

PACS: 81.70.q, 81.40.Jj

Е.Н. Любименко

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ЯВЛЕНИЯ ВОДОРОДОУПРУГОСТИ НА ПЛАСТИНЕ ИЗ СПЛАВА α -PdH_n

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

Статья поступила в редакцию 8 апреля 2014 года

Экспериментально исследованы явление водородоупругости и влияние исходного содержания водорода на формоизменение палладиевой пластины при ее дополнительном одностороннем насыщении водородом до состава сплава α -PdH_n при 180 °С. Подтверждено, что формоизменение пластины развивается в два этапа: на первом – пластина весьма быстро достигает максимального изгиба, а на втором (существенно более длительном этапе) – пластина распрямляется практически полностью обратимо. Установлено, что при 180 °С исходное содержание водорода в палладии влияет на величину максимального изгиба, время достижения максимума, кинетику распрямления пластины и величину остаточного стационарного формоизменения. Проанализирована физическая природа полученных экспериментальных закономерностей.

Ключевые слова: водород, система палладий–водород, палладиевая пластина, формоизменение, диффузия, водородные концентрационные напряжения, временной градиентный сплав

Експериментально досліджено явище водневопружності та вплив вихідного вмісту водню на формозмінення паладієвої пластини при її додатковому односторонньому насиченні воднем до складу сплаву α -PdH_n при 180 °С. Підтверджено, що формозмінення пластини розвивається у два етапи: на першому – пластина швидко досягає максимального вигину, а на другому (істотно більш тривалому етапі) – пластина розпрямляється практично повністю зворотно. Встановлено, що при 180 °С початковий вміст водню у паладії впливає на величину максимального вигину пластини, час досягнення максимуму, кінетику розпрямлення пластини та величину залишкового стаціонарного формозмінення. Проаналізовано фізичну природу отриманих експериментальних залежностей.

Ключові слова: водень, система паладій–водень, паладієва пластина, формозмінення, водневі концентраційні напруження, тимчасовий градієнтний сплав, дифузія

Классическим модельным объектом для исследований проблем, возникающих при взаимодействии водорода с металлами, служит система Pd–H, поскольку растворенный в металле водород расширяет кристаллическую

решетку металла и вызывает появление в металле внутренних напряжений. В неравновесных условиях любые концентрационные неоднородности приводят к возникновению в твердом теле водородных концентрационных (ВК) напряжений. Когда ВК-напряжения не превосходят предела пропорциональности металла и не развивается водородофазовый наклеп в системах Me–H, имеет место явление водородоупругости, при котором все изменения в металлической и водородной подсистемах самосогласованны. Механические проявления водородоупругости фиксируются как обратимые формоизменения (коробление) образца и эффект Горского [2].

В ранее выполненных исследованиях [3–5] были установлены закономерности влияния температуры, давления, скорости подачи водорода в камеру на водородоупругое формоизменение палладиевой пластины при ее одностороннем насыщении водородом в интервале температур 100–350°C. В связи с этим представляет интерес систематически экспериментально изучить явление водородоупругости на пластине палладия, исходно насыщенной водородом до сплава α -PdH_n (где *n* – концентрация водорода в палладии), при увеличении *n* на $\Delta n = n = \text{const}$ при каждом последующем напуске водорода в камеру. Это открывает дополнительные возможности для накопления информации о закономерностях водородоупругих эффектов в системах палладий–водород.

Цель работы – обобщить результаты экспериментальных исследований водородоупругого формоизменения пластины из чистого палладия и сплава α -PdH_n при ее одностороннем насыщении водородом при 180°C.

Исследуемый образец в виде тонкой пластины размерами 68 × 5.5 × 0.27 mm из чистого (99.98%) палладия был подвергнут отжигу при 700°C в течение 60 min и охлажден с печью. Одну сторону отожженного образца электролитически покрывали медью.

