

МОРФОЛОГИЯ ПРОДУКТОВ ГИДРИДНЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ В РАЙОНЕ КУПОЛА ДВУХФАЗНОЙ ОБЛАСТИ СИСТЕМЫ Pd – H

Г. И. ЖИРОВ¹⁾

¹⁾Белорусский национальный технический университет,
пр. Независимости, 65, 220013, г. Минск, Беларусь

Изложены результаты систематического исследования развития гидридных фазовых превращений в районе купола двухфазной области термодинамически открытой системы Pd – H. Инициация прямого гидридного фазового превращения произведена путем повышения давления водорода. Обсуждены морфологические особенности протекания прямых гидридных фазовых превращений. Показано, что фазово-структурная и морфологическая специфика развития гидридных превращений $\alpha \rightarrow \beta$ определяется характерными особенностями возникающих водородных напряжений: при инициации путем повышения давления водорода на начальных этапах главную роль играют водородные концентрационные напряжения. Результаты экспериментов свидетельствуют, что по мере приближения температуры гидридного превращения $\alpha \rightarrow \beta$ к точке $T_{кр}$ и увеличения скорости подачи водорода вклад механизма зарождения и роста новой фазы в превращение постепенно уменьшается и исчезает, а вклад механизма роста выделений β -фазы от острых краев выделившихся зерен увеличивается. Рассмотрено влияние водородных концентрационных и водородных фазовых напряжений на морфологию продуктов фазового превращения. Анализ результатов проведен исходя из представлений о диффузионно-кооперативной природе гидридных фазовых превращений.

Ключевые слова: гидридное фазовое превращение; система Pd – H; гидрид палладия; морфология продуктов превращения; водородная обработка; водородные концентрационные напряжения; водородные фазовые напряжения.

MORPHOLOGY OF THE PRODUCTS OF HYDRIDE TRANSFORMATIONS IN THE CUPOLA TWO-PHASE REGION OF THE Pd – H SYSTEM

G. I. ZHIROV^a

^aBelarusian National Technical University, 65 Niezaliežnasci Avenue, Minsk 220013, Belarus

In this paper, we present the results of a systematic study of the development of hydride phase transformations in the cupola two-phase region of thermodynamically open Pd – H system. The direct hydride phase transformation was initiated by increasing the hydrogen pressure. The morphological features of the course of direct hydride phase transformations are discussed. It is shown that the phase-structural and morphological peculiarities of the development of hydride $\alpha \rightarrow \beta$ transformations is determined by the characteristic features of the emerging hydrogen stresses: when initiating by

Образец цитирования:

Жиров ГИ. Морфология продуктов гидридных превращений в районе купола двухфазной области системы Pd – H. Журнал Белорусского государственного университета. Физика. 2023;1:34–42.
<https://doi.org/10.33581/2520-2243-2023-1-34-42>

For citation:

Zhirov GI. Morphology of the products of hydride transformations in the cupola two-phase region of the Pd – H system. Journal of the Belarusian State University. Physics. 2023;1:34–42. Russian.
<https://doi.org/10.33581/2520-2243-2023-1-34-42>

Автор:

Григорий Иванович Жиров – кандидат физико-математических наук; доцент кафедры технической физики факультета информационных технологий и робототехники.

Author:

Gregory I. Zhirov, PhD (physics and mathematics); associate professor at the department of technical physics, faculty of information technology and robotics.
hytro-hydro@mail.ru

increasing the hydrogen pressure at the initial stages, the hydrogen concentration stresses play the main role. The results of the experiments showed that as the temperature of the hydride $\alpha \rightarrow \beta$ transformation approaches the point T_{cr} and the hydrogen supply rate increases, the contribution of the nucleation and growth mechanism of a new phase to the transformation gradually decreases and disappears. And the contribution of the growth mechanism of β phase precipitations from the sharp edges of the precipitated grains increases. The discussion considers the influence of hydrogen concentration and hydrogen phase stresses on the morphology of the products of phase transformation. The analysis of the results was carried out from the concept of the diffusion-cooperative nature of hydride phase transformations.

Keywords: hydride phase transformation; Pd – H system; palladium hydride; morphology of the products of transformation; hydrogen treatment; hydrogen concentration stresses; hydrogen phase stresses.

Введение

В физике твердого тела и физике металлов общеизвестным фактом является то, что в результате внешнего воздействия в полиморфных материалах реализуются фазовые превращения (мартенситные, бейнитные, диффузионные, превращения смешанного типа и т. д.) [1–4].

В термодинамически открытых системах фазовые переходы могут быть вызваны как изменением температуры, так и изменением давления. Одним из видов фазовых превращений, индуцированных водородом в системах Me – H [5], являются гидридные превращения, которые имеют особую диффузионно-кооперативную природу [6–8]. Сущность этой природы [6] заключается в том, что в неравновесных условиях в системах Me – H имеют место взаимозависимые и взаимообусловленные синергетические перестройки водородной подсистемы и металлической матрицы (кристаллической решетки), осуществляемые принципиально разными способами. Водородная подсистема перестраивается диффузионным путем, а кристаллическая решетка – по кооперативному мартенситоподобному механизму.

