

ЯВЛЕНИЕ ВОДОРОДОУПРУГОСТИ ДЛЯ ПАЛЛАДИЕВОЙ ПЛАСТИНКИ И ФОРМИРОВАНИЕ ГРАДИЕНТНОГО PdH_x СПЛАВА

Е. Н. Любименко, М. В. Гольцова, Ж. Л. Глухова

Донецкий национальный технический университет, Украина, г. Донецк
Lyubimenko@inbox.ru

Исследовано формоизменение Pd-пластины при ее одностороннем насыщении водородом в широком интервале температур и давлений. Обсуждены физические причины индуцированного водородом обратимого формоизменения Pd-пластины.

The investigation of shape change of hydrogen-charged palladium plate was fulfilled in a wide temperature and pressures range. Physical reasons of hydrogen-induced reversible form changing of Pd-plate are discussed.

Введение

Внутренние напряжения, возникающие в палладии при насыщении его водородом, могут быть двух типов: водородо-фазовые (обусловлены разностью удельных объемов превращающихся гидридных фаз), либо водородо-концентрационные (ВК) напряжения [1]. Последние возникают при наличии любых градиентов водорода в металле вследствие расширения кристаллической решетки металлов внедренным атомом водорода [2]. В целом в системах Me-H имеет место явление водородоупругости, названное по аналогии с явлением термоупругости, если градиентные ВК-напряжения не превышают предела пропорциональности металла [3].

В зависимости от условий, явление водородоупругости может проявляться в форме различных механических или диффузионных (градиентных) эффектов, систематизация и классификация которых впервые дана [1].

Водородные напряжения в сплавах MeH_x, вызывают коробление изделий, изменение микроструктуры (сдвиг зерен) [4], упрочнение, изменение тонкой структуры и физических свойств (водородофазовый наклеп), возврат и рекристаллизацию металла [1]. Таким образом, очевидно, что расширение знания о водородных напряжениях и закономерностях их экспериментальных проявлений является важной задачей материаловедения.

В настоящей работе была поставлена задача изучить формоизменение палладиевой пластинки под воздействием водородных концентрационных напряжений в пределах α -области системы Pd-H при температурах 110–350 °С и при давлениях водорода до 0,3 МПа.

Экспериментальная установка и методика исследования

Для решения поставленной научной задачи потребовалось создать новую водородо-вакуумную установку (ВВУ), которая бы позволяла выполнить исследования до 360 °С и в интервале рабочих давлений от 0,01 до 2,5 МПа. Такая установка получила название ВВУ-4.

ВВУ-4 состоит из рабочей камеры (рис. 1), и обслуживающих ее четырех вспомогательных блоков:

1) Вакуумный блок, состоящий из форвакуумного насоса и термометрического вакуумметра ВТ-2А-П;

2) Блок нагрева образца и автоматического регулирования температуры. Блок содержит электропечь, термопару, прибор высокоточного регулирования температуры «ТРЦ-02 плюс» с точностью ± 1 °С;

3) Блок для наблюдения «in situ» и измерения величины изгиба образца. Он включает окно рабочей камеры, катетометр (КМ-8) и видеокамеру Samsung;

4) Блок хранения, диффузионной очистки и подачи водорода. Этот блок включает палладиевый фильтр очистки водорода, баллоны для хранения технического и диффузионно-очищенного водорода, систему редукторов и вентилялей.

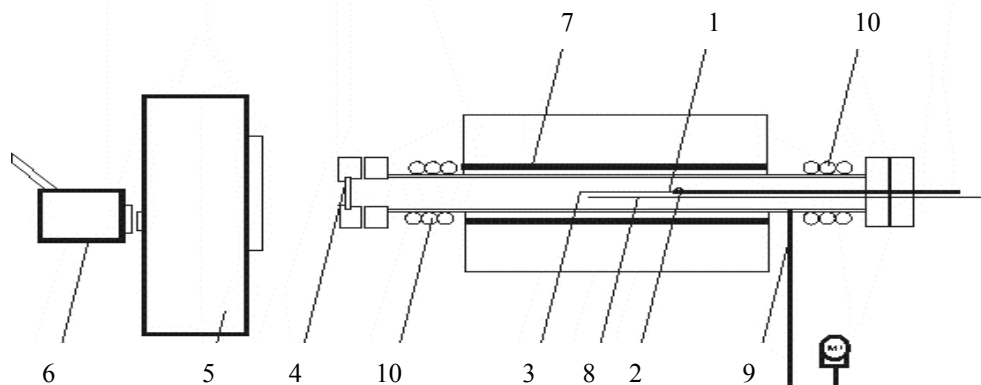


Рис. 1. Рабочая камера установки ВВУ-4 и блок для наблюдения: 1 – образец; 2 – держатель; 3 – свободный конец образца; 4 – окно; 5 – катетометр; 6 – видеокамера; 7 – электропечь; 8 – хромель-алюмелевая термопара; 9 – патрубок; 10 – холодильники

