

УДК 669.788

## ФОРМОИЗМЕНЕНИЕ ПАЛЛАДИЕВОЙ ПЛАСТИНЫ, ИНДУЦИРОВАННОЕ ВОДОРОДОМ

*Е. Н. ЛЮБИМЕНКО*

*Донецкий национальный технический университет*

При 280°C исследованы формоизменения палладиевой пластины при ее одностороннем изотермическом насыщении водородом в широком интервале давлений и после дегазации. Сравнены результаты изучения изгибов пластины под влиянием водорода и механического нагружения. Выдвинуто гипотезу о природе явления.

**Ключевые слова:** *водород, водородоупругость, формоизменение, водородоконцентрационные напряжения.*

При водородной обработке в системах металл–водород возникают водородные концентрационные (ВК) напряжения, обуславливающие обратимые и необратимые эффекты [1, 2]. Один из них – формоизменение (коробление) изделий при одностороннем насыщении их водородом, которое исследовали ранее [3] в области  $\alpha$ -твердого в растворе системы Pd–H в интервале 100...150°C, и установили закономерности водородоупругого формоизменения палладиевой пластины.

На водородовакуумной установке ВВУ-4 изучено [4] вызываемое ВК напряжениями формоизменение (изгиб) палладиевой пластины в условиях одностороннего насыщения водородом при 200°C. Установлено, что в таких условиях, а также после дегазации пластина претерпевает полностью обратимые изгибы.

В настоящей работе экспериментально изучено это явление при 280°C (в пределах  $\alpha$ -области, вблизи критической точки системы Pd–H,  $T_{cr} = 292^\circ\text{C}$ ). Усовершенствована методика регистрации стрелы прогиба в начальные моменты испытаний, когда изгиб происходит так быстро, что с помощью катетометра не удается зафиксировать все детали временной его зависимости.

**Методика исследования.** Для решения поставленной задачи использовали установку ВВУ-4. Тонкую палладиевую пластину (чистота 99,98%) ( $68 \times 5,5 \times 0,27$  mm), предварительно отожженную, и с одной стороны электролитически покрытую медью [4] закрепляли одним концом в держателе рабочей камеры установки таким образом, чтобы вверху была сторона с медным покрытием. Другой конец оставляли свободным. Рабочая длина образца 60 mm. После помещения в камеру для снятия остаточных напряжений его подвергали дополнительно низкотемпературному вакуумному отжигу путем медленных нагревов до температуры эксперимента со скоростью 3°C/min и последующих охлаждений с печью до комнатной температуры.

Разработанная методика [5] отличается от описанной ранее [4] тем, что к установке подсоединяли видеокамеру Samsung и изгиб пластины в экспериментальных условиях регистрировали путем видеозаписи, которую расшифровывали в программе Sony Vegas. При покадровом анализе точность по времени составляет 0,04 s, точность измерения стрелы прогиба  $\pm 0,3$  mm [5].

---

*Контактная особа:* Е. Н. ЛЮБИМЕНКО, e-mail: Lyubimenko@inbox.ru

Благодаря разработанной методике удалось надежно зафиксировать и детально проанализировать все этапы формоизменения пластины при воздействии водорода.

**Результаты экспериментов и их обсуждение.** Обобщены (табл. 1) условия проведения первой серии экспериментов и их результаты, полученные при температуре 280°C и давлениях водорода от 0,03 до 0,43 МПа.

**Таблица 1. Влияние давления водорода на формоизменение палладиевой пластины при 280°C**

№ эксперимента	$P_{H_2}$ , МПа	$\Delta\tau_H$ , s	$\Delta\tau_{max}$ , s	$y_{max}$ , mm	$\Delta\tau_{st}$ , min	$y_{st}$ , mm	$y_{st}/y_{max} \cdot 100$ , %
1	0,03	0,94	7	2,22	8,93	0,1	4,50
2	0,03	3,1	11	1,21	16,05	0,05	4,13
3	0,03	5,85	6	1,24	26,49	0,05	4,03
4	0,03	4,9	11	1,28	15	0,1	7,81
5	0,03	4,95	5	1,04	18	0,08	7,69
6	0,09	8,01	15	1,95	19,04	0,12	6,15
7	0,09	10,4	16	2,03	19,29	0,09	4,43
8	0,09	8,82	10	2,08	25	0,1	4,81
9	0,15	9	15	2,58	17,55	0,14	5,43
10	0,3	17,4	8	6,3	10,2	0,1	1,59
11	0,43	10	11	9,35	4,17	0,12	1,28