Важной отличительной чертой гидридных (диффузионно-кооперативных) фазовых превращений является то, что в их развитии огромную роль играют возникновение, перераспределение и релаксация внутренних водородных напряжений [5; 6]. В настоящее время известны два типа водородных напряжений [6]:

- водородные фазовые (ВФ) напряжения, обусловленные разностью удельных объемов превращающихся фаз и бездиффузионным механизмом перестройки их кристаллических решеток [9];
- водородные концентрационные (ВК) напряжения, возникающие в металле при наличии градиентов концентрации водорода.

Фундаментальная особенность гидридных превращений заключается в том, что поля упругих напряжений и поля концентрации водорода взаимосвязаны и взаимообусловлены. Они синергетически реагируют на все изменения внешних параметров и на ход развития гидридного превращения [6].

Материалы и методы исследования

Материалом для исследований служил палладий чистотой 99,98 %, который содержал следующие микропримеси: Pt (0,009 %), Rh (0,002 %), Fe (0,002 %), Ir, Au, Ni, In, Si (не более 0,0001 %).

Из указанного материала была изготовлена проволока диаметром 0,5 мм. В состоянии поставки палладий имел следующие механические характеристики: предел прочности – 297 Н/мм²; условный предел текучести – 224 Н/мм²; относительное удлинение – 1,1 %.

Проволочные образцы палладия длиной 23 мм и диаметром 0,5 мм предварительно изгибали П-образно. Затем их отжигали в вакууме (~1 Па) при температуре 1000 °С в течение 1 ч и охлаждали вместе с печью до комнатной температуры. Величина зерна палладия после отжига составляла 150 мкм.

На верхней части образцов готовили металлографические шлифы по методике, сводящей к минимуму наклеп в приповерхностных слоях образца. Для этого П-образный образец зажимали двумя пластиковыми пластинами в мини-струбцине. Затем поверхность образца шлифовали на фотобумаге с использованием мелкодисперсной алмазной пасты. В процессе шлифования верхняя часть образца стачивалась на глубину 0,1–0,2 мм, в среднем площадь шлифа составляла около 0,45 × 2,60 мм. Окончательное полирование осуществляли на влажной бархатной ткани. После полировки шлиф извлекали из струбцины и монтировали в рабочую камеру водородно-вакуумной установки ВВУ-2, которая подробно описана в работе [10]. Данная установка позволяет реализовать на одном образце две методики изучения процессов, протекающих на поверхности и в объеме палладиевого образца в ходе водородной обработки, т. е. одновременно исследовать изменения поверхностного рельефа по методике оптической видеомикроскопии и кинетику протекающих в объеме образца процессов по методике измерения электросопротивления.

Схемы водородных обработок представлены на рис. 1.

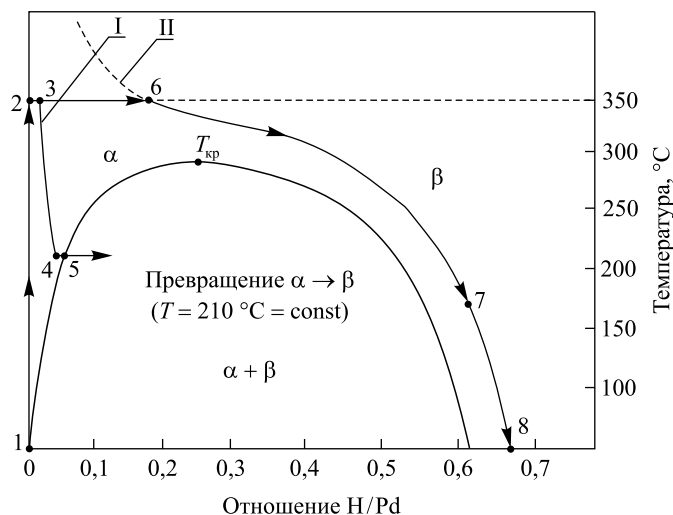


Рис. 1. Схемы водородных обработок палладия для получения исходных отожженных сплавов палладий – водород и инициации в них индуцированных водородом фазово-структурных превращений:
I – изобара 0,6 МПа; II – изобара 2,3 МПа

Fig. 1. Schemes of hydrogen treatment of palladium to obtain initial annealed palladium – hydrogen alloys and initiate hydrogen-induced phase-structural transformations:
I – isobar 0.6 MPa; II – isobar 2.3 MPa

Эксперименты были проведены в следующем порядке. Образец помещали в рабочую камеру установки ВВУ-2, которую затем вакуумировали и нагревали до температуры 350 °С (см. рис. 1, точка 2). После этого в рабочую камеру напускали газообразный водород со скоростью 0,1–0,2 МПа/мин до давления 0,6 МПа (см. рис. 1, точка 3). Процесс сорбции водорода образцом контролировали по изменению электросопротивления, которое пропорционально концентрации водорода в образце. Далее осуществляли выдержку образца в течение 30 мин до полной стабилизации его удельного электросопротивления, что свидетельствовало об окончании процесса поглощения водорода. Важно, что указанные условия ($T = 350$ °С, $P_{H_2} = 0,6$ МПа) соответствуют условиям однофазной (α -фаза) области системы Pd – H [11]. После выдержки образец охлаждали со скоростью 2–3 °С/мин, сохраняя постоянное давление. При этом фигуративная точка образца переходила к двухфазной ($\alpha + \beta$)-области со стороны α -области. Если охлаждение проводить в условиях, близких к равновесным, со скоростью 2–3 °С/мин [9], то фигуративная точка образца, согласно работе [11], движется практически по изобаре 0,6 МПа, а поверхность шлифа, как показали ранее проведенные эксперименты [9], остается плоской и практически полностью неизменной. Достигнув температуры 210 °С (см. рис. 1, точка 4), проводили выдержку до полной стабилизации удельного электросопротивления. При этой же температуре далее осуществляли насыщение образца водородом путем повышения его давления до значения критической равновесной точки на бинадали системы Pd – H (см. рис. 1, точка 5) со стороны α -области (табл. 1).

