ФІЗИКА І ХІМІЯ ТВЕРДОГО ТІЛА
Т. 5, № 4 (2004) С. 750-757

PHYSICS AND CHEMISTRY OF SOLID STATE
V. 5, № 4 (2004) P. 750-757

УДК 669.788:538.94

ISSN 1729-4428

О.Д. Сміян

Водень в металі як бозонна рідина

Інститут електрозварювання ім. Є.О. Патона,
вул. Боженка, 11, м. Київ, 03150, тел/факс 227-23-66

На підставі встановленого в прямому експерименті факту одночасного існування в сталях квазійонів H+ та H-, експериментальних даних про поведінку в металі цих квазійонів, а також аналізу відомих літературних даних з локального вмісту та масоперенесення водню, зроблено висновок про різну природу вказаних квазійонів. Вони відрізняються між собою поведінкою в твердому тілі, характером взаємодії з ним, реакцією на дію зовнішніх чинників, місцем розташування в кристалічній гратниці заліза тощо. Показано, що квазійон H- має властивості бозону, а H+ є ферміоном. H- має надвисоку рухливість в твердому тілі й у металах фіксується як дифузійний (дифузійно-рухливий) водень. H+ менш рухливий і у металі фіксується як залишковий водень. Експериментально визначено температуру фазового переходу водень-бозон – водень-ферміон для сталі Ст.3. Підкреслено, що водень-бозон існує лише в межах твердого тіла і лише у формі H-.

Ключові слова: водень, зарядність, бозон, ферміон, метал, масоперенесення.

Стаття поступила до редакції 15.08.2003; прийнята до друку 07.06.2004.

I. Вступ

Відомо, що хімічні елементи, які стоять поряд у періодичній таблиці, мають низку спільних властивостей. Отже, можна очікувати від сусідів гелію-водню та бору – якихось особливих властивостей на кшталт надплинності рідкого гелію, що знаходиться в стані квантової бозонної рідини [1,2]. В даній статті розглядаються особливості поведінки водню як сусіда гелію; щодо бору, то це – тема наступного дослідження.

II. Аномалії водню

Водень має багато аномалій, які відрізняють його від інших газів та газових сумішей. Більшість з них досить повно висвітлено в літературі [3], тому тут назвемо лише кілька з них, найбільш неординарних, в тому числі й виявлених нами:

1. Водень може утворювати стійкі та нестійкі гідриди, або зовсім не утворювати їх з деякими металами, хоча з тими ж металами утворює досить стійкі гідрооксиди (наприклад, нестійкий гідрид AlH_3 та стійкий гідрооксид $Al(OH)_3$ [4].

2. Водень утворює специфічні водневі зв'язки, але лише молекулами, в яких він виступає як метал (H^+) – HF, HCl, H_2O тощо, але якщо він виступає як металоїд (H^-), то такі зв'язки не утворюються [5].

3. Тепловий ефект, який виникає під час розчинення водню в металах, відрізняється не тільки за величиною, але й за знаком (екзо- та ендотермічні окклюдери). В матеріалах з однаковим тепловим ефектом може спостерігатись як сорбція, так і десорбція водню. Наявність чи відсутність пластичної деформації може змінювати знак теплового ефекту розчинення [6].

4. Низка металів та сплавів на їх основі (але не всі) має здатність після термічного оброблення спонтанно виділяти водень за кімнатних температур протягом певного часу (так званий дифузійний або дифузійно-рухливий водень – ДРВ), частина водню покидає метал під час його нагрівання, частина залишається в металі постійно (залишковий водень – ЗВ), певна ж його частина покидає метал лише під час руйнування кристалічної гратниці (гратчастий водень) [7].

5. Хімічний склад металу та сплаву суттєво впливає на співвідношення між ДРВ та ЗВ за тих саме умов [8] (табл. 1, 2).

6. Існує критична температура, вище якої ДРВ переходить в ЗВ. При зменшенні температури нижче критичної можлива зворотна картина [9].

7. Водень в металі має різну зарядність і може в ньому існувати одночасно в обох зарядових станах [9,10] (табл. 2, 3).

8. Швидкість дифузії водню в різних металах значно (на кілька порядків) відрізняється за тих саме температурних умов, в той же час для інших домішок проникнення ця різниця не перевищує 1-2 порядків (табл. 4).

9. Швидкість руху водню в різному зарядовому стані може відрізнятись за тих же саме умов на кілька порядків, причому, ця різниця істотно залежить від

Таблиця 1

Вплив складу покриття, яке напилено на дріт 09Г2С, на вміст дифузійно-рухливого (ДРВ) та залишкового (ЗВ) водню в металі наплавки сталі 14Х2ГМР та на співвідношення H^-/H^+