В водородовакуумной установке ВВУ-4 [6], которая состоит из рабочей камеры и обслуживающих ее четырех вспомогательных блоков, образец закрепляли в держатель рабочей камеры одним торцом так, чтобы вверху была сторона образца с медным покрытием. Рабочая часть образца после закрепления составила 60 mm. Для снятия остаточных напряжений закрепленный образец подвергали низкотемпературному вакуумному отжигу непосредственно в рабочей камере: его медленно нагревали до 240°C со скоростью 3 K/min и затем охлаждали с печью.

Эксперименты проводили в следующем порядке. Образец медленно (3 K/min) нагревали до 180°C и выдерживали при этой температуре 20 min. После этого в изотермических условиях в рабочую камеру подавали диффузионно-очищенный водород до заданного давления, таким образом насыщая пластину до состава сплава α -PdH_n, выдерживали в этих условиях до тех пор, пока пластина вернется в исходное состояние, и повторно насыщали водородом. От начала подачи водорода (*t* = 0) с помощью катетометра и видеокамеры Samsung записывали изменения стрелы прогиба образца через квар-

цевое окно в рабочей камере. Видеозаписи затем анализировали в программе Sony Vegas кадр за кадром, что позволило получить зависимость стрелы прогиба образца от времени. Ошибка измерения положения свободного конца пластины составляла ± 0.03 mm.

В соответствии с поставленной задачей влияние исходно растворенного водорода на формоизменение палладиевой пластины было изучено при температуре 180°C. На рис. 1 представлены характерные временные зависимости формоизменения палладиевой пластины, которую насыщали три раза до состава сплава $\alpha\text{-PdH}_n$ (где n – концентрация водорода, которую в палладии в трех опытах каждый раз увеличивали на 0.0092 H/Pd). Результаты этих экспериментов приведены в таблице.

На рис. 1 приведена экспериментальная кривая l изменения величины стрелы прогиба пластины во времени при конечном давлении подаваемого водорода 0.0145 МПа при насыщении чистого палладия до состава сплава $\alpha\text{-PdH}_{0.0092}$. Как видим, формоизменение пластины осуществлялось в два временных этапа. На первом этапе пластина быстро изгибалась, причем уже непосредственно в процессе открытия вентиля на установке при скорости подачи водорода 0.0053 МПа/с в рабочую камеру. При этом в момент достижения заданного давления $P_{\text{H}_2} = 0.0145$ МПа ($t = 2.7$ s) изгиб пластины уже достиг экспериментально заметной величины. В последующем при постоянном давлении водорода P_{H_2} образец продолжал насыщаться водородом и интенсивно изгибаться, и стрела прогиба достигла своего максимума $y_{\text{max}} = 1.5$ mm через промежуток времени $\Delta t_{\text{max}} = 12$ s от начала подачи водорода. После достижения максимального изгиба (кривая l , точка f), т.е. в начале второго этапа пластина первоначально в течение 16 s (рис. 1, кривая l , интервал f – g)