Инициацию прямых гидридных превращений производили путем повышения давления водорода. Условия инициации данных превращений приведены в табл. 1. Также в ней представлены значения критических точек на бинадали, которые соответствуют условиям эксперимента.

Таблица 1

Условия инициации прямых гидридных фазовых превращений в сплавах α -PdH_{max} путем повышения давления водорода

Table 1

Conditions for initiating direct hydride phase transformations in α -PdH_{max} alloys by increasing the hydrogen pressure

№ п/п	Начальные условия экспериментов			Параметры повышения давления			Длительность превращения (τ), с
	$T_{кр}$, °С	$P_{H_2, кр}$, МПа	Состав сплава PdH _x	Средняя скорость напуска водорода, МПа/мин	ΔP_{H_2} , МПа	$P_{H_2, max}$, МПа	
1	230	0,68	PdH _{0,1}	1,1	0,15	0,83	25
2	250	1,00	PdH _{0,12}	1,6	0,15	1,15	—
3	270	1,40	PdH _{0,17}	2,0	0,15	1,55	—

В каждой серии экспериментов отработывали методику достаточно сильного водородного воздействия и находили параметры, при которых в сплавах PdH_x обеспечивается развитие ожидаемых фазово-структурных превращений. Во многих случаях для достижения поставленной цели требовалось существенно «ужесточить» параметры водородной обработки: быстро изменять температуру обработки и (или) существенно повышать давление газообразного водорода.

Таблица 2

Экспериментальные параметры водородных обработок,
обеспечивающих получение отожженных сплавов палладий – водород

Table 2

Experimental parameters of hydrogen treatments providing
production of annealed palladium – hydrogen alloys

Изменяемая величина	Интервал значений
Скорость нагрева (охлаждения) в вакууме, °C/мин	5–7 (3–5)
Скорость нагрева (охлаждения) в водороде, °C/мин	2–4 (2–3)
Скорость напуска (эвакуации) водорода, МПа/мин	0,1–0,2 (0,05–0,10)
Среднее время выдержки в вакууме, мин	Около 10
Среднее время выдержки в водороде, мин	Не менее 10

При проведении пилотных экспериментов и отработке методики в настоящей работе впервые установлено, что важным фактором водородного воздействия на металл является не только собственно повышение давления водорода, но и сопряженное с ним увеличение скорости подачи водорода $\left(\frac{\Delta P_{H_2}}{\Delta \tau}\right)$ (табл. 2). В некоторых экспериментах $\frac{\Delta P_{H_2}}{\Delta \tau}$ приходилось поднимать до предельных возможностей установки ВВУ-2. Такой способ резкого насыщения металла водородом для краткости мы называем «водородным ударом», что аналогично термину «тепловой удар», используемому в теории упругости [12; 13].

Результаты экспериментов

Эксперимент № 1. На рис. 2 представлены результаты изучения изменений поверхности шлифа сплава $\text{PdH}_{0,1}$ при $T = 230^\circ\text{C} = \text{const}$. Как видно из табл. 2, для инициации изменений поверхности скорость подачи водорода пришлось увеличить до 1,1 МПа/мин.

Из сравнения фотографий, приведенных на рис. 2, *а* и *б*, следует, что изменения поверхности сплава начинались со сдвига зерен. Как было описано в работе [9], при этом наблюдалось переформирование зеренной структуры и имело место временное выпучивание отдельных зерен (см. рис. 2, *в* и *г*). Далее происходило некоторое выравнивание зерен. В конечном виде (см. рис. 2, *д*) шлиф представляет собой достаточно гладкую поверхность лишь со слабыми проявлениями границ зерен.

Как видно из табл. 2, прямое гидридное превращение с полным переходом в β -область в указанных условиях развивается достаточно быстро и полностью заканчивается на поверхности за 25 с. При этом классический механизм зарождения и роста новой фазы, наблюдавшийся в предыдущих экспериментах, в данном случае не работает.

Эксперименты № 2 и 3. Описанный в эксперименте № 1 механизм изменения поверхности сплава $\text{PdH}_{0,1}$ еще более ярко проявляется в экспериментах № 2 и 3, выполненных при $T = 250^\circ\text{C}$ и $T = 270^\circ\text{C}$ соответственно, т. е. при температурах, весьма близких к $T_{\text{кр}} = 292^\circ\text{C}$. В этих условиях эксперименты пришлось проводить с еще более высокой средней скоростью подачи водорода (1,6 и 2,0 МПа/мин соответственно). На рис. 3 представлены результаты экспериментов для сплава $\text{PdH}_{0,12}$, а на рис. 4 – для сплава $\text{PdH}_{0,17}$.

Как видно из рис. 3, *а – в*, и рис. 4, *а – г*, основные изменения поверхности шлифа заключались лишь в проявлении границ зерен металла. Необходимо отметить, что, как и в эксперименте № 1, в процессе сдвига имела место некоторая «игра» зерен относительно друг друга. В конце концов происходило общее сглаживание выделившихся зерен. Однако в целом конечный сдвиг зерен был необратимым и оставался таковым при охлаждении до нормальных условий (см. рис. 3, *в*, и рис. 4, *д*).

