

К ТЕОРИИ ВЛИЯНИЯ МАЛЫХ ДОБАВОК ПАЛЛАДИЯ НА РАСТВОРИМОСТЬ ВОДОРОДА В ЖЕЛЕЗЕ И ФЛОКЕНООБРАЗОВАНИЕ В СТАЛЯХ

Д.А. Мирзаев, И.В. Кашуков, А.А. Мирзоев, К.Ю. Окишев

С позиции учета ближнего порядка в расположении атомов Pd и H дано объяснение причины значительного повышения растворимости водорода в кристаллической матрице железа, а также резкого снижения опасности образования флокенов при введении в сталь малых добавок палладия (эффект Архарова).

Ключевые слова: водород в железе, растворимость, теория, флокены.

Введение

Как известно [1, 2], растворимость водорода в железе существенно уменьшается при понижении температуры. Именно это обстоятельство является причиной образования ниже 100 °С специфических дефектов стали – флокенов – микротрещин, заполненных водородом [3]. Помимо температуры, растворимость водорода зависит от парциального давления p_{H_2} газа H_2 в окружающей образец атмосфере. Эта зависимость известна как закон Сивертса (закон $\sqrt{p_{H_2}}$). Наиболее достоверные на наш взгляд формулы, описывающие указанный закон и основанные на измерениях Геллера и Сунь, приведены в [3]:

для α -железа

$$C_H^\alpha \left[\frac{\text{см}^3}{100 \text{ г}} \right] = \Lambda^\alpha(T) \cdot \sqrt{p_{H_2}} = 47,53 \cdot \exp\left(-\frac{27185}{RT}\right) \sqrt{p_{H_2} [\text{атм}]}, \quad (1a)$$

для γ -железа

$$C_H^\gamma \left[\frac{\text{см}^3}{100 \text{ г}} \right] = 47,53 \cdot \exp\left(-\frac{22628}{RT}\right) \sqrt{p_{H_2} [\text{атм}]}. \quad (1б)$$

Допустим, что железо или его сплав был насыщен водородом при высокой температуре до концентрации C_H^0 , а затем резко охлажден до некоторой температуры T в районе 300–500 К и изотермически выдержан. Тогда, вследствие падения растворимости водорода начнется процесс его выделения в любую возможную пору (пустоту). Если указанная малая пора изолирована от внешней атмосферы, то давление водорода в ней будет определяться условием равновесия с растворенным в стали газом (1):

$$p_{H_2} = \left(\frac{C_H^0}{\Lambda^\alpha} \right)^2; \quad (2)$$

$$\Lambda^\alpha = 47,534 \cdot \exp\left(-\frac{27185}{RT}\right) \frac{1}{\text{атм}^{1/2}} \cdot \frac{\text{см}^3}{100 \text{ г}},$$

где $\Lambda^\alpha(T)$ (здесь и в формуле (1)) представляет растворимость водорода в α -железе при рассматриваемой температуре и давлении $p = 1$ атм. Если учесть, что выделение газообразного водорода в порах конечного размера несколько уменьшает его концентрацию в металле [4], то можно получить более точную оценку давления водорода внутри полости

$$\sqrt{p_{H_2}} = \frac{RT\beta\Lambda^\alpha}{4f} \left[\sqrt{\frac{8f \cdot C_H^0}{RT\beta(\Lambda^\alpha)^2} + 1} - 1 \right], \quad (3)$$

где f – объемная доля пор в металле, а $\beta = 7,018 \cdot 10^{-4}$ – численный коэффициент. Но и в этом случае величина давления зависит от параметра $\Lambda^\alpha(T)$.

Влияние всех факторов (T , f , C_H^0 , Λ^α) на величину давления водорода в порах было систематически изучено в работе [4]. Например, при понижении температуры давление изменяется по кривой с максимумом при некоторой температуре T_m , равной примерно 370 К, причем точное ее положение зависит от значений остальных параметров (f , C_H^0 , Λ^α). Увеличение растворимости водорода в стандартном состоянии Λ^α вызывает значительное уменьшение давления. Оно снижается также при возрастании f , или уменьшении C_H^0 . Однако эти параметры являются слабоуправляемыми в обычных металлургических технологиях, если только расплав стали не подвергают целенаправленному вакуумированию. Такая операция резко снижает исходное содержание водорода в стали C_H^0 и, соответственно, опасность флокенообразования, но является очень затратной.