Изучали образцы, предварительно ненасыщенные водородом. Отожженный образец в рабочей камере нагревали в вакууме до 280°C. Затем в камеру при постоянной температуре подавали водород до заданного давления в течение времени  $\Delta\tau_H$ . Одновременно регистрировали на видеопленку изменения положения стрелы прогиба образца во времени. По истечении времени  $\Delta\tau_{max}$  пластина изгибалась максимально ( $y_{max}$ ) и далее постепенно распрямлялась, достигая за время эксперимента некоторого стационарного состояния ( $y_{ст}$ ) (рис. 1).

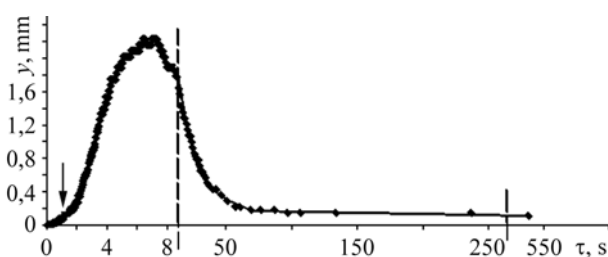


Рис. 1. Временная зависимость изменения стрелы прогиба образца при одностороннем насыщении водородом до  $P_{H_2} = 0,03$  МПа и изобарической выдержке при 280°C (снята покадрово).

Fig. 1. Time dependence of sample bending deflection during one-sided saturation by hydrogen at  $P_{H_2} = 0.03$  MPa and isobaric endurance at 280°C (the curve is shot frame by frame).

Непосредственно в процессе открытия вентиля на установке и нарастания давления водорода в течение времени напуска  $\Delta\tau_H = 0,94$  s зафиксирован некоторый начальный изгиб образца. Далее при постоянном давлении водорода ( $P_{H_2} = 0,03$  МПа) он продолжал интенсивно изгибаться и стрела прогиба достигла своего максимума  $y_{max} = 2,22$  mm за время  $\Delta\tau_{max} = 7$  s от начала подачи водорода. После ~8 s, когда изгиб образца лишь чуть уменьшился, он стал медленно рас-

прямяться, что свидетельствовало о выравнивании градиента концентрации водорода по его сечению. Через 250 s от начала эксперимента было достигнуто стационарное состояние ( $y_{st} = 0,1$  mm), которое до завершения эксперимента не изменялось. Подчеркнем, что  $y_{st}$  составляет примерно 4,5% (см. табл. 1) от значения максимального изгиба  $y_{max} = 2,22$  mm.

Таким образом, при 280°C изгиб пластины существенно зависит от конечного давления подаваемого в камеру водорода. Максимальный изгиб соответствует максимальному уровню возможных ВК напряжений. Со временем водород все более равномерно распределяется по сечению образца, градиент расширения кристаллической решетки уменьшается, а следовательно, и ожидаемые ВК напряжения, и образец практически полностью возвращается к первоначальной форме (табл. 1). С ростом давления водорода от 0,3 до 0,43 МПа максимальные формоизменения ( $y_{max}$ ) усиливаются, однако при этом степень полноты возврата образца в исходное состояние увеличивается с ростом давления  $P_{H_2}$ , и значение  $y_{st}$  становится минимальным. Подчеркнем, что с ростом давления водорода, несмотря на увеличение максимального изгиба, обратимость изгиба пластины возрастает. При  $P_{H_2} = 0,43$  МПа и  $y_{max} = 9,35$  mm (см. табл. 1, эксперимент №11) изгиб пластины становится полностью обратимым и вклад остаточного стационарного формоизменения в максимальное составляет лишь 1,28%.