В заключение необходимо подчеркнуть, что в результате экспериментов № 2 и 3, как это фиксировалось по изменению электросопротивления, система $\text{Pd} - \text{H}$ переходила в β -область. Иными словами, гидридные превращения развивались в согласии с диаграммой состояния $\text{Pd} - \text{H}$, но без характерных признаков механизма зарождения и роста новой фазы на поверхности сплавов палладий – водород.

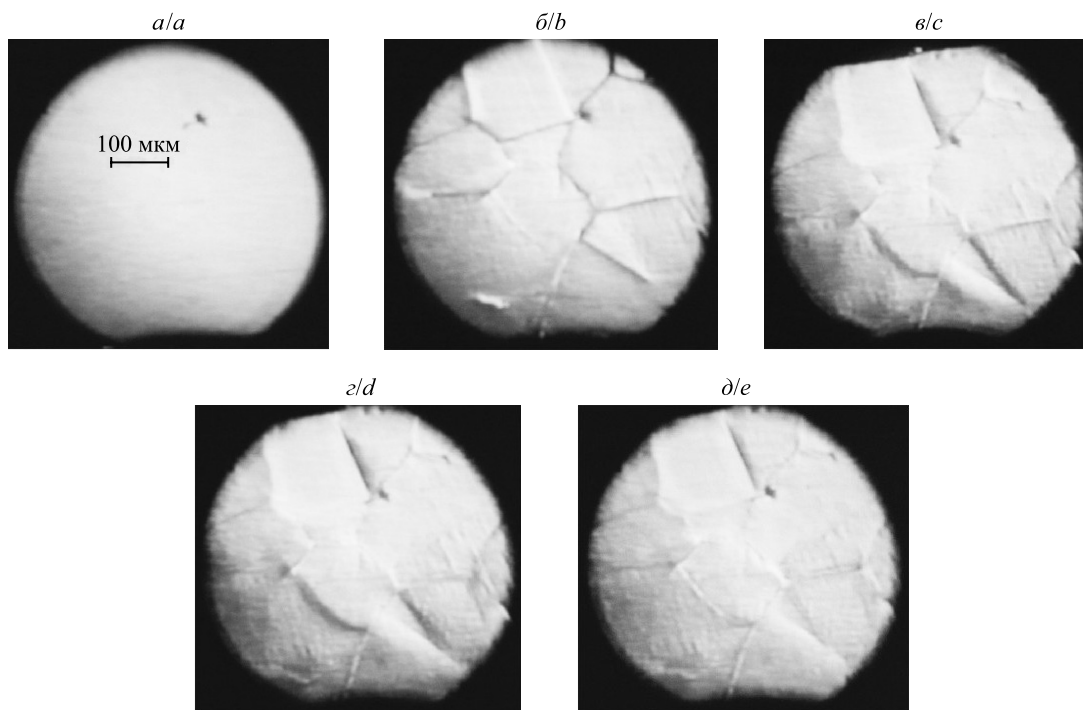


Рис. 2. Изменения полированной поверхности сплава $\text{PdH}_{0.1}$, вызванные инициацией прямого гидридного фазового превращения $\alpha \rightarrow \beta$ путем повышения давления при $T = 230^\circ\text{C} = \text{const}$.
Время от начала приповерхностных изменений: $a - 0$ с; $b - 1$ с; $c - 4$ с; $d - 11$ с; $e - 25$ с

Fig. 2. Changes in the polished surface of the $\text{PdH}_{0.1}$ alloy caused by the initiation of a direct $\alpha \rightarrow \beta$ hydride phase transformation by increasing pressure at $T = 230^\circ\text{C} = \text{const}$.
Time from the beginning of near-surface changes: $a - 0$ s; $b - 1$ s; $c - 4$ s; $d - 11$ s, $e - 25$ s

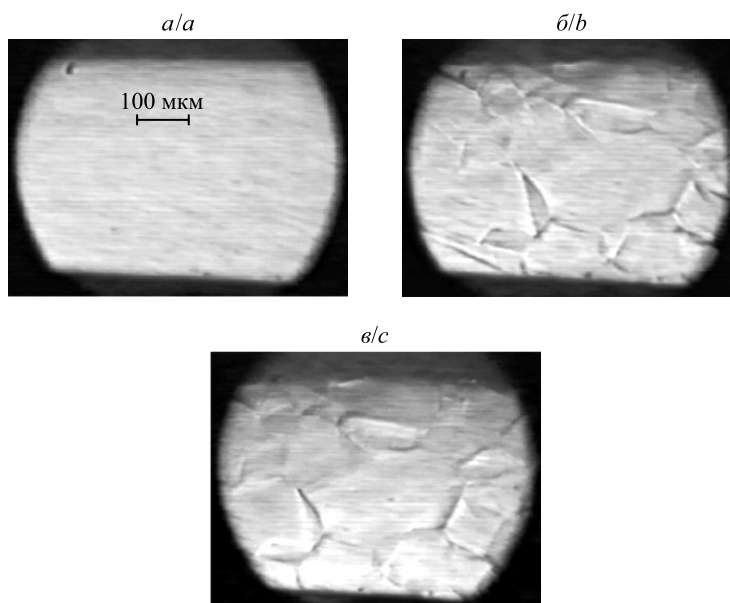


Рис. 3. Изменения полированной поверхности сплава $\text{PdH}_{0.12}$, инициированные повышением давления при $T = 250^\circ\text{C} = \text{const}$.
Время от начала приповерхностных изменений: $a - 0$ с; $b - 1$ с; $c - 7$ с