Из формулы (3) виден иной способ устранения флокенов – на основе повышения растворимости Λ^α . Но так как при стандартном состоянии внешнее давление фиксировано, то добиться уменьшения давления в порах можно только одним способом – легированием стали элементами, резко повышающими растворимость водорода. К сожалению, за исключением относительно старых монографий П.В. Гельда [1, 3], в литературе почти отсутствуют интересующие нас сведения о влиянии легирующих элементов на растворимость водорода.

Однако о сильном воздействии одного элемента – палладия – известно довольно хорошо благодаря работам В.И. Архарова [5, 6]. Было показано, что малые добавки палладия (< 0,5 ат. %) в значительной мере, если не полностью, подавляют флокенообразование. Для объяснения этого удивительного результата авторы предположили, что атомы палладия сильно притягивают к себе атомы водорода.

Поскольку атомы палладия адсорбируются на поверхностях зерен, то туда же стекаются и атомы водорода. Отметим, что до сего момента нет убедительных данных о сегрегации атомов палладия по границам зерна α -железа. Однако, в последующих статьях [7, 8], В.И. Архаров показал, что добавки палладия существенно повышают растворимость водорода в стали. Данные Архарова о растворимости водорода приведены в таблице с небольшими поправками по [3] на содержание легирующих элементов.

Известна [9] теория растворения водорода в сплавах, разработанная В.П. Бурyleвым. Применительно к рассматриваемой проблеме основное уравнение его теории для $P_{H_2} = 1$ атм. имеет следующий вид:

$$\ln C_H^{спл} = \ln C_H^{\alpha-Fe} + x_{Pd} \cdot \ln \frac{C_H^{Pd}}{C_H^{\alpha-Fe}} + x_{Pd} (1 - x_{Pd}) \frac{Q_{Fe-Pd}}{RT},$$

где Q_{Fe-Pd} – энергия взаимообмена атомов Fe и Pd в бинарном растворе.

По данным [10] и [3] растворимость водорода в чистом палладии и железе при 673 К соответственно равны 523 и 0,37 см³/100 г. Поэтому второе слагаемое, равное 0,019, может обеспечить увеличение растворимости водорода в сплаве в 1,019 раз по сравнению с чистым железом, тогда как по экспериментальным данным [7] это увеличение происходит почти в полтора раза. Учет третьего слагаемого только ухудшает результат, поскольку атомы Fe и Pd образуют упорядоченные растворы, а значит $Q_{Fe-Pd} < 0$.

Попытки использовать данную формулу для аналитического описания результатов В.И. Архарова для всех других температур также оказались безуспешными. Был сделан вывод, что теория Бурyleва применима лишь в случае незначительного различия потенциалов взаимодействия с водородом атомов железа и атомов примеси замещения, тогда как в данном случае взаимодействие атомов палладия с атомами водорода оказалось очень сильным. Можно предположить, что атомы палладия являются ловушками для атомов водорода. В этом случае, по видимому, следует отказаться от модели с усредненным взаимодействием атомов, а попытаться построить модель на основе учета локальных межатомных связей.

Таблица
Растворимость водорода в двойном
сплаве Fe+0,26 ат.%Pd при давлении
окружающей атмосферы водорода 1 атм. [7]

T , К	C_H , см ³ /100 г
973	1,98
873	1,30
773	1,08
673	0,56

Статистическая модель тройного раствора

Ниже представлена статистическая модель тройного твердого раствора Fe–Y–H, в основе которой лежат следующие допущения:

а) атомы палладия, которые для общности будут обозначены Y, образуют с железом раствор замещения. Каждый атом основной решетки окружен $Z_{1,2}$ тетраэдрическими порами ($Z_{1,2} = 24$), в которых могут располагаться атомы водорода. Но каждая тетрапора и, соответственно, расположенный в ней атом водорода, окружены $Z_{21} = 4$ атомами основной решетки. Таким образом каждая тетрапора принадлежит атому основной решетки на $(1/Z_{21})$ часть. Откуда, как и следовало

ожидать, получаем число пор, приходящихся на один атом решетки равное $\nu = \frac{1}{Z_{21}} \cdot Z_{12} = 6$.