Формоизменение зафиксировано как при насыщении водородом, так и при дегазации (рис. 2). В эксперименте № 9 (табл. 1) давление водорода в камере первоначально поднимали от 1,33 Pa до 0,15 МПа за 9 s. Это обусловило интенсивное увеличение стрелы прогиба пластины, которое длилось 15 s. При этом достигли максимального изгиба со стрелой прогиба 2,58 mm (рис. 2, точка A). С дальнейшим насыщением образца стрела прогиба постепенно уменьшалась (рис. 2, участок AB) и через 17,5 min после начала насыщения составляла уже 0,14 mm и не изменялась в течение 17 min выдержки (участок BC).

Рис. 2. Временная зависимость стрелы прогиба образца при 280°C при одностороннем насыщении водородом  $P_{H_2} = 0,15$  МПа и последующей дегазации.

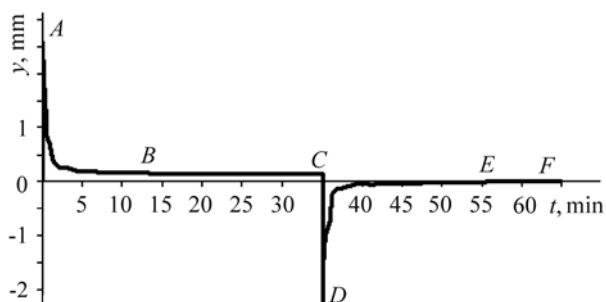


Fig. 2. Time dependence of sample banding deflection at 280°C during one-sided saturation by hydrogen at  $P_{H_2} = 0.15$  MPa and during degassing.

При последующей дегазации образца (табл. 2, эксперимент № 9) наблюдается подобное явление. Максимальная стрела прогиба сначала достигает максимального значения 2,22 mm за 15 s (рис. 2, точка D). Затем, как и при насыщении водородом, она постепенно уменьшается и за 15 min пластина возвращается в стационарное состояние, соответствующее началу эксперимента. При этом  $y_{ст} = 0$  mm (рис. 2, точка E) оставалось неизменным в течение изотермической выдержки 20 min (рис. 2, участок EF).

При полном цикле водородного воздействия (насыщение водородом–дегазация) (рис. 2) при 280°C и  $P_{H_2} = 0,15$  МПа формоизменение пластины полностью обратимое. Результаты других экспериментов обобщены в табл. 2. Выявлено, что закономерности формоизменения при дегазации пластины, предварительно на-

сущенной водородом при давлениях от 0,03 до 0,43 МПа, в целом идентичны, как и при насыщении водородом (табл. 1).

Очевидно, что при резкой дегазации (полный сброс давления водорода) в пластине возникают большие градиенты концентрации водорода и соответствующие ВК напряжения. Поэтому она изгибается в обратную сторону. По мере дегазации распрямляется, а после дегазации практически полностью возвращается в исходное состояние. При этом остаточный изгиб – в пределах от 0 до ~3% (см. табл. 2).

**Таблица 2. Влияние дегазации на формоизменение пластины, исходно находящейся в атмосфере газообразного водорода в условиях равновесия при заданном давлении  $P_{H_2}$**

№ эксперимента	$P_{H_2}$ , МПа	$\Delta\tau_d$ , s	$\Delta\tau_{max}$ , s	$y_{max}$ , mm	$\Delta\tau_{st}$ , min	$y_{st}$ , mm	$y_{st}/y_{max} \cdot 100$ , %
1	0,03	2	9	-1,6	3,16	-0,03	1,87
2	0,03	3	11	-1,01	32,48	-0,02	1,98
3	0,03	2	15	-0,93	15,22	-0,03	3,23
4	0,03	2	15	-0,87	29	0	0
5	0,03	8,59	9	-1,18	12,49	-0,02	1,69
6	0,09	3	10	-1,46	28	0	0
7	0,09	8	10	-1,61	29	-0,05	3,11
8	0,09	8,37	12	-1,52	31	-0,02	1,32
9	0,15	5	15	-2,22	25	0	0
10	0,3	7,8	13	-5,80	20	-0,12	2
11	0,43	12,49	13	-8,5	7,3	-0,03	0,35