№ з/п	Склад покриття на дроті	Вміст водню в металі наплавки, 10^{-4}%				Співвідношення ДРВ (H^-) до ЗВ (H^+). H^-/H^+
		Роздільне визначення		Загальний вміст		
		ДРВ,метод ХА	ЗВ, метод ЛМА	Сума ДРВ+ЗВ	Визначення методом ВП	
1	Вихідний (основний) метал	5,5	3,1	8,6	8	1,77
2	ОМ + 1,5% Ni	3,85	5,2	9,05	9	0,74
3	ОМ + 1,6%Ni+0,44% РЗМ, в т.ч. 0,017%Ce	1,9	7,2	9,1	8,5	0,26
4	ОМ+0,45%Y+1,8%Ni	4,6	4,2	8,8	9,5	1,09
5	ОМ+2%Ni+0,6%РЗМ, в т.ч.0,26%Ce	2,3	6,6	8,9	8,9	0,35
6	ОМ+0,3%Y	5,2	3,9	9,1	10	1,33

Позначення: ОМ – основний метал; ХА – хроматографічний аналіз; ЛМА – локальний мас-спектральний аналіз; ВП – метод вакуум-плавлення; РЗМ – рідкісноземельні метали (суміш)

Таблиця 2

Вплив дифузійно-рухливого (ДРВ) та залишкового (ЗВ) водню на окрихчення наплавленого металу типу 10ХН2М ($\omega_{923/823}$ = 3,6°/с)

$T_{св}$, К середовища випробовувань	τ,год-тривал вилежув п/зварюв	$T_{пе}$, К прожарюван. ел-дів	Вміст [H],10^{-4}%		P_{max}, кН	$A_{з.тр.}$, Дж	$A_{р.тр.}$, Дж/см^2	Вміст волокна у зламі, %
			ДРВ	ЗВ				
373 вода, яка кипить	2	Б/пр	7,4	0	15,6	2,9	14,8	40-60
		623	3,7	0	16,0	4,1	17,5	80-90
	120	Б/пр	0	1,4	17,6	12,3	36,2	100
		623	0	0,6	18,5	12,4	36,6	100
298 на повітрі	1	Б/пр	8,3	0	14,2	1,8	11,2	10-20
		623	4,5	0	15,1	2,5	15,7	50-70
		773	1,3	0	16,5	9.5	32,6	75-90
	120	Б/пр	0	1,5	18,5	16,0	37,3	95-100
		623	0	0,6	18,1	16,5	38,5	95-100
		773	0	0,4	18,7	15,6	35,9	95-100

Примітки та позначення:.$T_{пе}$ – температура прожарювання електродів. τ – тривалість вилежування після закінчення зварювання. P_{max} – максимальне навантаження руйнування. .$A_{з.тр.}$ та $A_{р.тр.}$ – відповідно робота по зародженню та росту (подовженню) тріщини. Б/пр – без прожарювання

Таблиця 3

Вміст залишкового (H^+) та дифузійного (H^-) водню в приповерхневому шарі різних сталей металу труб пароводяного тракту ТЕС до та в результаті експлуатації

Індекс зразка	Марка сталі	Йонний струм, відн.од.		Співвіднош. H^- / H^+	Примітка
		H^+	H^-		
	Сталь 20	197	813	4,13	ОМ після Нз
		385	2220	5,77	ОМ після Гт
346	15ГС	36	324	9	ОМ
264		158	3790	23,99	ОМ п/е
		172	6770	39,36	МЗР
56	25Х1МФ	1550	3890	2,51	ОМ п/е
Б/н	Х18Н12Т	80	465	5,8	ОМ, Т = 323 К
		900	2600	2,89	ОМ п/е
		3200	90000	28,1	МЗР п/е

Позначення: ОМ-основний метал; п/е – після експлоатації; Нз- нормалізація; Гт – гартування; МЗР – метал зони руйнування; б/н – зразок без номера. Виміри проводились за Т=273 К для всіх зразків, крім окремо зазначеного випадку; ТЕС – теплова електростанція

рівня первісної насиченості металу воднем (табл. 5).

10. Позитивні мюони, як легкі ізотопи водню H^+ (за масою вони менші за протон) в ОЦК гратниці Fe-α розміщуються лише в тетраедричних (менших за розмірами) кристалічних порах (міжвузлях), збільшуючи ~ в 10 раз щільність електронів провідності; в більших же, октаедричних порах, їх немає [13].

Таблиця 4

Вплив температури на зміну коефіцієнту дифузії водню в різних металах

Сталь	T, K	^{н}D, см^2/с	Літ. джерело
Армко-залізо	300 373 573	$1{,}5\cdot10^{-5}$ $4{,}4\cdot10^{-5}$ $1{,}7\cdot10^{-4}$	11
Х18Н9Т	300 373 573	$2{,}1\cdot10^{-12}$ $3{,}3\cdot10^{-10}$ $1{,}8\cdot10^{-7}$	11
30ХН3М	300 373 573	$3{,}2\cdot10^{-7}$ $1{,}3\cdot10^{-5}$ $6{,}7\cdot10^{-5}$	11
28Х3М	300	$5{,}0\cdot10^{-9}$	11
17Х14М	300 373	$2{,}8\cdot10^{-9}$ $3{,}2\cdot10^{-7}$	11
14Х2ГМР для основного металу зони термічн. впливу шва лінії сплавлення	300 300 300 300	$1{,}4\cdot10^{-7}$ $3{,}6\cdot10^{-7}$ $6{,}8\cdot10^{-5}$ $1{,}8\cdot10^{-4}$	12
Ст.3	300	$1{,}5\cdot10^{-6}$	12