Атомы палладия могут мигрировать по основной решетке при высокой температуре аустенизации, гомогенизации или горячей деформации. Но при температурах ниже 500 °С перераспределение атомов палладия становится кинетически невозможным, поэтому равновесный ближний порядок устанавливается за счет диффузии атомов водорода;

б) Основной вклад в потенциальную энергию подсистемы атомов водорода дает взаимодействие пар ближайших соседей Fe–H и Y–H; их энергии связи обозначены $\varepsilon_1 = \varepsilon_{\text{Fe-H}}$ и $\varepsilon_2 = \varepsilon_{\text{Y-H}}$. Если, как мы предполагаем, $|\varepsilon_1| \ll |\varepsilon_2|$, то атомы водорода должны накапливаться около атомов палладия. Для характеристики ближнего порядка будем использовать параметры

$$P_1 = P_{\text{Fe-H}} = \frac{N_{\text{Fe-H}}}{\nu \cdot Z_{21} \cdot N \cdot \theta_{\text{H}}^0}; \tag{5a}$$

$$P_2 = P_{\text{Y-H}} = \frac{N_{\text{Y-H}}}{\nu \cdot Z_{21} \cdot N \cdot \theta_{\text{H}}^0}, \tag{5b}$$

впервые введенные М.А. Штремелем [11]. Здесь $N_{\text{Fe-H}}$ и $N_{\text{Y-H}}$ – количество пар ближайших соседей, θ_{H}^0 , а также θ_{Y} и θ_{Fe} – атомные доли соответствующих элементов в подрешетках внедрения и замещения, N общее число атомов в системе. Поскольку $N_{\text{Fe-H}} + N_{\text{Y-H}} = N \cdot \theta_{\text{H}}^0 \cdot \nu \cdot Z_{21}$, то имеем:

$$P_1 + P_2 = 1. \tag{6}$$

Потенциальную энергию связи атомов водорода с окружением можно записать следующим образом:

$$E = N_{\text{Fe-H}} \cdot \varepsilon_1 + N_{\text{Y-H}} \cdot \varepsilon_2 = N \cdot Z_{21} \theta_{\text{H}}^0 [\varepsilon_1 + P_2(\varepsilon_2 - \varepsilon_1)]; \tag{7}$$

в) находящиеся в растворе атомы водорода удобно разделить на две подгруппы: атомы, окруженные только атомами железа (обозначим их число N_{H}^I), и атомы водорода, содержащие в своем окружении хотя бы один атом Y (их количество – N_{H}^{II}). Поскольку концентрация примесей замещения Y считается малой, менее 2–3 ат. %, то вероятность перекрытия координационных сфер тетрапор, ближайших для двух соседних атомов Y, будет мала. Фактически, каждый из N_{H}^{II} атомов водорода контактирует лишь с одним из атомов Y, и можно считать, что возникает N_{H}^{II} пар Y–H. Следовательно, параметры P_2 и N_{H}^{II} оказываются пропорциональными:

$$P_2 = \frac{N_{\text{H}}^{II}}{N \cdot Z_{21} \cdot \theta_{\text{H}}^0 \cdot \nu}. \tag{8}$$

Термодинамическая вероятность распределения N_{H}^{II} атомов по $N \cdot \theta_{\text{Y}} \cdot Z_{12}$ возможным позициям равна

$$W_2 = \frac{(Z_{12} \cdot N \cdot \theta_{\text{Y}})!}{(N_{\text{H}}^{II})!(Z_{12} \cdot N \cdot \theta_{\text{Y}} - N_{\text{H}}^{II})!}. \tag{9}$$