Fig. 3. Changes in the polished surface of the $\text{PdH}_{0.12}$ alloy initiated by an increase in pressure at $T = 250^\circ\text{C} = \text{const}$.
Time from the beginning of near-surface changes: $a - 0$ s; $b - 1$ s; $c - 7$ s

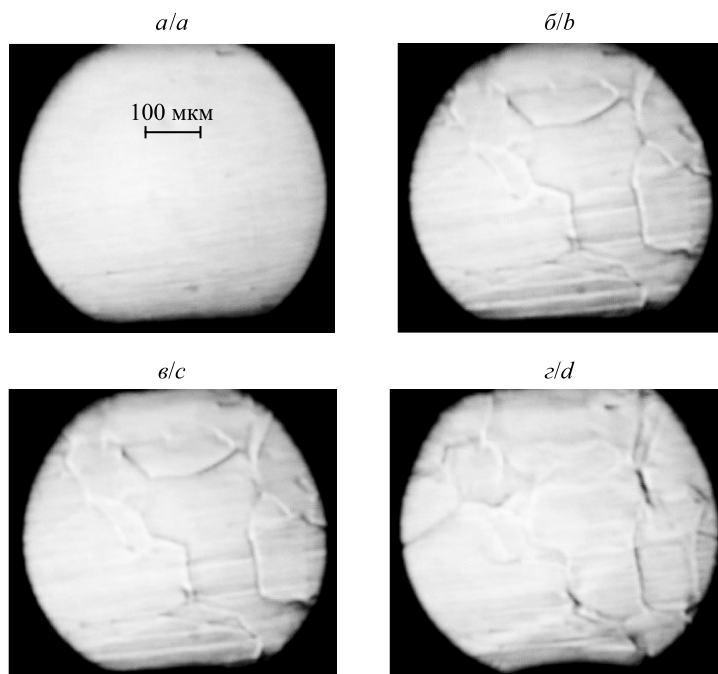


Рис. 4. Изменения полированной поверхности сплава $\text{PdH}_{0.17}$, инициированные повышением давления при $T = 270\text{ }^{\circ}\text{C} = \text{const}$.
Время от начала приповерхностных изменений: $a - 0\text{ с}$; $b - 1\text{ с}$; $c - 2\text{ с}$; $d - 5\text{ с}$

Fig. 4. Changes in the polished surface of the $\text{PdH}_{0.17}$ alloy initiated by an increase in pressure at $T = 270\text{ }^{\circ}\text{C} = \text{const}$.

Time from the beginning of near-surface changes: $a - 0\text{ s}$; $b - 1\text{ s}$; $c - 2\text{ s}$; $d - 5\text{ s}$

Обсуждение результатов

Как отмечено выше, в полиморфных твердых телах фазовые переходы могут быть вызваны как изменением температуры (обычно при нормальном давлении), так и повышением давления.

Однако в силу различных причин, и главным образом ввиду сложности проведения эксперимента со сверхвысоким давлением (иначе эффекты малы) [14], сложившиеся представления о природе и возможных структурных механизмах фазовых превращений в металлах (прежде всего в сталях и сплавах на основе железа, титана и других полиморфных металлов) преимущественно были сформированы на основе экспериментов, когда фазовые превращения в полиморфных материалах вызываются охлаждением или нагревом с различными скоростями и в разных практических условиях. В результате такого воздействия, как уже было сказано во введении, в полиморфных материалах реализуются мартенситные, бейнитные, диффузионные превращения, а также превращения смешанного типа и т. д. [15].

Эксперименты, описанные в данной работе, открывают возможность для выявления некоторых конкретных особенностей гидридных фазовых превращений в системах $\text{Me} - \text{H}$ при их термодинамической открытости и обмене с внешней средой не только энергией, но и веществом (водородом).

До начала водородного воздействия путем повышения давления водорода в исходных сплавах отсутствуют как ВК-напряжения, так и ВФ-напряжения (нет ни градиентов концентрации водорода, ни выделений β -фазы). В результате повышения давления водорода возникает термодинамическая движущая сила, инициирующая поглощение сплавом водорода и развитие гидридного превращения $\alpha \rightarrow \beta$. Очевидно, что такой способ водородного воздействия практически сразу вызывает появление градиентов концентрации водорода в масштабах всей поверхности образца, что обуславливает развитие восходящей диффузии водорода из глубины образца к его поверхности. Это приводит к немедленному возникновению и перманентному переформированию сложной системы ВК-напряжений в масштабах всего образца. Особенности и последствия такого способа водородного воздействия на металл («водородный удар») уже обсуждались в работе [9], когда дополнительное насыщение палладия водородом проводили в однофазной α -области ($T > T_{\text{кр}}$), что вызывало сдвиг зерен в приповерхностных слоях сплавов палладий – водород.

