

ИНДУЦИРОВАННОЕ ВОДОРОДОМ ФОРМОИЗМЕНЕНИЕ ПЛАСТИНЫ ИЗ α -PdH_n ПРИ ЕЕ ДОПОЛНИТЕЛЬНОМ НАСЫЩЕНИИ

Е. Н. Любименко

Донецкий национальный технический университет, г. Покровск,
Донецкая область, Украина
Lyubimenko@inbox.ru

Экспериментально исследовано влияние исходного содержания водорода на формоизменение пластины из твердого раствора водорода в α -палладии составом PdH_{0,0077} и PdH_{0,0147} при ее дополнительном одностороннем насыщении водородом при 240 °С. Установлено, что при 240 °С исходное содержание водорода в палладии влияет на величину максимального изгиба, на время достижения максимума, на кинетику распрямления пластины и на величину остаточного стационарного формоизменения. Обнаружено, что на достигаемый максимальный изгиб для палладиевой пластины насыщенной водородом исходное содержание водорода в пластине оказывает значительно меньше влияние, чем для Pd-пластины, изначально не содержащей водород.

Ключевые слова: система палладий-водород, формоизменения, водородные концентрационные напряжения, градиентный твердый раствор водорода в палладии.

Введение

При использовании диффузионных фильтров водорода в различных условиях для их изготовления необходимы сплавы, обладающие рядом специальных свойств. Модельным объектом для исследований процессов происходящих при взаимодействии водорода с металлами, служит система Pd-H.

В условиях эксплуатации диффузионных фильтров, когда палладий многократно подвергается водородному воздействию, в нем возникают водородные концентрационные напряжения [1], и если они не превышают предела пропорциональности металла, то в этой системе имеет место обратимое формоизменение образца, т.е. явление водородоупругости. Для системы Pd-H при температурах (100–150 °С) и давлении водорода (до $1,1 \times 10^4$ Па) описано водородоупругое формоизменение пластины при одностороннем насыщении водородом [2]. Однако, нет информации об особенностях формоизменения твердого раствора водорода в палладии при дополнительном одностороннем насыщении водородом в области твердых растворов водорода в α -палладии при более высоких температурах.

Цель и задачи работы: выполнить и описать экспериментальное исследование для установления наиболее общих закономерностей индуцированного

водородом формоизменения твердого раствора водорода в палладии в виде пластины при дополнительном насыщении водородом в более широком интервале давлений и при более высокой температуре.

Материалы и методы исследования

Образец в виде тонкой пластины размерами (68×5,5×0,27 мм) из чистого палладия (99,98 %) был отожжен при 700 °С в течение 60 мин и был охлажден с печью до ~20 °С. Одну сторону отожженного образца электролитически покрывали медью и закрепляли в держатель рабочей камеры водородо-вакуумной установки ВВУ– 4 [3] одним торцом так, чтобы вверх была сторона образца с медным покрытием.

Эксперименты проводили в следующем порядке. Образец медленно со скоростью 3 °С/мин. нагревали до 240 °С и выдерживали при этой температуре 20 мин. После этого в изотермических условиях в рабочую камеру подавали диффузионно очищенный водород до заданного давления, таким образом насыщая пластину до состава α -PdH_{0,0077}, выдерживали в таких условиях пока пластина вернется в стационарное состояние и повторно насыщали водородом. От начала подачи водорода ($t = 0$ с) с помощью катетометра и видеокамеры Samsung записывали изменения стрелы прогиба образца через кварцевое окно в рабочей камере. Полученные видеозаписи затем анализировали кадр за кадром с использованием программы SONY VEGAS, что позволяло получить зависимость стрелы прогиба образца от времени. Ошибка измерения положения свободного конца пластины составляла $\pm 0,03$ мм.

Результаты и их обсуждение

Влияние исходно растворенного водорода на формоизменение палладиевой пластины в соответствии с поставленной задачей было изучено при температуре 240 °С. На рис. 1 представлена характерная временная зависимость формоизменения пластины. По методике, описанной в работе [3] насыщали образец составом α -PdH_{0,0077} до состава α -PdH_{0,0147}, когда давление водорода в рабочей камере установки ВВУ-4 было увеличено от 0,02 до 0,057 МПа.