Таблиця 5

Зміна коефіцієнту дифузії дифузійно-рухливого водню D^{H} (см^2/с) під час вилежування при T = 300 K протягом **τ** сек. (годин) через 27 годин після зварювання і після попереднього підігріву до температури $T_п$, K. Сталь 14Х2ГМР; структура – мартенсит та 10-12% бейніту. У вихідному металі вміст залишкового водню – 0,8-1 10^{-4}% мас

$T_п$, K	τ, сек після 27 годин	Відстань від поверхні, см											
		0,05		0,1		0,2		0,3		0,4		0,5 (ЛС)	
		ΔC,	D, 10^{-5} см^2/с	ΔC,	D,10^{-5} см^2/с	ΔC,	D, 10^{-5} см^2/с	ΔC,	D, 10^{-5} см^2/с	ΔC,	D, 10^{-5} см^2/с	ΔC,	D, 10^{-5} см^2/с
300	$4{,}68\cdot10^4$ (13 год)	4,57	195,2	5,3	113,2	6,21	66,3	1,45	10,33	0,5	2,67	2,3	9,83
373	$5{,}4\cdot10^4$ (15 год)	12,3	455,5	10,8	201,1	3,4	31,5	2,14	13,21	0,6	2,77	0,6	2,22
423	$6{,}12\cdot10^4$ (17 год)	3,15	102,9	0,84	13,7	1,23	10	1,67	9,09	0,84	3,43	0,67	2,19
483	$5{,}4\cdot10^4$ (15 год)	4	148,1	1,28	23,7	0,94	8,7	1,05	6,48	0,94	4,35	1,45	5,37

11. В різних за розмірами та характером кристалічних порах (тетра- та октаедричних) в залізі розміщуються різні за зарядністю квазійони водню: H^+ в малих (тетраедричних), а H^- у великих (октаедричних), причому в тетрапорі може бути лише один квазійон водню, а октапорі – водночас декілька і не тільки водню [9].

12. Водень, який розчиняється в металах, може з одного боку його окрихчувати (воднева крихкість), а з другого – пластифікувати [6,14].

13. Дифузія водню в твердих тілах при незначній його концентрації за наднизьких температур має квантовий характер [15].

Цей перелік можна ще продовжувати, проте пояснити перелічені вище аномалії з точки зору сучасного матеріалознавства та фізики металів – не вдається. Ретельний аналіз та співставлення між собою перелічених вище та не вказаних тут аномалій водню показав, що переважну більшість з них можна зв’язати з різним зарядовим станом водню в металі. Але для скорочення об’єму статті в подальшому будемо розглядати лише ситуацію, яка виникає в

залізі та його сплавах. Поведінку водню в решті сплавів (титану, алюмінію, міді, нікелю тощо) тут розглядати не будемо, як і вплив легування сталі, різних технологічних обробок на перебіг згаданих процесів.

III. Зарядовий стан водню в металі

Водень в металах може знаходитись в різних зарядових станах – у вигляді квазійонів H^+ (протону), H^o та H^-. Тривалий час навколо цього питання точились суперечки. Переважна більшість вчених вважає, що водень в металі може бути тільки у вигляді протону (катіонна теорія) і що саме завдяки цьому забезпечується висока рухливість водню (малі розміри H^+, тобто стеричний чинник є головним). Інша невелика група вчених вважає, що енергетично вигідніше утворювати в металі квазійон H^- з двома електронами на валентній орбіталі, ніж віддавати єдиний електрон (аніонна теорія). Згодом теоретично було доведено, що "голого" протону в металі не існує, тобто атом водню повністю "не віддає" свій електрон, а лише "ділиться" ним з атомами заліза: електрон обертається навколо і ядра атому заліза, і ядра атому водню (протону). Слід сказати, що не знайшлось прямих доказів правоти жодної зі згаданих теорій, хоча непрямі (електроперенесення, наприклад) дали підставу для більшості визнати пріоритетною саме катіонну теорію.

В зварюванні, металургії, металообробці широко використовуються поняття "дифузійний" (або "дифузійно-рухливий") та залишковий водень (відповідно ДРВ та ЗВ). Перший – то є водень, який за кімнатних температур спонтанно виділяється з металу після закінчення технологічного процесу. Концентрація такого водню в металі безперервно змінюється. Вважається, що протягом 3 діб цей процес закінчується і в металі залишається лише ЗВ, концентрація якого з часом не змінюється за тих саме температурних умов. На пропозицію акад. І.К. Походні автором було поставлено спеціальні експерименти [16], які показали, що квазійони H^+ то є залишковий водень, а H^- – дифузійний [17]. Отже отримано пряме підтвердження існування негативного квазійону водню в металі (рис. 1, 2).