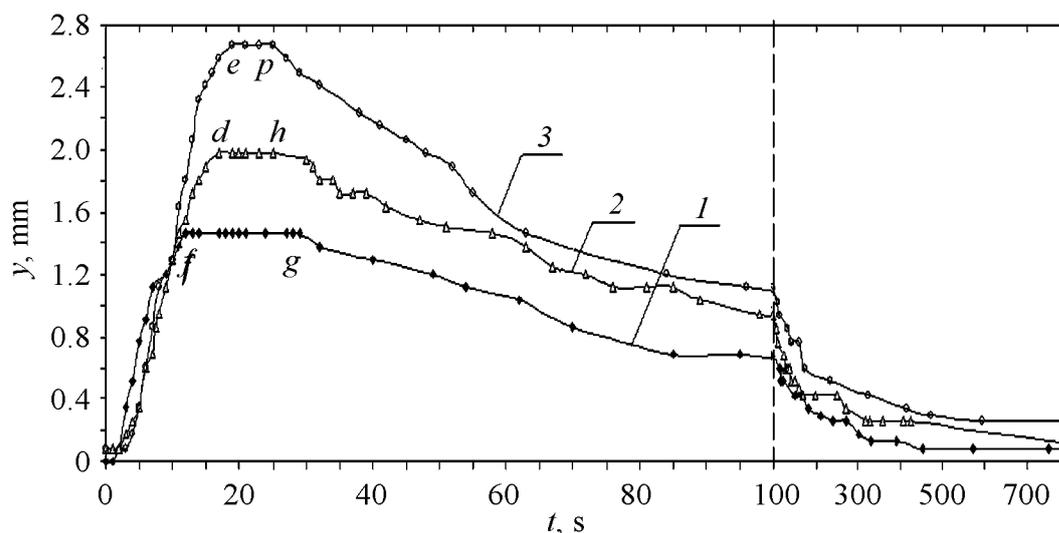


Рис. 1. Временная зависимость формоизменения палладиевой пластины при 180°C при насыщении чистого палладия (1) и сплавов $\alpha\text{-PdH}_{0.0092}$ (2) и $\alpha\text{-PdH}_{0.0184}$ (3) при увеличении концентрации водорода на $\Delta n = 0.0092$ H/Pd

Таблица

Влияние концентрации водорода в палладии на характеристики формоизменения пластины

№ эксперимента	Материал	P_{H_2}	ΔP_{H_2}	$n, H/Pd$	t, s	$v, 10^3$ MPa/s	y_{max}	y_{min}	Δt_{max}	Δt_{min}	Δt_d
		MPa					mm		s		
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
1	Pd	0	0.0145	0.0092	2.7	5.3	1.55	0.08	12	452	350
2	α -PdH _{0.0092}	0.046	0.0315	0.0184	8.5	3.7	1.98	0.08	17	900	340
3	α -PdH _{0.0184}	0.09	0.044	0.0278	7.2	5.9	2.66	0.25	19	600	300
4	Pd	0	0.09	0.0278	7.6	11.86	3.82	0.18	30	1100	300

Примечание. P_{H_2} – давление водорода, подаваемое в камеру; ΔP_{H_2} – изменение давления водорода; t – время напуска водорода в камеру; v – скорость напуска водорода; y_{max} , y_{min} – соответственно максимальное и остаточное формоизменение; t_{max} – время достижения максимального формоизменения; t_{min} – время, через которое образец выходит в стационарное состояние; t_d – время дополнительной выдержки образца в стационарном состоянии; n – содержание водорода в палладии.

«удерживала» максимальный изгиб. На втором, более длительном этапе, чем первый, образец стал медленно закономерно распрямляться, что свидетельствовало о постепенном уменьшении напряжений в образце в результате выравнивания градиента концентрации водорода по сечению образца. Через 452 s от начала эксперимента было достигнуто стационарное состояние ($y_{min} = 0.08$ mm), которое в последующем в течение 350 s до завершения эксперимента оставалось неизменным. Подчеркнем, что y_{min} составляет примерно 5% от величины максимального изгиба $y_{max} = 1.55$ mm.