Остальные N_{H}^I атомов водорода расположены исключительно в окружении атомов железа, количество таких тетрапор – $\nu \cdot N(1 - \theta_{\text{Y}})$. Термодинамическая вероятность распределения этой группы атомов водорода:

$$W_1 = \frac{(Z_{12} \cdot N(1 - \theta_Y))!}{N_H^I (Z_{12} \cdot N(1 - \theta_Y) - N_H^I)!} \quad (10)$$

Теперь, используя полученные выше выражения для E , W_1 и W_2 , можно определить ту часть свободной энергии тройного раствора, которая зависит от присутствия водорода:

$$F = E - kT \ln W_1 \cdot W_2. \quad (11)$$

Заметим, что в этом выражении не учтены слагаемые, отражающие кинетическую энергию атомов водорода и перераспределение зарядов вблизи них, а также изменение колебательной энтропии. Однако, эти слагаемые в первом приближении зависят только от общего числа атомов водорода.

Как известно [12], свободная энергия равновесного состояния должна быть минимальной, поэтому потребуем, чтобы:

$$\left(\frac{\partial F}{\partial N_H^I} \right)_{T, N, N_H} = \frac{1}{N \cdot \theta_H \cdot Z_{21} \cdot \nu} \left(\frac{\partial F}{\partial P_2} \right)_{T, N, N_H} = 0. \quad (12)$$

Используя формулу Стерлинга для расчета функции F и ее производной, а также соотношение (12), находим соотношение, определяющее параметр ближнего порядка P_2 или пропорциональную ему величину N_H^I :

$$-\frac{\varepsilon}{kT} = \ln \frac{(\theta_H^0 - \theta_H)(\theta_Y - \theta_H)}{\theta_H(1 - \theta_Y - \theta_H^0 + \theta_H)}, \quad (13)$$

где $\theta_H = \frac{N_H^I}{\nu \cdot Z_{21} \cdot N} \equiv P_2 \cdot \theta_H^0$, а $\varepsilon = \varepsilon_1 - \varepsilon_2$.

Как правило, количество атомов легирующего элемента значительно превышает число атомов водорода, поэтому $\theta_Y \gg \theta_H^0$ и $(1 - \theta_Y) \gg (\theta_H^0 - \theta_H)$, что позволяет упростить уравнение (13):

$$\frac{\varepsilon}{kT} = \ln \frac{\theta_H}{(\theta_H^0 - \theta_H)} \cdot \frac{(1 - \theta_Y)}{\theta_Y}. \quad (14)$$

Удобно ввести параметр

$$\lambda = \frac{\theta_Y}{(1 - \theta_Y)} \cdot \exp\left(\frac{\varepsilon}{kT}\right), \quad (15)$$

и преобразовать (14) в соотношение:

$$\theta_H = \frac{\lambda \theta_H^0}{1 + \lambda}, \quad (16)$$

которое считается типичным уравнением захвата атомов водорода ловушками [13]. Действительно, если $T \rightarrow 0$, то при $\varepsilon > 0$ параметр $\lambda \rightarrow \infty$, а тогда $\theta_H \rightarrow \theta_H^0$, т.е. все атомы захвачены ловушками. Но, если $T \rightarrow \infty$, то $\lambda = \frac{\theta_Y}{1 - \theta_Y}$, а $\theta_H = \theta_Y \cdot \theta_H^0$, т.е. атомы водорода равномерно распределены по решетке.

После подстановки (16) в выражение (11) в последнем исчезают члены, содержащие N_H^I и N_H^I , что позволяет легко рассчитать химический потенциал атомов водорода [1, 3]:

$$\mu_H = \left(\frac{\partial F}{\partial N_H} \right)_{T, N_{Fe}, N_Y}. \quad (17)$$

Проведя дифференцирование свободной энергии, получим:

$$\mu_H = \mu_H^0 + kT \ln \theta_H^0 - kT \cdot Z_{21} \cdot \ln(1 - \theta_Y + \theta_Y \exp(\varepsilon/kT)), \quad (18)$$

где $\mu_H^0 = Z \varepsilon_{Fe-H}$ есть химический потенциал стандартного состояния – бесконечно разбавленного раствора, однако величина μ_H^0 должна включать еще вклад от кинетической энергии и колебательной энтропии атомов водорода. При расчете на моль константу k следует заменить на R .