Згідно з існуючими уявленнями з теоретичної точки зору можна розглядати принаймні два механізми дифузії водню в металах – міжвузельні перескоки та тунелювання. Перший механізм не в змозі пояснити надвисокі швидкості масоперенесення водню, наприклад, за спонтанного його виділення з металу під час вилежування, про що вже йшлося вище. Тому більш ймовірним вважається тунелювання протонів (за Хелером та Адамсом) [18]. Для розгляду та розрахунку цих процесів було введено поняття хвильових пакетів як продукту взаємодії електронів провідності з фононами кристалічної гратниці. Рух цих пакетів в твердому тілі розраховувався за квантовомеханічним рівнянням Ленжевена. При цьому приймали до уваги й вплив періодичного потенціалу кристалічної гратниці та потенціальної ями на дефектах (Зуссман, Вайссман) [18]. Але за цими розрахунками хвильовий пакет швидко розсіювався – вже в сусідньому міжвузлі. На жаль, автори не враховували взаємодію домішок з матричними атомами кристалічної гратниці та зарядовий стан цих домішок. На сьогоднішній день немає пояснень підвищеної рухливості дифузійно-рухливого водню.

З нашої точки зору підвищена дифузійна рухливість квазійону H^- в металі зумовлена його структурою: розподіл електронної густини в цій системі має вигляд "диску", а в перетині – гантелі, яка легко "перетікає" навіть через відносно високі потенційні бар'єри. Наявність в металі електронного газу забезпечує більшу тривалість існування цього квазійону (H^-) у порівнянні з відповідним йоном газової плазми та сприяє його рухливості завдяки кулонівському відштовхуванню. Під час дифузійних актів водень захоплює електрон, перетворюючись в квазійон H^- з енергетично стійкою оболонкою типу гелію. Проте в металі, власно кажучи, ця оболонка не є а ні одноелектронною хмарою (як у вільного атому

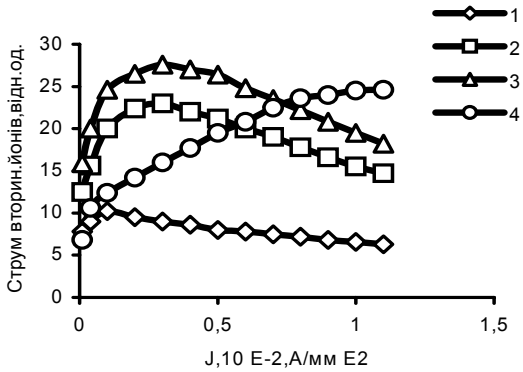

Рис. 1. Зміна інтенсивності йонних струмів Fe^+ (1), FeH^+ (2), H^+ (3), H^- (4) залежно від густини йонного струму первісних йонів Ar^+.

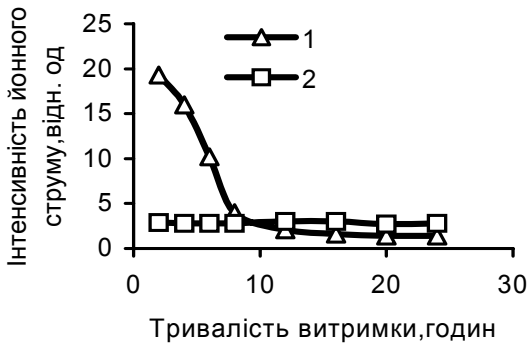

Рис. 2. Вплив тривалості вилежування за T = 298 K в камері зіткнень приладового комбайну LAS-2000 зразків сталі Ст.3сп на інтенсивність йонних струмів H^+ (1) та H^- (2).

водню в газі), а ні двоелектронною хмарою (як у йона H^- в газовій плазмі). В металі навколо ядра водню утворюється деяке згущення валентних електронів (свідчення металевих властивостей водню), яке може бути захопленим ядром водню під час його переміщення в гратниці. При цьому центр ваги зміщено від ядра [19]. Отже, дифузія квазійону H^- в металі на нашу думку відбувається за механізмом тунелювання. Квазійон же H^+ (протон) здійснює міграцію по твердому тілу лише за механізмом перескоку, тому що "вільному" його руху по металу перешкоджає взаємодія з негативно зарядженим електронним газом. Це ще одна з аномалій поведінці водню з різним зарядовим станом в металі. Вона пояснює причину високої різниці між швидкостями їх масоперенесення в металах. Проте це істотна, але не єдина причина.

При підході до місць стоку з боку зовнішньої частини поверхні розподілу фаз, зерен, внутрішніх дефектів тощо водень накопичується та вишукується вздовж поверхні в потенціальній ямі. Утворюється шар квазійонів H^- з одного боку і Fe^+ – з другого. В умовах, коли відсутній відток йонів з місць їх скупчення, підвищується тиск іонів H^- біля перешкоди. Кінець кінцем або квазійони водню долають її не змінюючи свій зарядовий стан (як H^-), або втрачають заряд та молізуються на поверхні, або утворюють з залізом чи іншим елементом хімічну сполуку, наприклад, гідрид заліза FeH_n чи нікелю NiH_2 тощо. Квазійон водню H^+ таких перешкод не має, тому саме він й спостерігається під час десорбції практично з усіх металів, тоді як десорбція H^- спостерігається не завжди (див. вище 1.4, 1.5)