В рассматриваемых условиях (по сравнению с теми условиями, которые были описаны в работе [9]) ситуация весьма сильно осложняется: всякое насыщение водородом приповерхностного слоя исходного сплава PdH_x вызывает необходимость развития в этом слое гидридного фазового перехода $\alpha \rightarrow \beta$. Как

показали выполненные эксперименты, в случае повышения давления водорода при относительно низких температурах на первых этапах превращение реализуется по механизму зарождения и роста новой фазы. При этом имеет место зарождение весьма ограниченного числа центров β -фазы (как правило, один – два зародыша), которые затем растут и образуют массивные выделения β -фазы. Естественно, что зарождение и рост выделений β -фазы вызывают появление ВФ-напряжений, которые по сравнению с уже «работающими» ВК-напряжениями, по-видимому, играют второстепенную роль.

С повышением температуры указанные морфологические особенности в целом сохраняются, но теперь их можно экспериментально вызывать, если все более и более увеличивать скорость напуска водорода при исходных «водородных ударах» (см. табл. 1). Необходимость такого «ужесточения» водородного воздействия в целом понятна и обусловлена необходимостью удерживать (на начальном этапе воздействия) высокие значения ВК-напряжений. Действительно, с ростом температуры ВК-напряжения снижаются из-за уменьшения разности концентраций водорода (Δx) в фазах $\alpha_{\max}$ -PdH_x и $\beta_{\min}$ -PdH_{x + Δx}, что наглядно видно из рис. 5, где представлена зависимость Δx от температуры, построенная по данным работ [16–18]. По этой причине усиление водородного воздействия теперь экспериментально достигается путем более быстрого исходного подъема концентрации водорода в приповерхностном слое палладия и, соответственно, развития восходящей диффузии водорода.

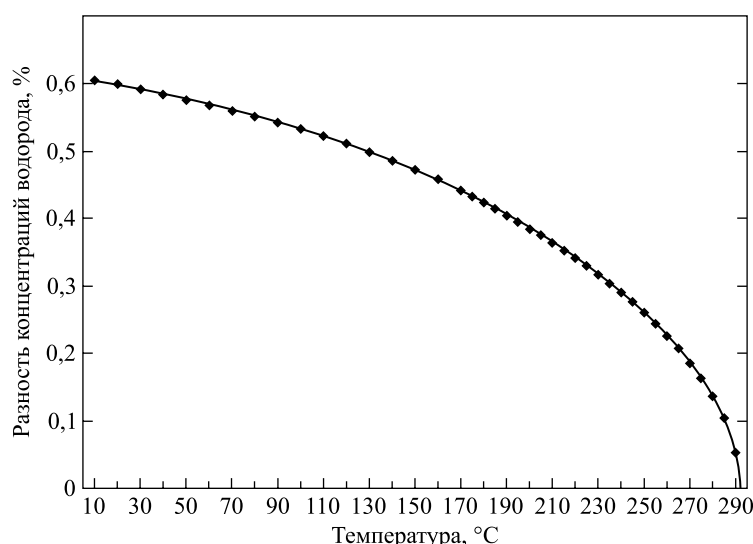


Рис. 5. Зависимость разности концентраций водорода в превращающихся фазах $\alpha_{\max}$ -PdH_x и $\beta_{\min}$ -PdH_{x + Δx} от температуры при изотермических гидридных превращениях

Fig. 5. Temperature dependence of the difference in hydrogen concentrations in the transforming phases $\alpha_{\max}$ -PdH_x and $\beta_{\min}$ -PdH_{x + Δx} during isothermal hydride transformations

В целом особенность проведенных экспериментов состоит в том, что в каждом из реализованных способов инициации гидридных фазовых превращений на начальном этапе водородного воздействия доминировала какая-то одна система водородных напряжений, а именно либо ВФ-напряжения, либо ВК-напряжения. Это и определяло специфику поведения системы Pd – H при переходах $\alpha \rightarrow (\alpha + \beta) \rightarrow \beta$ в конкретных условиях экспериментов.

Естественно, что при температурах, близких к точке $T_{\text{кр}} = 292$ °C, ВК- и ВФ-напряжения ослабевают настолько, что полированная поверхность палладия уже не претерпевает никаких изменений при переходе фигуративной точки системы из α -области в β -область [19].

Выполненные в данной работе эксперименты выявили новые важные структурно-морфологические особенности гидридных превращений при их инициации в районе купола двухфазной ($\alpha + \beta$)-области системы Pd – H. Естественно было предположить, что описанные в публикации [20] водородофазовый наклеп и сопровождающие его структурные изменения палладия будут иметь свои особенности, если гидридные фазовые превращения осуществлять в условиях, принятых в настоящей работе.

Заключение

Систематически изучены *in situ* с видеозаписью и покадровым анализом гидридные фазовые превращения в приповерхностных слоях сплавов палладий – водород в районе купола двухфазной области и установлены их структурно-морфологические особенности в зависимости от используемых способов

инициации превращений и условий их осуществления (по отношению к критической температуре системы Pd – H).

Экспериментально установлено, что гидридные фазовые превращения $\alpha \rightarrow \beta$ в сплавах, инициированные повышением давления газообразного водорода, подчиняются следующим фазово-структурным закономерностям.

1. При указанном способе инициации гидридные фазовые превращения $\alpha \rightarrow \beta$ реализуются по смешанному механизму. Зарождение и рост массивных выделений β -фазы сопровождаются сдвигом зерен с последующим ростом выделений β -фазы от острых краев выделившихся зерен.

2. По мере приближения температуры гидридного превращения $\alpha \rightarrow \beta$ к точке $T_{кр}$ и увеличения мощности «водородных ударов» вклад механизма зарождения и роста новой фазы в превращение постепенно уменьшается и исчезает, а вклад механизма роста выделений β -фазы от острых краев выделившихся зерен увеличивается.