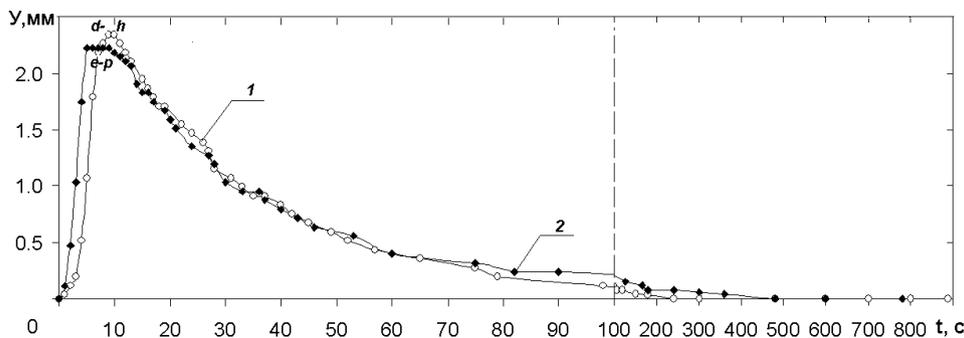


Рис. 1. Временная зависимость формоизменения пластины при увеличении концентрации водорода на $\Delta l = 0,007$ Н/Pd при насыщении образца: α -PdH_{0,0077} (кривая 1) и образца α -PdH_{0,0147} (кривая 2)

Экспериментальная кривая (1) (рис. 1) описывает изменение величины стрелы прогиба (Y) пластины во времени при напуске диффузионно-очищенного водорода до 0,057 МПа в рабочую камеру за 6 с в течение насыщения образца α -PdH_{0,0077} до состава α -PdH_{0,0147}.

Как видим, формоизменение пластины осуществляется в два временных этапа. На первом этапе пластина быстро изгибается и достигает максимального изгиба. Непосредственно уже в процессе открытия вентиля на установке при скорости подачи водорода 0,006 МПа/с в рабочую камеру пластина начинает изгибаться. При этом в момент достижения заданного давления $P_{H_2} = 0,057$ МПа ($t = 6$ с) изгиб пластины уже достигает заметной величины. В последующем при постоянном давлении водорода P_{H_2} , образец продолжал насыщаться водородом и интенсивно изгибаться, и стрела прогиба достигла максимума $y_{\max} = 2,34$ мм через промежуток времени $\Delta t_{\max} = 9$ с от начала подачи водорода. После достижения максимального изгиба (точка d), т. е. в начале второго этапа пластина первоначально в течение 2 с (рис. 1, кривая 1, интервал $d-h$) «удерживала» максимальный изгиб. На втором, более длительном этапе, чем первый этап, образец стал медленно постепенно распрямляться, что свидетельствовало о постепенном уменьшении напряжений в образце в результате выравнивания градиента концентрации водорода по сечению образца. Через 240 с от начала эксперимента образец вернулся в исходное стационарное состояние, которое составило $y_{\min} = 0,0$ мм и в последующем в течение 1020 с до завершения эксперимента оставалось неизменным.

Результаты второй части эксперимента, когда насыщали образец составом α -PdH_{0,0147} до состава α -PdH_{0,0217} и давление водорода в рабочей камере установки ВВУ-4 увеличивали от 0,057 до 0,112 МПа за 4 с, представлены на рис. 1, кривая 2. Скорость роста давления водорода в этом эксперименте составляла $v = 0,0138$ МПа/с. Увеличение давления водорода не привело к существенному изменению кинетики формоизменения пластины, как на первом, так и на втором этапе ее насыщения водородом. Первый этап насыщения водородом, когда пластина достигает максимального изгиба $y_{\max} = 2,22$ мм (отмечен точкой e), составил 5 с, и оказался менее длинным, чем в первом эксперименте (рис. 1, кривая 2). Однако в начале второго этапа время «удерживания» максимального изгиба увеличилось (рис. 1, кривая 2, интервал $e-p$) и составило 5 с, а через 480 с после начала напуска водорода образец достиг исходного стационарного состояния ($y_{\min} = 0,0$ мм). После выдержки в течение 300 с образец находился в одном положении.