2. Расчет растворимости водорода.

Растворение водорода в металлах и сплавах описывается реакцией [12, 13]



где $H_{\text{Ме}}$ – водород, растворенный в металле. Равновесие этой реакции соответствует равенству химических потенциалов:

$$\frac{1}{2}\mu_{H_2} = \mu_H, \quad (20)$$

где μ_{H_2} – химический потенциал молекулы H_2 в газообразном состоянии, а μ_H – определенный выше химический потенциал растворенного в сплаве водорода. Для газа [12, 13]

$$\frac{1}{2}\mu_{H_2} = \frac{1}{2}\mu_{H_2}^0 + \frac{1}{2}RT \ln f_{H_2}, \quad (21)$$

где f_{H_2} – фугитивность (или летучесть) газа, а $\mu_{H_2}^0$ – химический потенциал для стандартного состояния.

Приравняв выражения (18) и (21), найдем

$$\ln \theta_H^0 = \frac{\frac{1}{2}\mu_{H_2}^0 - \mu_H^0}{RT} + Z_{21} \cdot \ln \left[1 - \theta_Y + \theta_Y \exp\left(\frac{\varepsilon}{kT}\right) \right] + \ln f_{H_2}^{1/2}. \quad (22)$$

Удобно перейти от концентрации водорода θ_H^0 в атомных долях к концентрации C_H^0 , выраженной в практических единицах $\text{см}^3/100 \text{ г}$ при нормальных условиях. Связь этих величин простая:

$$\theta_H^0 = 8,923 \cdot 10^{-5} A_{\text{Fe}} \cdot C_H^0 \quad \text{или} \quad \ln \theta_H^0 = \ln C_H^0 - 5,3016.$$

Вместо (22) тогда получим

$$\ln C_H^0 = \frac{\frac{1}{2}\mu_{H_2}^0 - \mu_H^0}{RT} + 5,3016 + Z_{21} \cdot \ln \left[1 - \theta_Y + \theta_Y \exp\left(\frac{\varepsilon}{kT}\right) \right] + \ln f_{H_2}^{1/2}. \quad (23)$$

При не слишком высоких давлениях H_2 фугитивность совпадает с давлением, поэтому полученная формула отражает закон Сивертса для сплава Fe-Y-H. В случае $\theta_Y = 0$ она должна перейти в уравнение (1а) растворимости водорода в α -железе, что позволяет сразу найти неизвестное первое слагаемое: $(\frac{1}{2}\mu_{H_2}^0 - \mu_H^0)/RT = -1,4402 - 3269,8/T$. Следовательно,

$$\ln C_H^0 = 3,8614 - \frac{3269,8}{T} + Z_{21} \cdot \ln \left[1 - \theta_Y + \theta_Y \exp\left(\frac{\varepsilon}{kT}\right) \right] + \ln f_{H_2}^{1/2}. \quad (24)$$

В.И. Архаров проводил измерения растворимости при давлении $p = f = 1$ атм, поэтому при анализе его результатов последнее слагаемое в (24) следует обратить в ноль. Как следует из (24) величина растворимости водорода в сплаве оказывается зависящей только от одного параметра ε , равного разности энергий связи атомов водорода с железом (ε_{H-Fe}) и водорода с примесью замещения (ε_{H-Y}), в данном случае с палладием. Чтобы оценить величину ε для сплава с 0,26 ат. % Pd (изучен Архаровым), была рассчитана серия кривых растворимости для разных ε (Дж/моль), а на поле температура-концентрация нанесены экспериментальные данные (см. рис. 1). Наилучшее согласие эксперимента с теорией получается при $\varepsilon = 22\,500$ Дж/моль. Экспериментальные точки довольно точно расположены вдоль кривой, что позволяет говорить о согласии теории с экспериментом. Важно обратить внимание на особенность поведения кривых растворимости водорода в сплаве Fe-Pd при понижении температуры по сравнению с чистым железом. Для железа растворимость водорода непрерывно уменьшается при снижении температуры. Растворимость водорода в сплаве с палладием тоже снижается с понижением температуры до примерно 450 К, но затем начинается её рост по мере приближения к 0 К. Аналитически причина роста понятна; он обусловлен возрастанием функции $\exp(\varepsilon/RT)$ при стремлении $T \rightarrow 0$. Физическая причина заключается в том, что атомы водорода всё в большей степени захватываются атомами палладия, а тепловое движение уже не в силах преодолеть такое взаимопритяжение.