Рабочая камера установки выполнена из нержавеющей стали X18H10T. Металлический образец (1) в форме тонкой пластинки ($68 \times 5,5 \times 0,27$ мм), выполненной из палладия чистотой 99,98 % и предварительно с одной стороны электролитически покрытой медью (при наличии покрытия 0,75 мкм, медь при низких температурах нашего эксперимента не пропускает водород в палладий), закрепляется одним концом в держателе (2), таким образом, чтобы вверх была сторона образца с медным покрытием. Другой конец образца свободный (3). В рабочей камере есть кварцевое окно (4), через которое можно наблюдать поведение свободного конца пластинки при водородном воздействии с одновременным измерением величины изгиба катетометром (5) вплоть до ± 5 мм

с точностью $\pm 0,02$ мм. Через это же кварцевое окно к установке подсоединяется видекамера Samsung (6) и поведение пластинки в экспериментальных условиях регистрируется путем видеозаписи, которая далее расшифровывается по секундно в программе Sony Vegas. При покaдровом анализе точность по времени составляет 0,04 с, относительная точность измерения стрелы прогиба – $\pm 0,03$ мм.

После установки образца в рабочую камеру он подвергается низкотемпературному вакуумному отжигу путем медленных нагревов до температуры эксперимента со скоростью $3\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ и последующих охлаждений с электропечью (7), для снятия остаточных напряжений. Температура контролируется хромель-алюмелевой термопарой (8). Газообразный водород подается и откачивается из рабочей камеры через патрубок (9), давление измеряется манометром.

Благодаря такой постановке эксперимента нам удалось зафиксировать и детально проанализировать все этапы формоизменения палладиевой пластинки при водородном воздействии в широком интервале температур ($110\text{--}350\text{ }^\circ\text{C}$), что не удавалось сделать при непосредственном наблюдении за формоизменением в катетометр, вследствие быстроты протекающих процессов.

Результаты экспериментов и их обсуждение

В целом было выполнено 16 экспериментов при давлениях водорода от 0,03 до 0,3 МПа и при температурах от 110 до 350 $^\circ\text{C}$.

В первой серии экспериментов изучали влияние давления водорода при постоянной температуре. Образец в рабочей камере нагревали в вакууме до температуры 220 $^\circ\text{C}$, поддерживали постоянной и подавали водород до заданного давления в течение $\Delta\tau_{\text{H}}$ (колонка 2 табл. 1). Одновременно регистрировали на видеопленку изменения положения стрелы прогиба образца во времени. По прошествии времени $\Delta\tau_{\text{max}}$ изгиб пластинки достигал своего максимального значения (y_{max}) и далее пластинка распрямлялась, достигая за время эксперимента некоторого стационарного состояния ($y_{\text{ст}}$). После дополнительной выдержки в стационарном состоянии производили откачку водорода из рабочей камеры, регистрируя обратное формоизменение образца. Далее эксперимент повторяли при другом конечном давлении водорода, условия проведения и результаты экспериментов сведены в табл. 1.

Таблица 1

Условия и результаты экспериментов по изучению влияния величины давления водорода на формоизменение Pd-пластинки

№	$T, \text{ }^\circ\text{C}$	$P_{\text{H}_2}, \text{ МПа}$	$\Delta\tau_{\text{H}}, \text{ с}$	$\Delta\tau_{\text{max}}, \text{ с}$	$y_{\text{max}}, \text{ мм}$	$\Delta\tau_{\text{ст}}, \text{ с}$	$y_{\text{ст}}, \text{ мм}$	$\frac{y_{\text{ст}}}{y_{\text{max}}} \cdot 100\%$
	1	2	3	4	5	6	7	8
1	220	0,03	2,2	17,4	2,5	160	0,2	8,8
2	220	0,10	7,0	10,4	3,7	392	0,2	6,2
3	220	0,26	15,0	14,6	6,5	1500	0,1	1,3
4	220	0,30	5,6	10,1	7,9	840	0,0	0,0

Чтобы наглядно проиллюстрировать временную зависимость поведения палладиевой пластинки в среде водорода при $T = \text{const}$. Проанализируем рис. 2, на котором приведена экспериментальная кривая изменения величины стрелы прогиба пластинки во времени при 220°C и давлении подаваемого водорода $0,1\text{ МПа}$. Важно, что непосредственно уже в процессе открытия вентиля на установке и нарастания давления водорода в течение времени напуска $\Delta\tau_{\text{H}} = 7\text{ с}$ (см. табл.1, № 2) образец претерпел существенный изгиб, который отмечена на рис. 2 стрелкой.