В 1938 р. П. Капіца виявив існування надплинності в ^4He за $T < 2{,}17$ К. Пізніше, в 1972 р., Д. Ошерофф, Р. Ричардсон та Д. Лі знайшли, що за $T < 0{,}002$ К аналогічні властивості квантової рідини з'являються й в ізотопу ^3He [2]. Отже, на сьогодні відомо три квантових рідини, які мають стан надплинності – ^4He (один) та ^3He (два – А та Б). Теорію надплинності ^4He розробив Ландау, а надплинності ^3He – згадані вище автори. Ландау показав, що за наднизьких температур атоми ^4He стають бозонами та мають цілочисельний спін. За Ожероффом у ^3He за $T < 0{,}002$ К утворюються куперівські пари електронів, отже, теж з'являється цілочисельний спін (нульовий), а рідина стає бозонною. Її в'язкість в стані надплинності ~на 7 порядків нижча за в'язкість такої ж рідини за нормальних умов. Інших речовин, які мали б аналогічні зміни властивостей чи тотожний квантовий стан, не виявлено.

В 1990р було оприлюднено роботу [20], в якій висунуто гіпотезу про існування в металах своєрідних рухомих утворень з домішкових та легувальних елементів, які мають водночас властивості хвилі і частки – йонних плазмонів. Йонні плазмони у «вільному» стані здатні постійно утворюватись, руйнуватись, фіксуватись жорстко на різного роду площинних та об'ємних дефектах, поверхнях зерен, фаз, структур, дислокацій, мікропорожнин тощо. Саме це й зумовлює формування хімічної неоднорідності в околлі перелічених дефектів. З іншого боку, з тієї гіпотези вибігало, що квазійон H^- повинен мати властивості бозону, а квазійон H^+ – ферміону. Протон (H^+) – дійсно є ферміоном, що є загальновизнаним. А от бозонну природу негативного квазійону водню треба ще довести.

Зазначимо, що поняття "квантова рідина", "квантові властивості часток", "бозон", "ферміон" тощо зазвичай відносять до структурно-вільних часток, які перебувають в стані ідеального газу або плазми, або за наднизьких температур в твердому тілі (надпровідність) [21,22]. В даному випадку розглядається поведінка квазійону водню як компонента твердотільної плазми. З іншого боку можливість застосування апарату квантової механіки при розгляді певних процесів в твердих тілах за позитивних кліматичних температур (зокрема плавлення металу) показав у своїй роботі Корчагін [23]. До того ж, часто-густо вільні електрони в твердих металах розглядаються як електронний газ або ферміонна рідина.

IV. Властивості квазійонів водню різних зарядностей. Водень-бозон та водень-ферміон

П. Юхновський та В. Ткачов [24] на підставі проведених розрахунків стверджують, що негативний квазійон водню – то є переекранований протон, якому належить 0,387 електрона. Цю думку поділяє й К. Маккей [5]. Таким чином, ймовірність існування в металі негативного квазійону водню H^- є позитивною величиною. Отже, згідно [2] можна вважати, що як і в ^3He (в якому за $T < 0{,}0002$ К з'являються куперівські пари електронів), у випадку утворення в металі негативних квазійонів водню теж можуть формуватись стійки куперівські пари, але за інших умов та для інших інградієнтів. Квазійон H^- має спарений електрон, отже, він має бути бозоном, а квазійон H^+(в якому електрон є неспареним) має бути ферміоном. В такому випадку квазійони H^+ та H^- повинні мати зовсім різні властивості та по-різному вести себе в металі. Вище вже згадувалось про дифузійний та залишковий водень, міграційна активність яких відрізняється на кілька порядків. Це було виявлено під час прямих вимірів локального вмісту та розподілу водню в сталях методом локального мас-спектрального аналізу з електронно-променевим зондом на установці Інституту електрозварювання ім. Є.О. Патона Об-768М [25] та методом вторинно-йонної мас-спектрометрії на приладовому комбайні-лабораторії LAS-2000 (RIBER, Франція) (рис. 3, 4), де наведено розподіл H^- та H^+ від поверхні тріщини в глибину металу. Різниця між характером цих кривих очевидна. Підсумовуючи наведені данні можна стверджувати, що квазійони H^- та H^+ дійсно ведуть себе в металі по-різному та по-різному реагують на дію зовнішніх чинників.

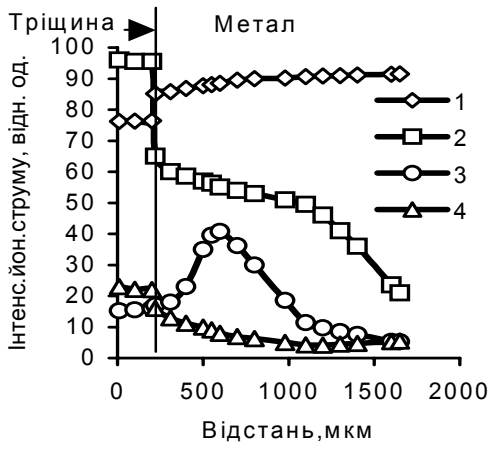

Рис. 3. Зміна інтенсивності йонних струмів H^+ (1), H^- (2), Fe^+ (3) від поверхні стінки тріщини в глибину металу. Сталь 15ГС.