Во второй части эксперимента (рис. 1, кривая 2) по описанной выше методике сплав α -PdH_{0.0092} насыщали до состава α -PdH_{0.0184}, когда давление водорода в рабочей камере установки ВВУ-4 было увеличено от 0.0145 до 0.046 MPa при скорости подачи водорода $v = 3.7 \cdot 10^{-3}$ MPa/s. Увеличение давления водорода не привело к существенному изменению кинетики формоизменения пластины как на первом, так и на втором этапе ее насыщения водородом. Изгиб пластины на первом этапе развивался, как и при насыщении пластины из чистого палладия (рис. 1, кривая 1). После окончания напуска изгиб продолжал увеличиваться, и через 17 s от начала подачи водорода в камеру был достигнут большой максимальный изгиб пластины ($y_{max} = 1.98$ mm, отмечен точкой d на кривой 2), чем в первом эксперименте. Вторым этапом начался с того, что максимальный изгиб удерживался в течение 16 s (рис. 1, интервал $d-h$), далее пластина начала распрямляться. Как видим, пластина распрямлялась, как и в первом эксперименте, с такой же скоростью, однако через 400 s после начала напуска (рис. 1) наблюдается некоторое приостановление распрямления, которое со временем продолжается. Величина конечного стационарного изгиба пластины $y_{min} = 0.08$ mm была достигнута через 900 s и не изменилась в течение дополнительной выдержки 400 s.

Во время третьего напуска сплав $\alpha\text{-PdH}_{0.0184}$ насыщали до состава $\alpha\text{-PdH}_{0.0278}$ и давление водорода в рабочей камере установки ВВУ-4 увеличивали от 0.046 до 0.09 МПа за 7.2 s. Его результаты представлены на рис. 1, кривая 3. Скорость роста давления водорода в этом эксперименте была аналогичная скорости в первом эксперименте и составляла $5.9 \cdot 10^{-3}$ МПа/s. Столь большое увеличение времени напуска водорода в рабочую камеру установки не привело к радикальному изменению кинетики и величины формоизменения пластины как на первом, так и на втором этапах ее насыщения водородом. Первый этап, когда пластина достигает максимального изгиба $y_{\max} = 2.66$ mm (отмечен точкой *e* на кривой 3), составил теперь 19 s и оказался более длинным, чем в первом и втором экспериментах (рис. 1, кривые 1, 2). Однако в начале второго этапа время «удерживания» максимального изгиба стало меньше (рис. 1, интервал *e–p*) и составило 10 s, а через 600 s после начала напуска водорода образец достиг конечного стационарного состояния, и изгиб пластины y_{\min} составил 0.25 mm. После выдержки в течение 300 s образец находился в одном положении.

В целом результаты этих экспериментов качественно хорошо согласуются с нашими данными [3], полученными при насыщении пластины палладия, исходно не содержащей водород.

В соответствии с развиваемой в работе [5] феноменологической моделью максимальный изгиб пластины, достигаемый в описанных выше экспериментальных условиях, определяется параметрами сформировавшегося к этому моменту слоя градиентного самолокализованного упругонапряженного когерентного сплава $\alpha\text{-PdH}_n$ (слой 1) толщиной h и удлинением Δl . Фактор толщины слоя h сплава $\alpha\text{-PdH}_n$ в момент достижения y_{\max} определяется коэффициентом диффузии водорода в палладии, который при $T = \text{const}$ остается постоянным (удлинение Δl слоя 1, градиентный сплав $\alpha\text{-PdH}_n$), определяется средним содержанием в нем водорода n при данных P_{H_2} и T в момент достижения пластиной максимального изгиба.

Следовательно, можно полагать, что концентрация водорода в слое 1 в момент достижения пластиной максимального изгиба вполне соизмерима с величиной равновесной растворимости водорода в палладии ($n \approx n_0$). Однако рост слоя 1 ($\alpha\text{-PdH}_n$) в этот момент приостанавливается (тормозится) вследствие установления термо-баро-упруго-диффузионного (ТБУД) равновесия и удерживается в течение 10–16 s (рис. 1, кривые 1–3, наличие площадки). Это макроскопическое проявление ТБУД-равновесия есть равновесие между упругосжатым слоем 1 и упругорастянутым слоем 2 максимально изогнутой пластины.

Возникает вопрос, как изменяются время достижения и установления ТБУД-равновесия и величина максимального изгиба при насыщении *чистой* палладиевой пластины до концентрации водорода в палладии 0.0278 H/Pd при давлении водорода 0.09 МПа и температуре 180°C. Результаты такого эксперимента представлены на рис. 2 и обобщены в таблице, эксперимент № 4.