Но для проблемы флокенов особенно важно то, что у сплавов с палладием резко возрастает концентрация растворенного водорода при температуре T_m , для которой максимально давление в микропорах, что дает основание предполагать, что уровень этого давления для сплава с Pd будет существенно меньшим.

Для расчетов давления молекулярного водорода в порах в зависимости от температуры было использовано уравнение (3). Если в выражении (24) положить $P_{H_2} = f_{H_2} = 1$, то функция C_H^0 оказывается равной Λ^α , входящей в уравнение (3). При решении уравнения (3) была внесена поправка

по [12], ибо при очень высоких давлениях $P_H^{1/2}$ следует заменить на $f_{H_2}^{1/2}$.

Как и следовало ожидать, кривые температурной зависимости давления в порах P_{H_2} имеет резкий максимум. Ниже мы рассматриваем влияние различных факторов только на максимальное давление, которое наиболее опасно с точки зрения возникновения флокенов.

Рис. 2 иллюстрирует влияние атомной доли палладия и исходного содержания водорода на максимум давления. Прежде всего бросается в глаза резкое уменьшение давления при добавлении палладия. Например, при введении 0,26 ат. % Pd в сплав, содержащий $5 \text{ см}^3/100 \text{ г}$ водорода, максимальное давление, равное для железа 10^9 Па , уменьшается до $2 \cdot 10^7 \text{ Па}$. Оно оказывается даже ниже, чем у железа, содержащего $1 \text{ см}^3/100 \text{ г}$ водорода, а в таком железе (стали) флокены обычно не обнаруживаются. Возрастание исходной концентрации водорода, конечно, повышает давление, но эффективное воздействие палладия проявляется для любой исходной концентрации водорода. Влияние концентрации палладия и объемной доли пор на максимальное давление иллюстрирует рис. 3. Для железа максимальное давление заметно зависит от объемной доли пор. Но достаточно добавить примерно 0,2 % Pd, чтобы эта зависимость исчезла.

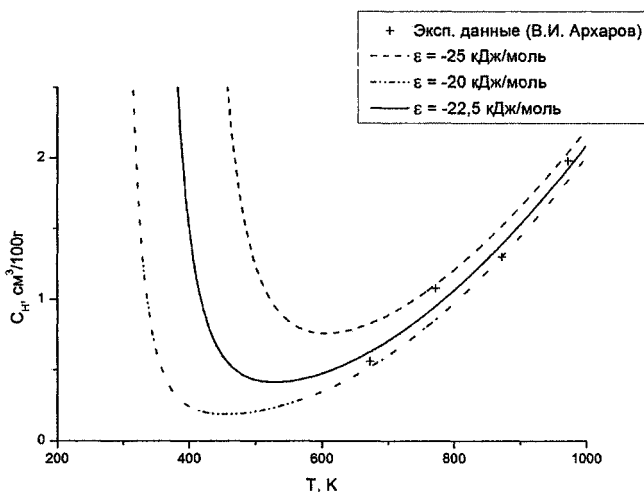


Рис. 1. Теоретические кривые растворимости водорода в сплаве Fe+0,26 ат. % Pd при различных значениях параметра ϵ в сравнении с экспериментальными данными [7]

