 138 (1995) [Spivak L V, Skryabina N E, Khachin V N *Phys. Met. Metallogr.* **79** 450 (1995)]
172. Libowitz G G, Maeland A J *J. Less Common Met.* **101** 131 (1984)
173. Maeland A J, in *Rapidly Quenched Metals: Proc. of the 5th Intern. Conf., Würzburg, Germany, Sept. 3–7, 1984* Vol. 2 (Eds S Steeb, H Warlimont) (Amsterdam: North-Holland, 1985) p. 1507
174. Рошупкин В В и др., в сб. *Теплофизика конденсированных сред* (Отв. ред. И И Новиков) (М.: Наука, 1985) с. 95
175. Koster U, Schroeder H, in *Glass — Current Issues* (Proc. NATO ASI, Ser. E, No. 92, Eds A F Wright, J Dupuy) (Dordrecht: Martinus Nijhoff Publ., 1985) p. 86
176. Chambon A, in *Rapidly Quenched Metals: Proc. of the 5th Intern. Conf., Würzburg, Germany, Sept. 3–7, 1984* Vol. 2 (Eds S Steeb, H Warlimont) (Amsterdam: North-Holland, 1985) p. 1549
177. Kirchheim R *Acta Met.* **30** 1069 (1982)
178. Flis J et al. *Acta Met.* **35** 2071 (1987)
179. Спивак Л В, Хоник В А, Скрябина Н Е *ЖТФ* **65** (5) 104 (1995) [Spivak L V, Khonik V A, Skryabina N E *Tech. Phys.* **40** 463 (1995)]
180. Khonik V A, Spivak L V *Acta Mater.* **44** 367 (1996)
181. Скрябина Н Е, Спивак Л В *Вестн. Пермского университета. Сер. Физика* (4) 171 (1995)
182. Монохин А И и др. *Аморфные сплавы* (М.: Металлургия, 1984)
183. Судзуки К, Фудзимори Х, Хасимото К *Аморфные металлы* (М.: Металлургия, 1987)
184. Скрябина Н Е и др. *Письма в ЖТФ* **22** (23) 36 (1996) [Skryabina N E et al. *Tech. Phys. Lett.* **22** 965 (1996)]
185. Скрябина Н Е и др. *ФММ* **83** (3) 139 (1997) [Skryabina N E et al. *Phys. Met. Metallogr.* **83** 331 (1997)]
186. Хоминский М А и др. *Вестн. Пермского университета. Сер. Физика* (4) 3 (1998)
187. Скрябина Н Е, Петров А С *Вестн. Пермского университета. Сер. Физика* (4) 21 (1998)
188. Spivak L V, Skryabina N Ye *Int. J. Hydrogen Energy* **24** 795 (1999)
189. Скрябина Н Е и др. *Письма в ЖТФ* **26** (21) 26 (2000) [Skryabina N E et al. *Tech. Phys. Lett.* **26** 947 (2000)]
190. Кинев А С и др. *Международ. науч. журн. "Альтернативная энергетика и экология"* **1** 174 (2000)
191. Скрябина Н Е и др. *Металловедение* (6) 29 (2001)
192. Бречко Т М и др. *Письма в ЖТФ* **2004** **30** (9) 68 (2004) [Brezcko T M et al. *Tech. Phys. Lett.* **30** 383 (2004)]
193. Berry V S, Pritchett W C *J. Appl. Phys.* **52** 1865 (1981)
194. Berry V S, Pritchett W C *Phys. Rev. B* **24** 2299 (1981)
195. Berry V S, Pritchett W C *Z. Phys. Chem. Neue Folge* **163** 381 (1989)
196. Павлов В В О "кризисе" кинетической теории жидкости и затвердевания (Екатеринбург: Уральская гос. горно-геологическая академия, 1997)
197. Полухин В А, в сб. *Строение и свойства металлических и шлаковых расплавов: IX Всеросс. конф., Екатеринбург* Т. 1 (1989) с. 19
198. Скрябина Н Е, Спивак Л В *Изв. РАН. Сер. физ.* **65** 1384 (2001) [Skryabina N E, Spivak L V *Bull. Russ. Acad. Sci., Phys.* **65** 1574 (2001)]
199. Спивак Л В *Соросовский образовательный журн.* (10) 108 (1999)
200. Скрябина Н Е, Спивак Л В *Вестн. Пермского университета. Сер. Физика* (6) 13 (2000)
201. Skryabina N, Spivak L *J. Alloys Compounds* **356–357** 630 (2003)
202. Skryabina N et al. *J. Metastable Nanocryst. Mater.* **20–21** 517 (2004)
203. Матвеева Н М и др. *Изв. АН СССР. Металлы* (4) 171 (1989)
204. Rösner H et al. *Mater. Sci. Eng. A* **273–275** 733 (1999)