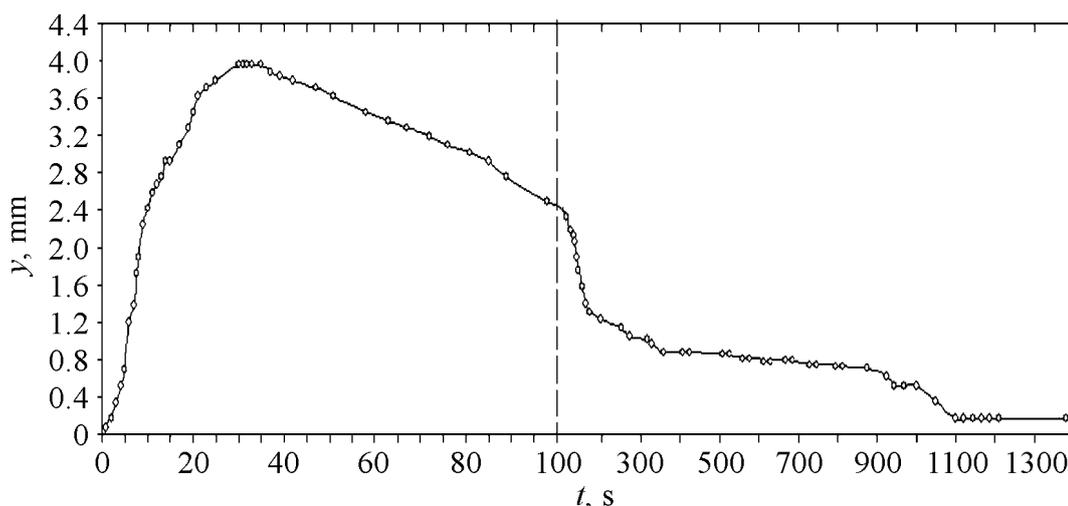


Рис. 2. Временная зависимость при 180°C стрелы прогиба пластины из чистого палладия в процессе насыщения до сплава $\alpha\text{-PdH}_{0.027}$ ($P_{\text{H}_2} = 0.09$ МПа)

Как видно из рис. 2, насыщение пластины из чистого палладия до состава сплава $\alpha\text{-PdH}_{0.027}$, т.е. при увеличении давления водорода от 0 до 0.09 МПа за 7.56 с, привело к увеличению длительности первого этапа насыщения до 30 с и росту максимального изгиба пластины y_{max} до 3.82 мм по сравнению с третьим насыщением пластины (см. рис. 1, кривая 3), когда насыщали сплав $\alpha\text{-PdH}_{0.0184}$ до состава сплава $\alpha\text{-PdH}_{0.027}$. Второй этап начался с того, что время удержания максимального изгиба уменьшилось до 4 с по сравнению с третьим насыщением пластины (рис. 1, кривая 3), и далее пластина начала распрямляться. Стационарного состояния $y_{\text{min}} = 0.18$ мм пластина достигла за 1100 с, и при дополнительной выдержке в течение 300 с оно не изменилось.

Здесь установление ТБУД-равновесия является результатом действия взаимосвязанных *внутренних* процессов и проявляется как макроскопическое явление – пластина как целое достигает максимального изгиба и удерживается в этом состоянии в течение некоторого времени. Эксперименты показывают (рис. 1, кривые 1–3), что наличие исходно растворенного водорода в пластине увеличивает длительность ТБУД-равновесия до 10–16 с по сравнению с насыщением пластины из чистого палладия (рис. 2), когда длительность ТБУД-равновесия уменьшается в ~ 4 раза. Необходимо отметить и тот факт, что увеличение содержания водорода на $\Delta n = 0.00929$ Н/Pd в палладии приводит к уменьшению длительности ТБУД-равновесия (рис. 1, кривые: 1, интервал $f\text{--}g$; 2, интервал $d\text{--}h$; 3, интервал $e\text{--}p$).