Результаты этих экспериментов интересны тем, что более сильного влияния исходно содержащегося водорода в пластинке, на достигаемый максимальный изгиб обнаружено не было (рис. 1.) по сравнению с теми значениями изгиба, которые наблюдаются при насыщении Pd-пластины, исходно не содержащей водород, описанными в экспериментах в работах [4–6], которые обобщены на рис. 2. вместе с результатами расчетов равновесной растворимости водорода в палладии (прямая 1) при 240°C.

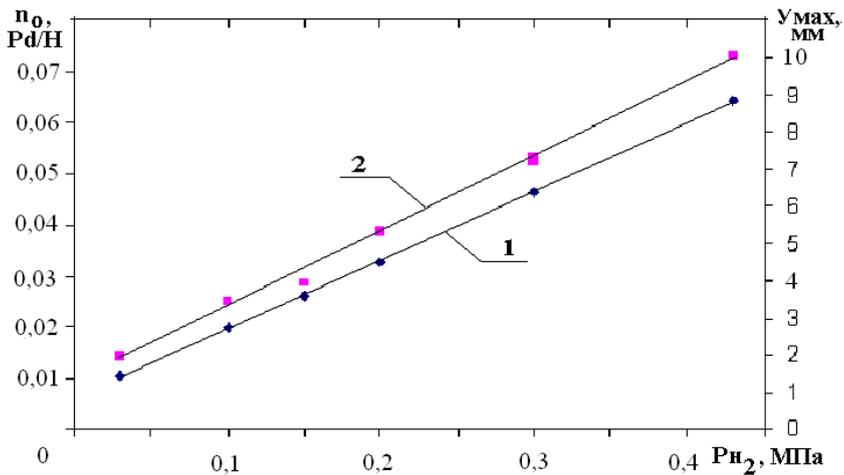


Рис. 2. Зависимость равновесной растворимости водорода в палладии (1) и максимального изгиба пластины (2) от давления водорода при 240°C [4–6]

В описанных в данной работе в экспериментальных условиях максимальный изгиб пластины, в соответствии с развиваемой феноменологической моделью в работе [5, 6], определяется параметрами сформировавшегося к этому моменту градиентного самолокализованного упруго напряженного слоя в когерентном твердом растворе α -палладия составом PdH_n (слой 1) толщиной (h) и удлинением (Δl). Насыщаемую водородом и претерпевающую изгиб пластину можно рассматривать как состоящую из двух разнородных слоев (пластинок). Из них одна (пластинка 1), прилегающая к входной поверхности, представляет собой самолокализованный слой градиентного твердого раствора водорода в α -палладии составом PdH_n толщиной h_1 , которая возрастает со временем. Этот слой насыщен водородом до концентрации, близкой к равновесной концентрации n_0 при данных T и P_{H_2} . Другая (пластинка 2) практически не содержит водорода. Ее толщина равна $h_2 = h - h_1$, где $h = 0,27$ мм – это толщина исследуемой пластины.

Толщины пластинок 1 и 2 в момент достижения максимального изгиба можно оценить, используя экспериментальные данные настоящей работы и, в частности, данные, представленные на рис. 3. В качестве примера вернемся к результатам эксперимента, представленного на рис. 1. Принимаем время формирования самолокализованного слоя градиентного твердого раствора водорода в α -палладии составом PdH_n (пластинка 1) равным времени $t = 9$ с, за которое достигается максимальный изгиб пластины. Пластинка 1 моделируется кривой 1 на рис. 3 взятом, из монографии [8], где дан обзор решений данной диффузионной задачи для нескольких значений k (показателя степенной концентрации зависимости).