Результаты экспериментов обсуждены исходя из представлений, что гидридные превращения по своей природе являются диффузионно-кооперативными фазовыми превращениями, а водородное воздействие вызывает в металле возникновение, перераспределение и релаксацию водородных (ВФ и ВК) напряжений. Высказана гипотеза, что фазово-структурная и морфологическая специфика развития гидридных превращений $\alpha \rightarrow \beta$ определяется характерными особенностями возникающих водородных напряжений: при инициации путем повышения давления водорода на начальных этапах главную роль играют ВК-напряжения.

Выполненные в данной работе эксперименты выявили новые важные структурно-морфологические особенности гидридных превращений при их инициации в районе купола двухфазной ($\alpha + \beta$)-области системы Pd – H.

Библиографические ссылки

1. Федотов АК. *Физическое материаловедение. Часть 2. Фазовые превращения в металлах и сплавах*. Минск: Вышэйшая школа; 2012. 446 с.
2. Попов АА, Жиликова МА, Зорина МА. *Фазовые и структурные превращения в металлических сплавах*. Екатеринбург: Издательство Уральского университета; 2018. 316 с.
3. Разумов ИК, Горностырев ЮН, Кацнельсон МИ. К теории фазовых превращений в железе и стали на основе первопринципных подходов. *Физика металлов и металловедение*. 2017;118(4):380–408.
4. Спивак ЛВ, Щепина НЕ. Калориметрические эффекты при структурно-фазовых превращениях в металлах и сплавах. *Физика металлов и металловедение*. 2020;121(10):1059–1087.
5. Ngene P, Longo A, Mooij L, Bras W, Dam B. Metal-hydrogen systems with an exceptionally large and tunable thermodynamic destabilization. *Nature Communications*. 2017;8:1846. DOI: 10.1038/s41467-017-02043-9.
6. Goltsov VA, editor. *Progress in hydrogen treatment of materials*. Donetsk: Kassiopeya; 2001. 543 p.
7. Карпенко ГВ, Крипьякевич РИ. *Влияние водорода на свойства стали*. Москва: Металлургиздат; 1962. 197 с.
8. Склюев ПВ. *Водород и флокены в крупных поковках*. Москва: Машгиз; 1963. 188 с.
9. Жиров ГИ, Гольцова МВ. Сдвиг зерен в палладии и сплавах PdH_x при водородных ударах. *Физика металлов и металловедение*. 2002;94(3):66–71.
10. Гольцова МВ. Відеозапис зворотних гідридних перетворень в системі Pd – H. У: *Наукові праці Донецького національного технічного університету. Серія: Металургія. Випуск 40, том 2*. Донецьк: Донецький національний технічний університет; 2002. с. 99–104.
11. Вике Э, Бродовский Х. Водород в палладии и сплавах палладия. В: Алефельд Г, Фёлькль И, редакторы. *Водород в металлах. Том 2. Прикладные аспекты*. Москва: Мир; 1981. с. 91–189 (Проблемы прикладной физики).
12. Коваленко АД. *Основы термоупругости*. Киев: Наукова думка; 1970. 307 с.
13. Тимошенко СП, Гудьер Дж. *Теория упругости*. Рейтман МИ, переводчик; Шапиро ГС, редактор. 2-е издание. Москва: Наука; 1979. 560 с.
14. Favier F, Walter EC, Zach MP, Benter T, Penner RM. Hydrogen sensors and switches from electrodeposited palladium mesowire arrays. *Science*. 2001;293(5538):2227–2231. DOI: 10.1126/science.10631.
15. Новиков ИИ. *Теория термической обработки металлов*. 4-е издание. Москва: Металлургия; 1986. 480 с.
16. Фромм Е, Гебхардт Е. *Газы и углерод в металлах*. Бурцев ВТ, переводчик; Линчевский БВ, редактор. Москва: Металлургия; 1980. 711 с.
17. Алефельд Г, Фёлькль И, редакторы. *Водород в металлах. Том 1. Основные свойства*. Москва: Мир; 1981. 476 с. (Проблемы прикладной физики).
18. Алефельд Г, Фёлькль И, редакторы. *Водород в металлах. Том 2. Прикладные аспекты*. Москва: Мир; 1981. 431 с. (Проблемы прикладной физики).
19. Гольцова МВ, Артеменко ЮА, Жиров ГИ. Гидридные превращения: природа, кинетика, морфология. *Альтернативная энергетика и экология (ISJAE)*. 2014;1:70–84.
20. Жиров ГИ. Водородофазовый наклеп палладия в результате обратного $\beta \rightarrow \alpha$ гидридного фазового превращения. *Альтернативная энергетика и экология (ISJAE)*. 2014;1:85–96.