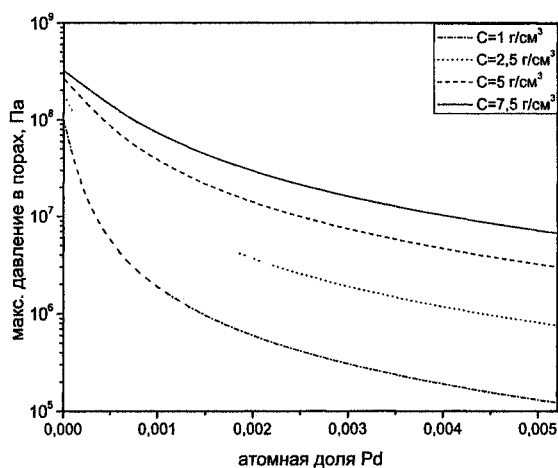


Рис. 2. Влияние концентрации палладия и исходного содержания водорода на максимальное давление водорода в порах ($f = 0,005$)

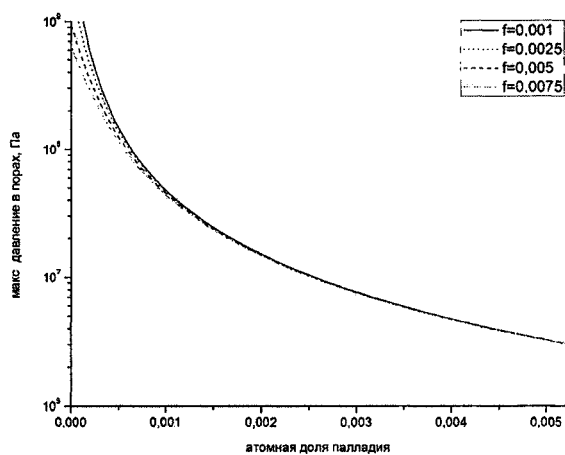


Рис. 3. Влияние концентрации палладия и объемной доли пор на максимальное давление в микропорах ($C_H^0 = 5 \text{ см}^3/100 \text{ г}$)

Общие выводы

1. Разработана статистическая модель тройного раствора, содержащего сильно взаимодействующие растворенные атомы внедрения и замещения, например, водорода и палладия.
 2. В рамках этой модели получено уравнение растворимости водорода в сплаве Fe-Pd, позволившее аналитически описать экспериментальные данные В.И. Архарова.
 3. Температурная зависимость растворимости водорода в сплаве Fe-Pd-H имеет важную особенность - наличие минимума. В отличие от железа, где при $T \rightarrow 0$ растворимость водорода стремится к нулю, в сплавах Fe-Pd она возрастает.
 4. Этот эффект накопления водорода около ловушек-атомов является причиной резкого снижения давления водорода в микропорах по сравнению с железом и сталями и является причиной подавления образования флокенов при легировании стали малыми добавками палладия (эффект Архарова).
 5. Существует, по-видимому, возможность введения других, менее дорогих добавок элементов, создающих столь же сильное взаимодействие с водородом, как палладий, и тем самым предотвращающих образование в стали флокенов.
- Работа поддержана грантом 2.1.1/1776 целевой программы «Развитие научного потенциала высшей школы» Минобрнауки РФ.