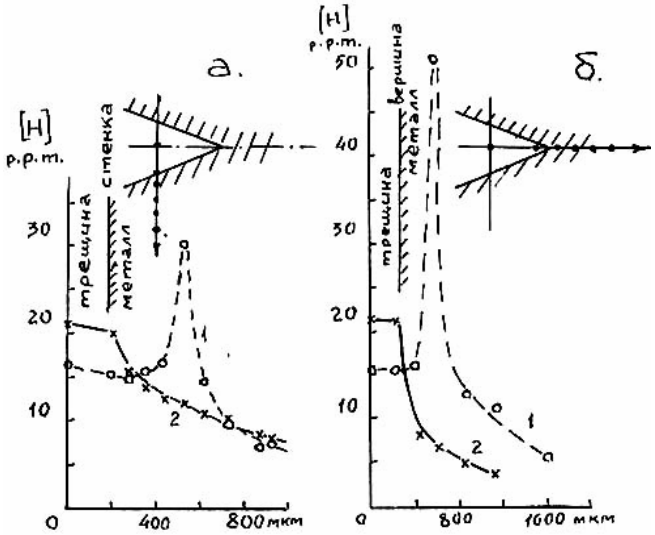

Рис. 4. Розподіл H^- (1) та H^+ (2) в металі від стінки тріщини в глибину (а) та від її верхівки в глибину зони передруйнування (б). Стрілки вказують напрямок сканування та послідовність розташування зон локального аналізу складу металу. Сталь 16ГНМ.

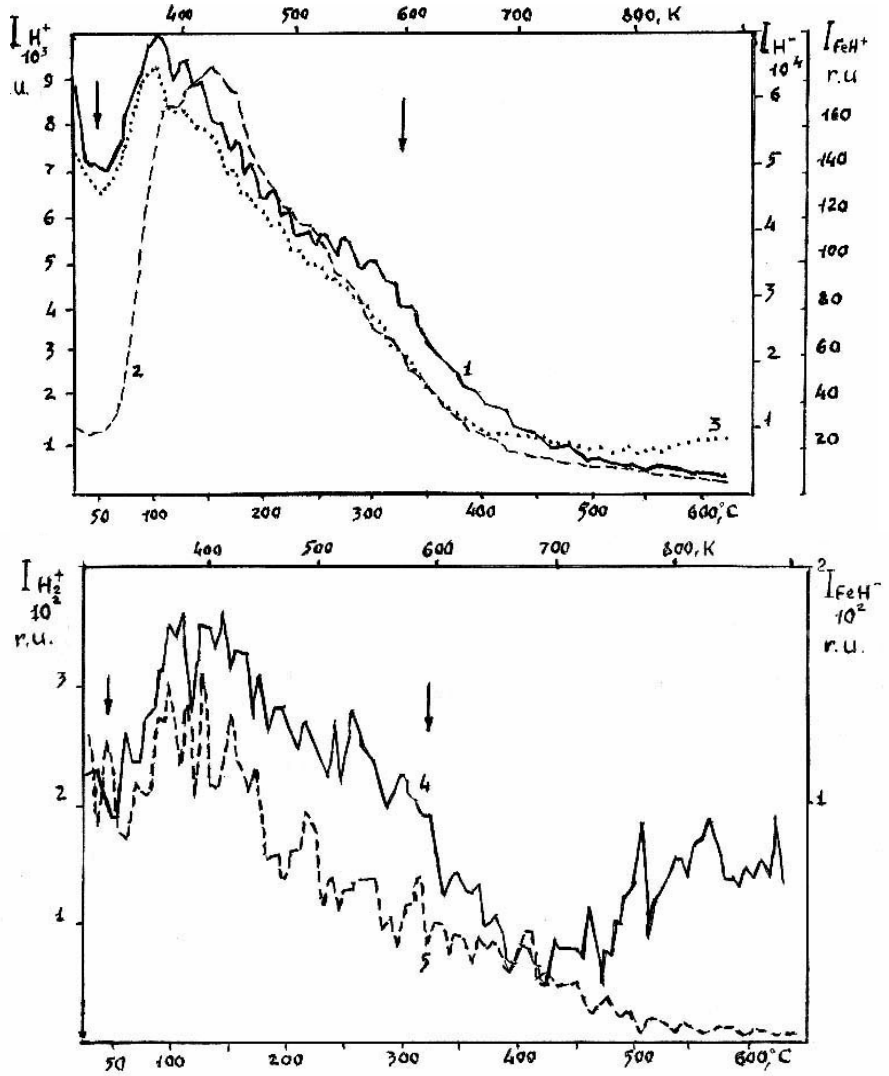

Рис. 5. Вплив температури на інтенсивність йонних струмів H^+ (1), H^- (2), FeH^+ (3), FeH^- (4) під час радіаційного нагрівання зразка сталі 20 в камері зіткнень приладу LAS-2000 в ультрависокому вакуумі. Стрілки вказують на температури зміни типу кристалічної гратниці гідриду (~320 К) та фазового переходу $H^- \leftrightarrow H^+$ (603 К).