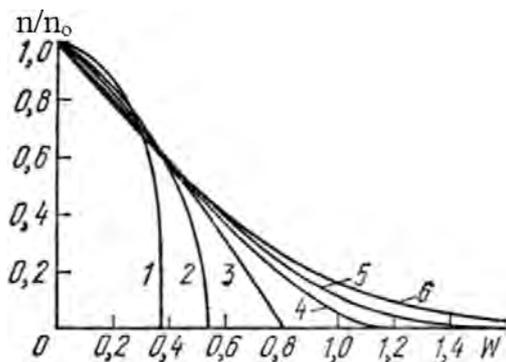


Рис. 3. Приведенная концентрация n/n_0 в функции от w [8]: 1, 2, 3, 4, 5, 6 – соответственно $k = 4, 2, 1, 1/2, 1/4$ и 0

Соответственно при $n/n_0 = 0$ для кривой 1 $w = 0,36$. Коэффициент диффузии водорода в палладии при 240°C равен $D_0 = 1,85 \times 10^{-9} \text{ м}^2/\text{с}$ [9]. Расчет по формуле:

$$h_1 = X = w = \sqrt{D_0 t},$$

дает для автолокализованного слоя градиентного твердого раствора состава $\alpha\text{-PdH}_n$ толщину $h_1 = 88$ мкм. Соответственно, для этого случая толщина пластинки 2, ненасыщенной водородом, составляет $h_2 = 182$ мкм. Как видим, толщина слоя (h_1) твердого раствора состава $\alpha\text{-PdH}_n$ в момент достижения u_{max} определяется коэффициентом диффузии водорода в палладии, который при $T = \text{const}$ остается постоянным, (удлинение (Δl) слоя 1 градиентного твердого раствора составом $\alpha\text{-PdH}_n$) определяется средним содержанием в нем водорода (n) при данных P_{H_2} и T в момент достижения пластиной максимального изгиба.

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 нескольких секунд (см. на рис. 1 наличие площадки, точки $e-p$, $d-h$). Это макроскопическое проявление ТБУД-равновесия есть равновесие между упруго-сжатым слоем 1 и упруго-растянутым слоем 2 максимально изогнутой пластины.

Масштабы и кинетика индуцированного водородом формоизменения металла определяются не только фундаментальными свойствами металл–водород, коэффициентом диффузии водорода в палладии и равновесной растворимостью водорода в палладии, но и специфическими особенностями развития изгиба пластины, односторонне насыщаемой водородом, которые регламентируют следующие взаимосвязанные и взаимообусловленные физические процессы:

–Первопричина изгиба – это обусловленный действием термодинамической движущей силы (давлением водорода (P_{H_2}), температурой (T)) диффузи-

онный поток водорода в металле, формирующий временный градиентный твердый раствор составом $\alpha\text{-PdH}_n$ и соответствующее поле градиентов концентрации водорода. Это обуславливает появление и нарастание в пластине нескомпенсированных макроскопических водородных концентрационных (ВК-) напряжений (внутренние напряжения I рода), что вызывает изгиб пластины.

– Изгиб пластины – это релаксационный отклик металлического изделия на свое нескомпенсированно-напряженное состояние; в процессе изгиба пластины имеет место переформирование внутренних напряжений, что сопровождается перераспределением водорода (перестройкой водородного концентрационного (ВК-) поля).

– Изменения ВК-поля и поля ВК-напряжений, обусловленные изгибом пластины, трансформируют строение градиентного твердого раствора составом $\alpha\text{-PdH}_n$ и обуславливают корректировку внутренних условий диффузионного транспорта водорода. Это вызывает соответствующие изменения первопричины изгиба – величины диффузионного потока водорода, первоначально определяемого величиной, исходно обусловленной действующей термодинамической движущей силой (P_{H_2} , T).

При смене условий и механизма диффузионного транспорта водорода в пластине слой 2 (палладий) начинает весьма медленно диффузионно насыщаться водородом с эффективным коэффициентом диффузии водорода, на много меньшим истинного коэффициента диффузии водорода в палладии ($D^* \ll D$) и, как показывают эксперименты на рис. 1, 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 упруго-сжатыми и упругорастянутыми слоями пластины [10]. О чем свидетельствуют площадки на рис. 1, на которых изгиб прекращается, а затем очень медленно со временем изменяется. Из экспериментальной части работы, видно, что распрямление пластины осуществляется вплоть до достижения полной обратимости. После достижения стационарного состояния пластина обычно выдерживалась в водороде в течение дополнительного времени, что не приводило к изменению величины ее изгиба.