Практически обратимость формоизменения образца после полного цикла насыщение водородом–дегазация в широком интервале давлений водорода – исключительно важный факт, свидетельствующий о формоизменении образца в пределах упругой реакции металла на водородное воздействие. Например, интересен факт, что в эксперименте, когда пластина, исходно насыщенная при давлении 0,43 МПа, изгибается при дегазации на -8,5 mm, а затем возвращается в исходное состояние, доля остаточного формоизменения составляет лишь 0,35% (см. табл. 2).

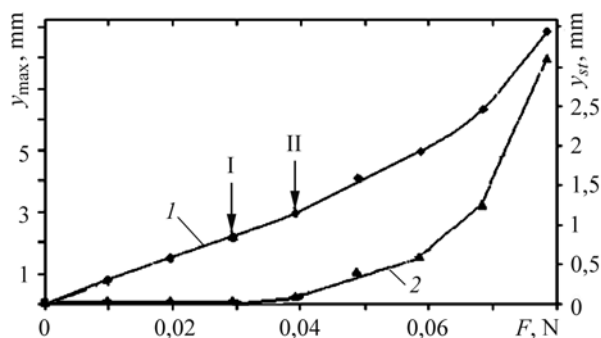
Следует обратить внимание на то, что мы были в праве ожидать, что с ростом давления водорода при определенных условиях ВК напряжения достигнут уровня, превышающего пределы упругости и текучести палладия, а изгиб пластины станет сильно необратимым. Однако в наших экспериментах это условие не было достигнуто. Поэтому изучали изгиб пластины при механическом нагружении. Для этого отоженную палладиевую пластину консольно закрепляли в держатель. Далее нагружали, подвешивая груз на свободный конец. С помощью катетометра измеряли стрелу прогиба и ее возврат к нулевой точке в зависимости от нагрузки (рис. 3).

Выявлено, что при механическом нагружении изгиб пластины остается полностью обратимым до  $y_{max} = 2,2$  mm (рис. 3, точка I). Остаточный (необратимый) изгиб при этом равен нулю. С увеличением приложенной нагрузки (точка II) он увеличивается до 2,98 mm и при этом наблюдается остаточный (необратимый)

изгиб 0,07 mm. С последующим увеличением нагрузки постепенно и сильно увеличивается необратимая составляющая изгиба (кривая 2). Это означает, что при изгибе  $y_{\max} \sim \geq 3$  mm в палладии начинается развиваться необратимая пластическая деформация.

Рис. 3. Зависимость стрелы прогиба пластины от нагрузки:  
 1 – максимальный изгиб ( $y_{\max}$ );  
 2 – остаточный ( $y_{st}$ );  
 I – нагрузка  $F = 0,028$  N;  
 II – 0,039 N.

Fig. 3. Dependence of plate banding deflection on loading:  
 1 – maximum bend ( $y_{\max}$ );  
 2 – residual bend ( $y_{st}$ );  
 I – loading  $F = 0.028$  N;  
 II – 0.039 N.



Отметим, что при увеличении механической нагрузки до  $F = 0,078$  N максимальный изгиб достигает 8,6 mm (кривая 1), т.е. того же значения, что и под давлением водорода 0,43 Pa. Однако в первом случае он сильно необратимый. При этом в металле развивается существенная пластическая деформация. Об этом свидетельствует тот факт, что доля необратимой составляющей изгиба ( $y_{st} = 3,17$  mm) по отношению к величине полного изгиба ( $y_{\max} = 8,9$  mm) достигает 35,6%. Особо подчеркнем, что при водородном нагружении такой изгиб ( $y_{\max} = 8,5$  mm) остается практически полностью обратимым ( $y_{st} = 0,03$  mm, что составляет 0,3% от  $y_{\max}$  (см. табл. 2, эксперимент № 11).

Таким образом, зафиксированные аномально большие обратимые изгибы пластины при полном цикле насыщения–дегазация примерно в 3–4 раза больше, чем при чисто механическом нагружении, что свидетельствует об особых природе и механизме водородоупругого изгиба пластины при водородном нагружении.