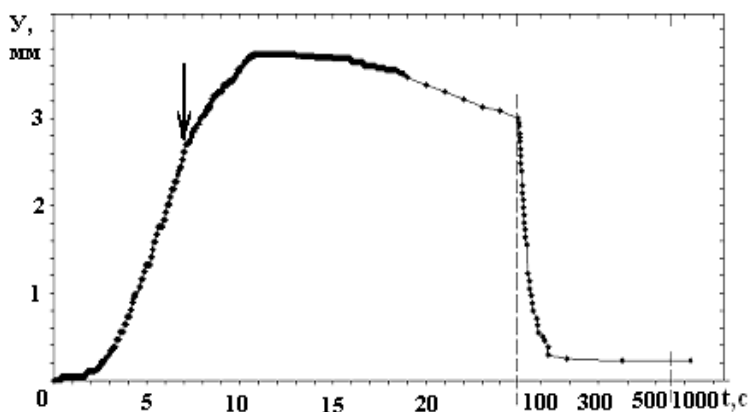


Рис. 2. Временная зависимость стрелы прогиба образца при одностороннем насыщении водородом при 220°C при подаче водорода и изобарической выдержке при $P_{\text{H}_2} = 0,1\text{ МПа}$

В последующем при постоянном давлении водорода P_{H_2} , равном $0,1\text{ МПа}$, образец продолжал интенсивно изгибаться и стрела прогиба достигла своего максимума $y_{\text{max}} = 3,7\text{ мм}$ через промежуток времени $\Delta\tau_{\text{max}} = 10,4\text{ с}$ от начала подачи водорода. Затем, после некоторого периода ($\sim 9\text{ с}$), когда изгиб образца лишь чуть уменьшился, образец стал медленно закономерно распрямляться, что свидетельствовало о постепенном уменьшении напряжений в образце в результате выравнивания градиента концентрации водорода по сечению образца. Через 392 с от начала эксперимента было достигнуто стационарное состояние ($y_{\text{ст}} = 0,2\text{ мм}$), которое в последующем в течение 820 с до завершения эксперимента оставалось неизменным. Подчеркнем, что $y_{\text{ст}}$ составляет примерно 6% (см. табл. 1) от величины максимального изгиба $y_{\text{max}} = 3,7\text{ мм}$. Качественно аналогичные временные зависимости $y = f(t)$ были получены и при других давлениях водорода (см. табл. 1, эксперименты 1 и 3,4). В целом наблюдалась четкая однотипная картина. При этом при постоянной температуре характер и величины изгиба пластинки зависели от конечного давления водорода.

Обсудим далее эти экспериментальные результаты. Известно [2], что водород, растворенный в палладии, существенно расширяет его кристаллическую решетку. При одностороннем насыщении водородом Pd-пластинки возникают градиент концентрации водорода и градиент расширения кристалли-

ческой решетки. Соответственно, в металле генерируются концентрационные (градиентные) водородные напряжения, вызывающие изгиб консольно закрепленной пластинки. Максимальный изгиб пластинки, как можно полагать, соответствует максимальному уровню возникших внутренних градиентных напряжений. Это хорошо иллюстрирует столбец 6 табл. 1: чем больше конечное давление подаваемого водорода, тем выше максимальный изгиб пластинки. С течением времени водород все более равномерно распределяется по сечению образца, градиент расширения кристаллической решетки уменьшается, соответственно уменьшаются внутренние водородо-концентрационные градиентные напряжения, и образец возвращается к первоначальной форме. Сказанное наглядно иллюстрируется рис. 3, а, где представлены зависимости максимального изгиба пластинки (кривая 1), и остаточного формоизменения (кривая 2), во всем интервале исследованных давлений водорода при $T = 220^\circ\text{C}$. Интересно, что с ростом подаваемого давления водорода максимальное формоизменение возрастает практически по линейному закону. Обратим внимание на кривую 2 (рис. 3, а), иллюстрирующую степень полноты возвращения образца в исходное состояние в зависимости от P_{H_2} .