Зокрема, квазійони H^+, які підкоряються статистиці Фермі-Дірака (ферміони) реагують на: характер навантаження (розтяг, стискання); характер, ступінь та швидкість деформації (до певного критичного рівня) і накопичуються навколо ядер дислокацій в домішкових атмосферах. Квазійони H^-, які підкоряються статистиці Бозе-Ейнштейна, на це не реагують. Квазійони H^- здійснюють насичення металу з зовнішнього середовища, реагують на скупчення дислокацій з домішковою атмосферою, нейтралізуючи її (чим блокують рух дислокацій); реагують на ударні, акустичні та теплові хвилі та будь-які інші збудження, які змінюють щільність металу, частоту коливань атомів його кристалічної гратниці навколо положення рівноваги. Теплова хвиля сприяє фазовому переходу від H^- до H^+. Наявність перешкод на шляху руху потоку H^- викликає локальне підвищення їх концентрації перед ними. Це веде до послаблення міжзеренних та міжплощинних зв'язків в металі, отже, сприяє його руйнуванню. Такі скупчення негативного квазійону водня здатні призвести до локального утворення на межах зерен та фаз структур типу плівкових гідридів заліза, в яких відношення площі до товщини перевищує 1000, а товщина самого гідриду не перевищує 30 нм [26].

Під час нагрівання сталі до високих температур безпосередньо в камері зіткнень LAS-2000 при постійному контролі за зміною інтенсивностей йонних струмів H^- та H^+ було встановлено, що за $T > 603$ К змінюється характер самої термограми – зникають маленькі пічки на термограмі $H^- = f(T)$ (свідчення порційності виділення H^- з металу) і крива стає гладкою (рис. 5). Проте квазійон H^- фіксується й за більш високих температур, але це вже лише уламки хімічних сполук, які утворюються в результаті дисоціації, електролізу тощо. Цю тезу підтверджує і синхронність зміни інтенсивності йонних струмів H^- та FeH^+ за $T > 603$ К (рис. 5). Отже, для даної сталі $T = 603$ К – це температура фазового переходу негативного квазійону водню в позитивний, тобто водню-бозону у водень-ферміон. Аналогічну температуру переходу H^- до H^+, але в адсорбованому на поверхні металу (залізі) шарі визначили Ренсом та Фікалор [27].

V. Висновки

На підставі аналізу експериментальних даних, вмісту та розподілу, характеру міграції в металі квазійонів різної зарядності, особливостей їх поведінки в твердому тілі, зроблено такі висновки.

1. Негативний квазійон водню H^- – дифузійно-рухливий водень – є квантовою бозонною рідиною в металі і має аномальну властивість – надрухливість ("надплинність") в твердому тілі за $T < T_в$. Отже, H^- – то є квантова рідина, яка існує тільки в твердому тілі і тільки у вигляді негативного квазійону H^-, який є бозоном, має спарений куперівський електрон та високу ($T_в = 603$ К) температуру фазового переходу. Досі була відома лише одна квантова речовина – рідкий гелій, який утворює три бозонні рідини – ^4He ($T_в = 2{,}17$ К), ^3He-A та ^3He-B ($T_в = 0{,}0002$ К). Проте, є істотна різниця: гелій, як квантова бозонна рідина існує як самостійна речовина, тоді як водень-бозон може існувати лише в межах твердого металу і тільки у вигляді негативного квазійону водню.

2. Висунуто припущення, яке пояснює причини та механізм різниці в швидкості масоперенесення (зокрема, дифузії) водню різних зарядностей в металах та сплавах: квазійон H^- мігрує в металі за механізмом тунелювання, а квазійон H^+ перескоком по міжвузлах. Проте останнє твердження ще потребує додаткових досліджень.

[1] В.Г. Соловьёв. *Влияние парных корреляций сверхпроводящего типа на свойства атомных ядер.* Энергоатомиздат, М., 76 с. (1963).

[2] Олли В. Лоунасмаа, Джордж Пикетт. Сверхтекучее состояние ^3He // *В мире науки*, Мир, М., вып. 8, август, сс. 52-59 (1990).

[3] П. Коттерилл. *Водородная хрупкость металлов*. Металлургиздат., М., 117 с. (1963).

[4] Е. Фромм, Е. Гебхард. *Газы и углерод в металлах.* Металлургия, М., 712 с. (1980).

[5] К. Маккей. *Водородные соединения металлов*. Мир, М., 244 с. (1968).

[6] В.И. Шаповалов. *Влияние водорода на структуру и свойства железоуглеродистых сталей.* М., Металлургия, М., 230 с. (1982).

[7] В.И. Лакомский. Термодинамические условия процесса дегазации металлов при их переплаве в вакууме // *Изв. вузов. ЧМ.*, (5), сс. 135-137 (1965).

[8] В.Ф. Мусияченко, И.С. Мельник, О.Д. Смиян, Е.И. Буткова. Водород в высокопрочном металле шва, микролегированном РЗМ // *Информационные материалы СЭВ*, (1), сс. 13-18 (1988).