Итак, физическая природа формоизменения (коробления) металла в результате водородного воздействия принципиально отличается от таковой чисто упругого формоизменения, вызываемого внешней нагрузкой и (или) внутренними механическими напряжениями, например, термоупругой природы. Это означает, что изгиб пластины при одностороннем насыщении водородом нельзя рассматривать как сугубо механическое явление, обусловленное только внутренними водородными концентрационными напряжениями.

Физическую природу изучаемого явления можно объяснить так. При насыщении водородом в металле формируется и “работает” на изгиб временный когерентный упругонапряженный градиентный однофазный сплав  $\alpha$ -PdH<sub>x</sub>, где  $x$  – концентрация водорода, изменяющаяся по глубине  $h$  и во времени проникновения (дегазации) водорода. Соответственно,  $dx/dh$  – модуль градиента концентрации водорода, который является важнейшей характеристикой сплава  $\alpha$ -PdH<sub>x</sub>, формирующегося и перманентно изменяющегося в процессе насыщения водородом. Совершенно очевидно, что развитие во времени и формирование такого градиентного материала и вызываемое им формоизменение палладиевой пластины должны однозначно определяться закономерностями проникновения водорода в металл.

## ВЫВОДЫ

При 280°C исследовано влияние давления водорода на формоизменение палладиевой пластины при насыщении газообразным водородом. Установлено, что

максимальный ее изгиб увеличивается с ростом конечного давления водорода в рабочей камере. Выявлено, что максимальные практически полностью обратимые изгибы пластины при ее одностороннем насыщении водородом и последующей дегазации могут во много раз превышать обратимые упругие изгибы под воздействием только механического нагружения. Высказана гипотеза, что особая физическая природа обратимого изгиба пластины при водородном нагружении обусловлена формированием градиентного когерентного временного материала  $\alpha$ -PdH<sub>x</sub>, строение и свойства которого принципиально отличаются от таковых упругонапряженного палладия, не содержащего растворенного водорода.

*РЕЗЮМЕ.* При 280°C досліджено формозміну палладієвої пластини за одностороннього ізотермічного насичення воднем в широкому інтервалі тисків та після дегазації. Порівняно згин пластини під впливом водню і механічних навантажень. Висунута гіпотеза про природу явища.

*SUMMARY.* The form-changes of palladium plate during one-sided isothermal saturation with hydrogen at wide range of pressures and during degassing are investigated at 280°C. Experimental comparison of palladium plates bending under the influence of hydrogen and mechanical loading is made. The hypothesis about the nature of the studied phenomenon is stated.

*Автор выражает глубокую признательность доценту М. В. Гольцовой за помощь в совершенствовании методики эксперимента и творческое содружество.*

1. Goltsov V. A. Fundamentals of hydrogen treatment of materials // Fundamentals of Hydrogen Treatment of Materials: Progress in Hydrogen Treatment of Materials. – Donetsk, Coral Gables: Kassiopeaya Ltd., 2001. – 543 p.
2. Гольцова М. В., Жиров Г. И. Сдвиг зерен в палладии и сплавах PdH<sub>x</sub> при водородных ударах // Физика металлов и металловедение. – 2002. – **94**, № 3. – С. 1–6.
3. Гольцов В. А., Глухова Ж. Л. Упругое изменение формы палладиевой пластины под воздействием водорода. Результаты эксперимента // Там же. – 2000. – **90**, № 4. – С. 68–73.
4. Гольцов В. А., Глухова Ж. Л., Любименко Е. Н. Новая экспериментальная установка, методика и результаты исследования водородоупругой деформации палладиевой пластины // Фіз.-хім. механіка матеріалів. – 2009. – № 5. – С. 55–60.
5. Любименко Е. Н., Гольцова М. В. Формирование градиентного Pd–H сплава и формоизменение палладиевой пластинки при одностороннем насыщении водородом // Металлофизика и новейшие технологии. – 2011. – **33**, № 6. – С. 819–829.

*Получено 01.10.2010*