205. Shelyakov A V et al., in *Shape Memory Alloys: Fundamentals, Modelling and Industrial Applications* (Eds F Trochu, V Brailovski, A Galibois) (Warrendale, PA: Minerals, Metals, & Materials Soc., 1999) p. 295
206. Винтайкин Е З и др. *ФММ* **90** (4) 85 (2000) [Vintaikin E Z et al. *Phys. Met. Metallogr.* **90** 398 (2000)]
207. Rösner H et al. *Acta Mater.* **49** 1541 (2001)
208. Potapov P L, Shelyakov A V, Sxhryvers D *Scripta Mater.* **44** (1) 1 (2001)
209. Скрябина Н Е, Спивак Л В, Шеляков А В *Письма в ЖТФ* **30** (7) 25 (2004) [Skryabina N E, Spivak L V, Shelyakov A V *Tech. Phys. Lett.* **30** 270 (2004)]
210. Спивак Л В и др. *Письма в ЖТФ* **30** (19) 1 (2004) [Spivak L V et al. *Tech. Phys. Lett.* **30** 799 (2004)]
211. Спивак Л В и др. *Изв. РАН. Сер. физ.* **69** 1302 (2005) [Spivak L V et al. *Bull. Russ. Acad. Sci., Phys.* **69** 1459 (2005)]
212. Спивак Л В и др. *Вестн. Пермского университета. Сер. Физика* (1) 21 (2005)
213. Спивак Л В и др. *Вестн. Пермского университета. Сер. Физика* (1) 17 (2005)
214. Спивак Л В и др. *Фундаментальные проблемы современного материаловедения* **2** (2) 105 (2005)
215. Скрябина Н Е и др. *Вестн. Пермского университета. Сер. Физика* (1) 83 (2006)
216. Спивак Л В и др. *Международ. науч. журн. "Альтернативная энергетика и экология"* (1) 37 (2007)
217. Спивак Л В и др. *Вестн. Пермского университета. Сер. Физика* (1) 106 (2007)
218. Спивак Л В, Скрябина Н Е *Изв. вузов. Черная металлургия* (4) 43 (1991)
219. Nicolis G, Prigogine I *Self-Organization in Nonequilibrium Systems* (New York: Wiley, 1977) [Николис Г, Пригожин И *Самоорганизация в неравновесных системах* (М.: Мир, 1979)]
220. Aoki K, in *Progress in Hydrogen Treatment of Materials* (Ed. V A Goltsov) (Donetsk: Coral Gables. Kassiopeya Ltd, 2001) p. 353
221. Шаповалов В И, Григорович В И *ДАН СССР* **267** 877 (1982)
222. Шаповалов В И, Карпов В Ю *Физико-химическая механика материалов* **18** (3) 38 (1982)
223. Шаповалов В И, Карпов В Ю *ФММ* **55** 805 (1983)
224. Хачатурян А Г *Теория фазовых превращений и структура твердых растворов* (М.: Наука, 1974)
225. Устиновщиков Ю И, Пушкарев Б Е *УФН* **176** 611 (2006) [Ustinovshchikov Yu I, Pushkarev B E *Phys. Usp.* **49** 593 (2006)]
226. Кацельсон А А, Олемской А И *Микроскопическая теория неоднородных структур* (М.: Изд-во МГУ, 1987)

Synergy effects in the deformation response of thermodynamically open metal – hydrogen systems

L.V. Spivak

Perm State University, ul. Bukireva 15, 614990 Perm, Russian Federation
Tel. (7-342) 239-6383. E-mail: lspivak@psu.ru

This paper reviews how polycrystalline and amorphous metals respond to the combined effect of a nonuniform force field and a high-intensity hydrogen (deuterium) diffusion flow. It is shown that deformation effects in such thermodynamically open systems result from phase transitions occurring due to changes in hydrogen (deuterium) concentration. The necessary and sufficient criteria for observing such synergy effects are formulated. It is shown that deformation response in a nonuniform stress field is a very sensitive means for indicating first and second order structural phase transitions in metal – hydrogen systems.

PACS numbers: **61.43.-j**, **61.72.-y**, **62.20.-x**, 81.05.Bx
Bibliography — 226 references

DOI: 10.3367/UFN.0178.200809a.0897
Received 24 October 2007, revised 30 April 2008