ТБУД-равновесие устанавливается вследствие того, что термодинамическая движущая сила (P_{H_2} , T) проникновения водорода в металл продолжает действовать и при необходимости преодолевается путем смены условий и механизма диффузионного транспорта водорода в пластине. В результате слой 2 (палладий) начинает весьма медленно диффузионно насыщаться во-

дорогом с эффективным коэффициентом диффузии водорода, много меньшим истинного коэффициента диффузии водорода в палладии ($D^* \ll D$). Как показывают эксперименты (рис. 1, кривые 1–3), пластина постепенно распрямляется с весьма малой скоростью (много меньшей скорости изгиба пластины) из-за «работы» сильного ТБУД-торможения ($D^* \ll D$) и реализации временных ТБУД-равновесий между упругосжатыми и упругорастянутыми слоями пластины [1]. Об этом свидетельствует множество площадок на рис. 1 (кривые 1–3), на которых величина изгиба со временем не изменяется.

В результате, как мы видим из экспериментальной части работы, распрямление пластины осуществляется до весьма высокой степени обратимости. После достижения стационарного состояния пластина обычно выдерживалась в водороде в течение дополнительного времени (~ 300 s). Однако это не приводило к заметному уменьшению остаточного стационарного состояния (рис. 1) вследствие установления квазистационарного ТБУД-равновесия [1,7] между неоднородным концентрационным полем водорода и полем остаточных упругих ВК-напряжений.

Наличие некоторого стационарного остаточного изгиба на завершающей стадии насыщения пластины водородом (рис. 1, кривые 1–3; таблица, колонка 10) мы не связываем с необратимой пластической деформацией. В работе [3] показано, что исследуемая палладиевая пластина при механическом нагружении вплоть до стрелы прогиба $y_{\max} \leq 3\text{--}3.5$ mm претерпевает изгибы гарантированно в пределах упругих свойств металла для чистого палладия. Если рассматривать изгибы в данной работе, то они осуществляются в упругой области, так как стрела прогиба $y_{\max} \leq 2.6\text{--}3.8$ mm. Следовательно, можно полагать, что в условиях наших экспериментов пластина не подвергалась пластической деформации и внутренние ВК-напряжения не превосходили упругих характеристик палладия и ВГ-сплава $\alpha\text{-PdH}_n$.

Результаты этих экспериментов интересны тем, что сильного влияния исходно содержащегося водорода в пластине (т.е. когда можно рассматривать Pd-пластину как состоящую из сплава $\alpha\text{-PdH}_n$) на достигаемый максимальный изгиб не было обнаружено по сравнению с теми, которые наблюдаются при насыщении Pd-пластины, не содержащей водород. Оказалось, что полученные экспериментальные кривые (рис. 1) противоречат эффекту Льюиса [8], который имел место при комнатной температуре, когда влияние восходящей диффузии водорода велико. При дополнительном насыщении водородом пластины из сплава $\alpha\text{-PdH}_n$ должно было иметь место перераспределение исходно растворенного водорода под действием возникающего градиента внутренних напряжений по толщине пластины, что приводило бы к более сильным изгибам, чем те, которые мы наблюдали.

Можно предположить, что более заметные эффекты будут проявляться при более низких температурах и при сильном влиянии восходящей диффузии водорода.

Итак, в настоящей работе экспериментально показано, что при дополнительном насыщении пластины из сплава α -PdH_n до малых равновесных концентраций водорода в палладии (в нашем случае до $n \leq 0.03$ H/Pd) исходное содержание водорода в пластине влияет на величину максимального изгиба, время достижения максимума и кинетику распрямления пластины. Однако формоизменение пластины является практически полностью обратимым, а величина остаточного формоизменения увеличивается.