Литература

1. Гельд, П.В. Водород и несовершенство структуры металла / П.В. Гельд, Р.А. Рябов, Е.С. Кодес. - М.: Металлургия, 1979. - 221 с.
2. Шаповалов, В.И. Флокены и контроль водорода в стали / В.И. Шаповалов, В.В. Трофименко. - М.: Металлургия, 1987. - 161 с.
3. Гельд, П.В. Водород в металлах и сплавах / П.В. Гельд, Р.А. Рябов. - М.: Металлургия, 1974.-272 с.
4. Мирзаев, Д.А. Термодинамический аспект выделения растворенного водорода в микропорах металла / Д.А. Мирзаев, А.А. Мирзоев // Вестник ЮУрГУ. Серия «Математика, физика, химия». - 2006. - Вып. 7. - № 7(62). - С. 117-123.
5. Архаров, В.И. О влиянии примеси палладия к железу на его проницаемость для водорода / В.И. Архаров, А.А. Кралина // Физика металлов и металловедение (ФММ) - 1959. - Т. 8, вып. 1. - С. 45-52.
6. О возможности снижения склонности стали к флокенообразованию посредством малых добавок палладия / В.И. Архаров, А.А. Кралина, Л.И. Кватер, П.В. Склюев // Известия АН СССР. - Металлы. - 1967. - № 1. - С. 105-111.
7. Влияние малых добавок палладия на водородопроницаемость среднелегированной стали / В.И. Архаров, Т.Т. Мороз, И.А. Новохатский и др. // Физ.-хим. механика металлов. -1971. - Т. 7, № 6. - С. 51-54.
8. Архаров, В.И. О влиянии палладия на флокеночувствительность стали / В.И. Архаров, Т.Т. Мороз, И.А. Новохатский и др. // Физ.-хим. механика материалов. - 1976. - Т. 12, № 1. - С. 47-51.
9. Бурyleв, Б.П. Особенности физико-химического анализа металлических расплавов по изотермам растворимости газов в сплавах / Б.П. Бурyleв// Труды X Российской конференции «Строение и свойства металлических и шлаковых расплавов», Т. 1. Теоретическое изучение металлических и оксидных расплавов. - Екатеринбург-Челябинск: Изд. ЮУрГУ, 2001. — С. 115—119.
10. Маклеллан, Р.Б. Термодинамика разбавленных твердых растворов внедрения. Устойчивость фаз в металлах и сплавах / Р.Б. Маклеллан. - М.: «Мир», 1970. - С. 331-353.
11. Штремель, М.А. Ближний порядок в тройных твердых растворах замещения-внедрения / М.А. Штремель, Ю.А. Крупин, Е.В. Зарецкий // ФММ. - 1978. - Т. 46, вып. 5. - С. 982-991.
12. Даркен, Л.С. Физическая химия металлов (пер. с англ.) / Л.С. Даркен, Р.В. Гурри. - М.: Гос. научн.-техн. изд-во литературы по черн. и цв. металлургии, 1960.
13. Колачев, Б.А. Термодинамика фазовых равновесий в системах металл-водород / Б.А. Колачев, Р.М. Габидуллин // Итоги науки и техники. Серия «Металловедение и термическая обработка». - М.: 1986. - Т. 20. - С. 3-50.

Поступила в редакцию 6 ноября 2008 г.

THEORY OF IMPACT OF SMALL ADDITIVES OF PALLADIUM ON THE HYDROGEN SOLUBILITY AND ON THE FLAKE FORMATION IN THE STEEL

Taking into account the short-distance order in the arrangement of Pd and H atoms, the authors explain the reasons of the considerable increase of hydrogen solubility in the crystalline matrix of iron as well as of quick decrease of risk of the flakes formation when introducing small additives of palladium into the steel.

Keywords: hydrogen in iron, solubility, theory, flakes.

Mirzaev Jhalal Aminulovich - Dr. Sc. (Physics and Mathematics), Professor, Physical Metallurgy and Solid State Physics Department, South Ural State University

Мирзаев Джалал Аминулович - доктор физико-математических наук, профессор, кафедра «Физическое металловедение и физика твёрдого тела», Южно-Уральский государственный университет.

Kashukov Ivan Vasilyevich - Student, General and Theoretical Physics Department, South Ural State university.

Катуков Иван Васильевич - студент, кафедра «Общая и теоретическая физика», Южно-Уральский государственный университет

Mirzoev Aleksandr Aminulaevich - Dr. Sc. (Physics and Mathematics), Professor, General and Theoretical Physics Department, South Ural State University

Мирзоев Александр Аминулаевич - доктор физико-математических наук, профессор, кафедра «Общая и теоретическая физика», Южно-Уральский государственный университет.

e-mail: mirzoev@physics.susu.ac.ru

Okishev Konstantin Yurievich - Cand. Sc. (Physics and Mathematics), Professor Assistant, Physical Metallurgy and Solid State Physics Department, South Ural State University

Окишев Константин Юрьевич - кандидат физико-математических наук, доцент, кафедра «Физическое металловедение и физика твёрдого тела», Южно-Уральский государственный университет.