Понимание физических особенностей процесса проникновения водорода в металл, который многократно подвергается водородному воздействию и, в котором происходит постепенное накопление необратимых структурных изменений, накапливаются микротрещины и изменяются условия диффузионного транспорта водорода, требуется для совершенствования технологий использования металлических изделий в водородосодержащих средах.

Выводы

Экспериментальное проявление формоизменения пластины размерами $68 \times 5,5 \times 0,27$ мм из твердого раствора водорода в α -палладии составом PdH_n изучено при ее одностороннем насыщении водородом при температуре 240°C и увеличении концентрации водорода в палладии на $\Delta n = 0,007 \text{ H/Pd}$. Экспе-

риментально зафиксировано, что формоизменение пластины развивается в два этапа. На первом этапе весьма быстро достигается максимальное формоизменение (изгиб) пластины и его рост приостанавливается (тормозится) вследствие установления ТБУД-равновесия и удерживаться некоторое время. На втором, существенно более длительном этапе, происходит полное распрямление пластины до исходного стационарного состояния. Показано, что сильного влияния исходного содержания водорода в пластине на достигаемый максимальный изгиб не было обнаружено по сравнению с теми изгибами, которые наблюдаются при насыщении Pd-пластины, не содержащей водород.

Автор выражает благодарность профессору В. А. Гольцову за помощь в обсуждении экспериментов и доценту М. В. Гольцовой за помощь в проведении экспериментов.

Список литературы

1. Водород в металлах / Под ред. Г. Алефельда и И. Фелькля. Пер. с англ. М.: Мир, 1981. Т. 1. 475 с.; Т. 2. 430 с.
2. Progress in Hydrogen Treatment of Materials. – Donetsk–Coral Gables: Kassiopeya Ltd., 2001. P. 543.
3. Гольцов В. А. Установка, методика и результаты исследования водородоупругой деформации палладиевой пластины / В. А. Гольцов, Е. Н. Любименко, Ж. Л. Глухова // Физико-химическая механика материалов. 2009. Т. 45, № 5. С. 55–60.
4. Гольцова М. В. Особенности формирования градиентного сплава палладий–водород и формоизменение палладиевой пластины в процессе одностороннего насыщения водородом / М. В. Гольцова, Е. Н. Любименко // Физика металлов и металловедение. 2011. Т. 112, № 4. С. 393–403.
5. Гольцова М. В. Формоизменение палладиевой пластины при ее одностороннем насыщении водородом: влияние скорости роста давления газообразного водорода / М. В. Гольцова, Е. Н. Любименко // Физика металлов и металловедение. 2012. Т. 113, № 11. С. 1073–1079.
6. Водородные концентрационные напряжения: термодинамическое описание и математическое моделирование / Ж. Л. Глухова, В. А. Гольцов, Т. А. Щеголева, Е. Н. Любименко // Металлофизика и новейшие технологии. 2009. Т. 31, № 3. С. 333–342.
7. Gol'cov V. A., Latyshev V. V., Smirnov L. I. Diffuzija i rastvorimost' vodoroda v metallah i uporjadochivajushhihsja splava // Vzaimodejstvie vodoroda s metallami / Pod red. A. P. Zaharova. M.: Nauka, 1987. P. 105–142.
8. Rajchenko A. I. Matematicheskaja teorija diffuzii v prilozhenijah. Kiev: Naukova dumka, 1981. P. 389.
9. Fromm E., Gebhardt E. Gazy i uglerod v metallah. M.: Metallurgija. 1980. P. 711.
10. Жиров Г. И. Экспериментальное подтверждение явления термо-бароупруго-диффузионного равновесия превращающихся фаз при гидридных превращениях / Г. И. Жиров, М. В. Гольцова // Физика металлов и металловедение. 2002. Т. 94, № 1. С. 70–74.