Видим, что в первых экспериментах, где давление водорода в рабочей камере составляло (0,03–0,26 МПа) пластинка не полностью возвращалась в свое исходное состояние за экспериментальное время выдержки. Удивительным является то, что с ростом давления водорода, несмотря на рост y_{max} обратимость изгиба пластинки увеличивалась, и при $P_{\text{H}_2} = 0,3$ МПа и $y_{\text{max}} = 7,9$ мм изгиб пластинки оказался полностью обратимым.

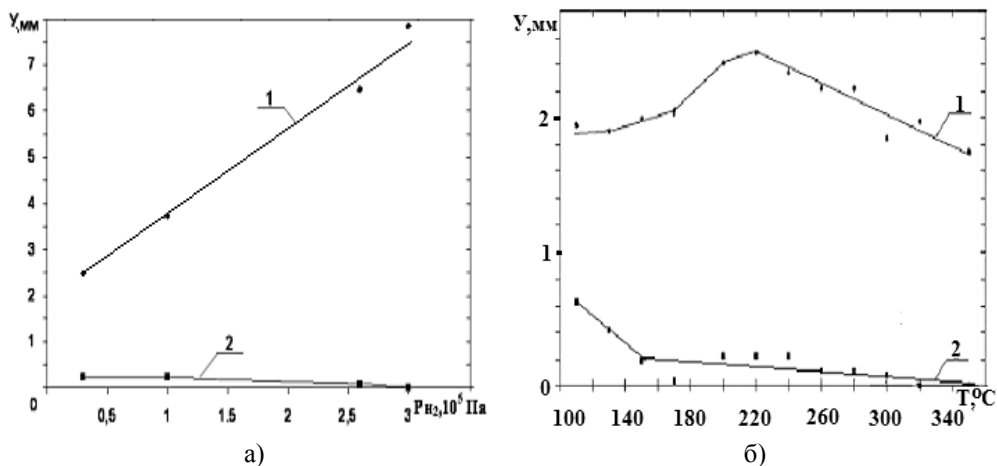


Рис. 3. Изменения максимального y_{max} (1) и стационарного $y_{\text{ст}}$ (2) формоизменения Pd-пластины в зависимости: а – от насыщающего давления водорода при $T = 220^\circ\text{C}$; б – от температуры при $P_{\text{H}_2} = 0,03$ МПа

Обращаем внимание, что мы были вправе ожидать, что на определенном этапе нагружения водородом градиентные напряжения достигнут уровня, превышающего предел упругости чистого палладия, и изгиб пластинки станет

необратимым. Поэтому представляло интерес провести дополнительный эксперимент, аналогичный выше описанным, но при чисто механическом нагружении пластинки. Такой эксперимент, при 20 °С показал, что необратимая деформация наступала после достижения величины стрелы прогиба 2,93 мм. Однако, нагружение Pd образца водородом, описанное выше, дало принципиально иные результаты. Повторим, что с ростом давления водорода $u_{ст}$ закономерно уменьшалось и при $P_{H_2} = 0,3$ МПа оказалось равным нулю (см. табл. 1, колонку 8, и рис. 3, а кривая 2). Иначе говоря, при 220 °С и $P_{H_2} = 0,3$ МПа весьма большой изгиб образца (7,86 мм), в 2,5 раза превышающий максимальный обратимый изгиб при механическом нагружении, оказался полностью обратимым. Это является чрезвычайно важным и интересным экспериментальным результатом. Он демонстрирует принципиальное различие природы эффектов изгиба образца при его нагружении водородом, и при чисто механическом нагружении при приложении внешнего усилия.

Итак, описанные выше экспериментальные результаты однозначно указывают на то, что физическая природа индуцированного водородом формоизменения (коробления) металла принципиально отлична от физической природы чисто упругого формоизменения, вызываемого внешней нагрузкой и (или) внутренними напряжениями, например, термоупругой природы. Иными словами, явление изгиба палладиевой пластинки при ее одностороннем насыщении водородом нельзя рассматривать как чисто механическое явление, вызываемое только работой возникающих внутренних водородных концентрационных напряжений.

Сформулированный таким образом результат настоящей работы должен быть в будущем всесторонне изучен теоретически и экспериментально. Сейчас можно лишь высказать следующее предположение: физическая природа изучаемого нами явления состоит в том, что в процессе насыщения водородом в металле формируется и «работает» на изгиб временный когерентный упруго напряженный градиентный однофазный сплав α -PdH_x, где x – это переменная величина по глубине h проникновения водорода. Соответственно, dHx/dh – модуль градиента концентрации водорода является важнейшей характеристикой градиентного сплава α -PdH_x, формирующегося и перманентно изменяющегося в процессе насыщения водородом.