Дальнейшее углубление понимания физических особенностей одностороннего проникновения водорода в палладиевую пластину, претерпевающую формоизменение, требует систематической теоретической и экспериментальной его разработки для совершенствования технологий эксплуатации металлических изделий в водородосодержащих средах.

Выводы

1. Экспериментально изучено формоизменение консольно-закрепленной палладиевой пластины размерами $68 \times 5.5 \times 0.27$ mm (рабочая длина пластины 60 mm) при ее одностороннем насыщении водородом при температуре 180°C и увеличении концентрации водорода в палладии на $\Delta n = 0.00929$ H/Pd при насыщении чистого палладия и сплавов α -PdH_{0.0092}, α -PdH_{0.0184}. Подтверждено, что формоизменение пластины развивается в два этапа.

2. Установлено, что исходное содержание водорода в палладии влияет на величину максимального изгиба, время достижения максимума, кинетику распрямления пластины и величину остаточного стационарного формоизменения.

3. Экспериментальные результаты работы подтверждают физическую обоснованность феноменологической модели явления индуцированного водородом формоизменения палладиевой пластины, что в момент достижения пластиной максимального изгиба его рост приостанавливается (тормозится) вследствие установления ТБУД-равновесия и удерживается в течение 10–16 с.

Автор выражает благодарность доценту М.В. Гольцовой за помощь в проведении эксперимента и осуществление видеозаписи эксперимента.

1. *V.A. Goltsov*, in: Progress in Hydrogen Treatment of Materials, V.A. Goltsov (ed.), Kassiopoya Ltd, Donetsk–Coral Gables (2001), p. 3–36.
2. *Водород в металлах*, Г. Алефельд, И. Фелькль (ред.), Мир, Москва (1981).
3. *М.В. Гольцова, Е.Н. Любименко*, ФММ **112**, 393 (2011).
4. *М.В. Гольцова, Е.Н. Любименко*, ФММ **113**, 162 (2012).
5. *М.В. Гольцова, Е.Н. Любименко*, ФММ **113**, 1073 (2012).
6. *В.А. Гольцов*, Физико-химическая механика материалов **45**, № 5, 55 (2009).
7. *Г.И. Жиров*, ФММ **94**, 70 (2002).
8. *F.A. Lewis*, in: Progress in Hydrogen Treatment of Materials, V.A. Goltsov (ed.), Kassiopoya Ltd, Donetsk–Coral Gables (2001), p. 147.

E.N. Lyubimenko

EXPERIMENTAL INVESTIGATION OF THE HYDROGEN ELASTICITY PHENOMENON IN THE α -PdH_n ALLOY PLATE

The phenomenon of hydrogen elasticity and the effect of the hydrogen initial content on the palladium plate form-changing upon one-side additional saturation with hydrogen up to the composition of the α -PdH_n alloy at 180°C were studied experimentally. The experiments confirmed that the form-changing of the plate proceeds in two stages. At the first stage, the plate quickly reaches the maximum bending. And at the second stage that is significantly longer, the plate reversibly straightens almost completely. It was found that hydrogen contained initially in palladium impacts on the value of the maximum bending, on the time to achieve maximum bending, on the kinetics and magnitude of the residual stationary form-changing. The physical nature of the established experimental laws was analyzed.

Keywords: hydrogen, palladium–hydrogen system, palladium plate, form-change, diffusion, hydrogen concentration stresses, temporary gradient alloy

Fig. 1. Time dependence of the form-changing of palladium plate at 180°C for saturation of pure palladium (1) and alloys α -PdH_{0.0092} (2) and α -PdH_{0.0184} (3) at an increase in the hydrogen concentration $\Delta n = 0.0092$ H/Pd

Fig. 2. Time dependence of the bending deflection of the plate of pure palladium in the course of saturation to α -PdH_{0.027} ($P_{H_2} = 0.09$ MPa) at 180°C