[9] А.Б. Вайнман, Р.К. Мелехов, О.Д. Смиян. *Водородное охрупчивание элементов котлов высокого давления.* Наукова думка, К., 212 с. (1990).

[10] В.И. Лакомский. К вопросу о форме существования водорода в сплавах железа // *Автоматическая сварка*, (7), сс. 50-57 (1962).

[11] Р.А. Козлов. *Сварка теплоустойчивых сталей*. Машиностроение, Ленингр. отд., 160 с. (1986).

[12] О.Д. Смиян. Новый метод определения коэффициента диффузии газа в металле сварного соединения // *Автоматическая сварка*, (6), сс. 69-70 (1974).
[13] А. Зеегер. Положительные мюоны как лёгкие изотопы водорода // *Водород в металлах.* Сб. тр. п/ред. Г. Алефельда, И. Фёлькля, Мир, М., **1**, сс. 409-469 (1981).
[14] О.Д. Смиян, Л.К. Босак. Водород и пластичность меди // *Водородная обработка материалов,* Матер. 1 Межд. конф. ВОМ-95. Донецк. 1995, изд. ДГТУ, Донецк, **1**, сс. 113-114 (1995).
[15] Е.Г. Максимов, О.А. Панкратов. Водород в металлах // *Успехи физических наук*, **116**(3), сс. 385-412 (1975).
[16] И.К. Походня, В.И. Швачко, В.Н. Упырь, О.Д. Смиян, А.В. Шиян, С.В. Котречко. Влияние водорода на хрупкость конструкционных сталей и их сварных соединений // *Автоматическая сварка,* (5), сс. 1-4 (1989).
[17] Способ масс-спектрального количественного определения водорода в твёрдых материалах. - Авт.свид. 1711261,СССР,МКИ / Походня И.К., Швачко В.И., Упырь В.Н., Пальцевич А.П., Смиян О.Д., Антонов С.О., заяв. 26.09.89, реєстр. 6.07.90, БИТЗ, 1992, №5.
[18] К. Кер. Теория диффузии водорода в металлах // *Водород в металлах*. сб. ст. п/ред. Г. Алефельда, И. Фёлькля, Мир, М. **1**, сс. 238-273 (1981).
[19] А.И. Губанов. О диффузии водорода в металлах // *ФТТ*, **6**(4), сс. 1023-1029 (1964).
[20] О.Д. Смиян, С.О. Антонов, Л.К. Капитанчук. Динамика изменения состава поверхности в процессе нагрева // Сб. "*Интеркристаллитная хрупкость сталей и сплавов*" Матер. конф., Ижевск. нб. 1989, изд. ФТИ УрО АН СССР, Ижевск, сс. 42-43 (1989).
[21] Б.И. Веркин. Квантовые кристаллы и квантовая диффузия // *Природа,* 12 (1978).
[22] А.С. Давыдов. *Высокотемпературная сверхпроводимость.* Наукова думка, К. 176 с. (1990).
[23] А.И. Корчагин. Плавление-кристаллизация как фазовый переход типа конденсация Бозе-Эйнштейна // *Строение и свойства металлических и шлаковых расплавов*. 7-я Всес. конф. Челябинск, **1**, сс. 139-142 (1990).
[24] П.И. Юхновский, В.И. Ткачёв. О состоянии водорода в металле // ФХММ, (4), сс. 107-108 (1987).
[25] О.Д. Смиян, А.А. Мозжухин, Е.П. Хабаров и др. Широкопрофильная масспектрометрическая установка для анализа газов в металлах и сплавах // Респ. научно-техн. конф. по научн. приборостроению. Тезисы докл., Киев, окт.1973, УкрНИИТИ, К., **1**, сс. 15-16 (1973).
[26] О.Д. Смиян. Водород, гидриды железа и разрушение стали // *Водородная обработка материалов*. Материалы 1 Межд. конф. ВОМ-95. Донецк. 1995, изд. ДГТУ, Донецк, **2**, сс. 72-74 (1995).
[27] Б.А. Колачев. *Водородная хрупкость металлов*. Металлургиздат., М., 216 с.(1985).

O.D. Smiyan

Hydrogen in the Metal as Bose Liquid

E.O. Paton Electric Welding Institute of the NAS of Ukraine
11, Bozhenko Str., Kyiv, 03150, Ukraine, tel/fax: (380 44) 227-23-66

The fact, established during direct experiment, of simultaneous existence of H+ and H- quasi-ions in steels, experimental data on the behaviour of these quasi-ions in the metal, as well as analysis of the published data on the local content and mass transfer of hydrogen, led to the conclusion of the different nature of the above quasi-ions, differing from each other by their behaviour inside the metal, nature of interaction with it, by the reaction to the impact of external factors, location in the iron crystalline lattice, etc. It is shown that quasi-ion H+ is a Bose particle and H- is a Fermi particle. H- has a superhigh mobility in the solid and is fixed as diffusion (diffusible) hydrogen in the metals. H+ is less mobile and is registered as residual hydrogen in the metal. The temperature of phase transition of hydrogen-Bose particle – hydrogen-Fermi particle was experimentally determined for steel 3. It is emphasized that hydrogen as Bose particle exists only within the solid and only as H-.