Совершенно очевидно, что развитие во времени и формирование такого градиентного материала и вызываемое формоизменение палладиевой пластинки должны однозначно определяться закономерностями проникновения водорода в металл в данных экспериментальных условиях. В связи с этим далее были проведены эксперименты по изучению поведения палладиевой пластины при ее одностороннем насыщении водородом в широком интервале температур (110–350 °С) в условиях, когда конечное давление водорода постоянно ($P_{H_2} = 0,03$ МПа). Результаты этих экспериментов обобщены на рис. 3, б. Как видно из этого рисунка, с ростом температуры вначале максимальный изгиб пластинки y_{max} закономерно увеличивается, от 1,9 при 110 °С, достигая максимума 2,5 мм при 240 °С. При дальнейшем повышении температуры от 240 до 350 °С y_{max} закономерно уменьшается вплоть до 1,8 мм.

Иначе ведет себя остаточная стационарная деформация образца: при 110 °С она оказывается весьма большой и достигает ~ 30 % от y_{\max} при этой температуре. С ростом температуры до 150 °С $y_{\text{ст}}$ весьма интенсивно уменьшается. Затем в интервале температур (150–240 °С) $y_{\text{ст}}$ флюктуирует, от $y_{\text{ст}} = 8,9$ до $y_{\text{ст}} = 9,3$ %, что является следствием сопутствующих экспериментальных факторов. С дальнейшим ростом температуры выше 260 °С стационарное остаточное формоизменение вполне закономерно уменьшается, становясь равным нулю при температурах 320 и 350 °С. Таким образом, при высоких температурах явление индуцированного водородом изгиба пластинки становится полностью обратимым даже при столь малом давлении водорода (0,03 МПа, сравните с результатами экспериментов при 220 °С).

Описанные выше результаты находятся в качественном согласии с выводами теоретической работы [3], где в рамках водородоупругой модели осуществлены расчеты тормозящего влияния восходящей диффузии водорода на диффузионный фиковский поток водорода в палладии. Эти выводы показывают, что при низких температурах (110–150 °С) диффузионный поток водорода исключительно сильно, в десятки раз, ослабляется. Очевидно, что именно это является причиной того, что за время нашего эксперимента при 110 и 130 °С концентрация водорода по толщине пластинки не выровнялась и наблюдалась очень большая остаточная деформация пластинки. С ростом температуры коэффициент диффузии сильно возрастает и противодействующее влияние восходящей диффузии относительно ослабляется. Соответственно, мы наблюдаем при 320 и 350 °С полную обратимость изучаемого явления за время эксперимента. Таким образом, обобщая, можно сказать, что экспериментальные результаты, представленные на рис. 4, свидетельствуют, что с ростом температуры сильно изменяется ход формирования и свойства временного когерентного упруго напряженного градиентного материала при насыщении Pd водородом.

Заключение

Экспериментально установлено, что максимальные обратимые изгибы Pd-пластины, при ее одностороннем насыщении водородом могут достигать величин в 2,5 раза больших, чем упругие обратимые изгибы Pd-пластины под воздействием чисто механического нагружения. Это свидетельствует о фундаментальном отличии физической природы явлений изгибов пластины при ее нагружении водородом и при чисто механическом нагружении.

Особенности индуцированного водородом изгиба палладиевой пластины обусловлены тем, что в процессе насыщения водородом в пластине формиру-

ется градиентный сплав α -PdH_x и возникает поле водородных концентрационных напряжений.

Список литературы

1. Goltsov V. A. Fundamentals of hydrogen treatment of materials / Goltsov V. A. // Progress in Hydrogen Treatment of Materials / editor V. A. Goltsov. Donetsk-Coral Gables: Kassiopeya Ltd. 2001. Vol. 543. P. 3–36.
2. Пайсл Г. Деформации решетки металла, связанные с водородом / Пайсл Г. // Водород в металлах / Г. Алефельд, И. Фелькль; пер с англ. М.: Мир, 1981. Т. 1. С. 69–93.
3. Гольцов В. А., Редько А. Л., Глухова Ж. Л. Термодинамические основы явления водородоупругости // Физика металлов и металловедение. 2003. Т. 95, № 1. С. 21–26.
4. Гольцова М. В., Жиров Г. И. Сдвиг зерен в палладии и сплавах PdH_x при водородных ударах // ФММ. 2002. Т. 94, № 3. С. 1–6.