References

1. Fedotov AK. *Fizicheskoe materialovedenie. Chast' 2. Fazovye prevrashcheniya v metallakh i splavakh* [Physical materials science. Part 2. Phase transformations in metals and alloys]. Minsk: Vyshhejschaja shkola; 2012. 446 p. Russian.
2. Popov AA, Zhilyakova MA, Zorina MA. *Fazovye i strukturnye prevrashcheniya v metallicheskih splavakh* [Phase and structural transformations in metal alloys]. Ekaterinburg: Izdatel'stvo Ural'skogo universiteta; 2018. 316 p. Russian.
3. Razumov IK, Gornostyrev YuN, Katsnel'son MI. [On the theory of phase transformations in iron and steel based on first-principles approaches]. *Fizika metallov i metallovedenie*. 2017;118(4):380–408. Russian.
4. Spivak LV, Shchepina NE. [Calorimetric effects in structural-phase transformations in metals and alloys]. *Fizika metallov i metallovedenie*. 2020;121(10):1059–1087. Russian.
5. Ngene P, Longo A, Mooij L, Bras W, Dam B. Metal-hydrogen systems with an exceptionally large and tunable thermodynamic destabilization. *Nature Communications*. 2017;8:1846. DOI: 10.1038/s41467-017-02043-9.
6. Goltsov VA, editor. *Progress in hydrogen treatment of materials*. Donetsk: Kassiopeya; 2001. 543 p.
7. Karpenko GV, Kripyakevich RI. *Vliyanie vodoroda na svoystva stali* [Effect of hydrogen on steel properties]. Moscow: Metallurgizdat; 1962. 197 p. Russian.
8. Sklyuev PV. *Vodorod i flockeny v krupnykh pokovkakh* [Hydrogen and flocks in large forgings]. Moscow: Mashgiz; 1963. 188 p. Russian.
9. Zhiron GI, Goltsova MV. [Grain shift in palladium and PdH_x alloys under hydrogen impact]. *Fizika metallov i metallovedenie*. 2002;94(3):66–71. Russian.
10. Goltsova MV. [Video recording of inverse hydride transformations in the Pd – H system]. In: *Naukovi praci Donec'kogo nacional'nogo tehnicnogo universytetu. Seriya: Metalurgija. Vypusk 40, tom 2* [Scientific works of the Donetsk National Technical University. Series: Metallurgy. Issue 40, volume 2]. Donetsk: Donetsk National Technical University; 2002. p. 99–104. Ukrainian.
11. Wicke E, Brodowsky H. Hydrogen in palladium and palladium alloys. In: Alefeld G, Völkl J, editors. *Hydrogen in metals II. Application-oriented properties*. Berlin: Springer-Verlag; 1978. p. 73–156 (Topics in applied physics; volume 29).
Russian edition: Wicke E, Brodowsky H. *Vodorod v palladii i splavakh palladiya*. In: Alefeld G, Völkl J, editors. *Vodorod v metallakh. Tom 2. Prikladnye aspekty*. Moscow: Mir; 1981. p. 91–189 (Problemy prikladnoi fiziki).
12. Kovalenko AD. *Osnovy termouprugosti* [Fundamentals of thermoelasticity]. Kyiv: Naukova dumka; 1970. 307 p. Russian.
13. Timoshenko SP, Goodier JN. *Theory of elasticity*. 3rd edition. New York: McGraw-Hill Book Company; 1970. 608 p.
Russian edition: Timoshenko SP, Goodier J. *Teoriya uprugosti*. Reitman MI, translator; Shapiro GS, editor. 2nd edition. Moscow: Nauka; 1979. 560 p.
14. Favier F, Walter EC, Zach MP, Benter T, Penner RM. Hydrogen sensors and switches from electrodeposited palladium mesowire arrays. *Science*. 2001;293(5538):2227–2231. DOI: 10.1126/science.10631.
15. Novikov II. *Teoriya termicheskoi obrabotki metallov* [Theory of heat treatment of metals]. 4th edition. Moscow: Metallurgiya; 1986. 480 p. Russian.
16. Fromm E, Gebhardt E, Herausgeber. *Gase und Kohlenstoff in Metallen*. Berlin: Springer-Verlag; 1976. XX, 748 S. (Reine und angewandte Metallkunde in Einzeldarstellungen; Band 26).
Russian edition: Fromm E, Gebhardt E. *Gazy i uglerod v metallakh*. Burtsev VT, translator; Linchevskii BV, editor. Moscow: Metallurgiya; 1980. 711 p.
17. Alefeld G, Völkl J, editors. *Hydrogen in metals I. Basic properties*. Berlin: Springer-Verlag; 1978. XVI, 428 p. (Topics in applied physics; volume 28).
Russian edition: Alefeld G, Völkl J, editors. *Vodorod v metallakh. Tom 1. Osnovnye svoystva*. Moscow: Mir; 1981. 476 p. (Problemy prikladnoi fiziki).
18. Alefeld G, Völkl J, editors. *Hydrogen in metals II. Application-oriented properties*. Berlin: Springer-Verlag; 1978. XXII, 390 p. (Topics in applied physics; volume 29).
Russian edition: Alefeld G, Völkl J, editors. *Vodorod v metallakh. Tom 2. Prikladnye aspekty*. Moscow: Mir; 1981. 431 p. (Problemy prikladnoi fiziki).
19. Goltsova MV, Artemenko YuA, Zhiron GI. Hydride transformations: nature, kinetics, morphology. *Alternative Energy and Ecology (ISJAE)*. 2014;1:70–84. Russian.
20. Zhiron GI. Hydrogen phase naklep of palladium in result of reverse hydride $\beta \rightarrow \alpha$ phase transformation. *Alternative Energy and Ecology (ISJAE)*. 2014;1:85–96. Russian.

Получена 23.11.2022 / исправлена 27.12.2022 / принята 27.12.2022.
Received 23.11.2022 / revised 27.12.2022 / accepted 27.12.2022.