

PACS: 81.70.q, 81.40.Jj

Ж.Л. Глухова, Е.Н. Любименко, В.А. Гольцов

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ИНДУЦИРОВАННОГО ВОДОРОДОМ ФОРМОИЗМЕНЕНИЯ ПЛАСТИНЫ ИЗ ПАЛЛАДИЯ И СПЛАВОВ α -PdH_x

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

Статья поступила в редакцию 1 сентября 2010 года

Экспериментально исследовано индуцированное водородом формоизменение пластинок из палладия и сплавов α -PdH_x при их одностороннем дополнительном насыщении и последующей дегазации при 170 и 200 °С. Выполненные эксперименты показали, что важными факторами водородного воздействия на формоизменение образца являются величина давления водорода, скорость подачи водорода в рабочую камеру, температура. Установлено, что при 170 и 200 °С водород, исходно содержащийся в палладии, в главном не изменяет явление индуцированного водородом формоизменения металла.

Ключевые слова: водородоупругость, формоизменение, сплавы α -PdH_x

Растворенный в металлах водород вызывает расширение кристаллической решетки. Поэтому любые его концентрационные неоднородности, в том числе и диффузионные потоки, приводят к появлению внутренних водородных концентрационных (ВК) напряжений [1]. Эти напряжения, в свою очередь, оказывают влияние на диффузионные процессы. Следовательно, перераспределения водорода и ВК-напряжений в системах металл–водород оказываются взаимосвязанными. Такая взаимообусловленность упругих и концентрационных полей приводит к целому ряду водородоупругих эффектов, которые можно рассматривать как различные проявления водородоупругости [2,3]. Исследование явления водородоупругости не только представляет научный интерес, но и имеет большое практическое значение для решения многих прикладных задач водородной энергетики и водородных технологий. Действительно, знание величины и характера действия ВК-напряжений, а также управление ими необходимы для решения вопросов надежности и долговечности аппаратов и конструкций, испытывающих водородное воздействие. С другой стороны, такие явления как формоизменение металлических пластин, причиной которых являются возникновение и релаксация ВК-напряжений, могут быть использованы при разработке и проектировании изделий, рабо-

тающих в водородосодержащих средах (натекатели водорода, водородные датчики), и при решении других технических задач.

В ранее выполненных исследованиях [4] были установлены закономерности водородоупругого формоизменения палладиевой пластины при односторонних водородных воздействиях в интервале температур 100–150°C, при которых узкая область α -твердого раствора водорода в системе Pd–H не позволяла провести изучение явления в достаточно широком интервале водородного воздействия. В связи с этим представляет интерес систематическое экспериментальное изучение явления при более высоких температурах. Действительно, с увеличением температуры возрастает скорость диффузионных процессов и расширяется диапазон давлений водорода, соответствующих области α -твердого раствора водорода в системе Pd–H. Это открывает дополнительные возможности для накопления информации о закономерностях водородоупругих эффектов в системах палладий–водород. Нами была создана новая водородовакуумная установка ВВУ-4, которая позволяет проводить наблюдение *in situ* и измерение обратимых и необратимых формоизменений палладиевых образцов в интервале температур 100–350°C и при подаче водорода в камеру до давлений 10^3 – $2.5 \cdot 10^6$ Па без развития гидридных превращений.

Цель настоящей работы – обобщить первые результаты экспериментальных исследований водородоупругого формоизменения палладиевой пластины при ее одностороннем насыщении водородом при 170 и 200°C.

Из палладия прокатали фольгу толщиной 0.29 mm и вырезали образцы в виде пластинок размером $68 \times 5.5 \times 0.29$ mm. Образцы отжигали в вакууме (1.33 Pa) при температуре 700°C в течение 1 h и охлаждали с печью до 20°C. Далее на одну сторону образца электролитически осаждали медную пленку толщиной 0.75 μ m.

Подготовленный таким образом образец одним концом закрепляли горизонтально в рабочей камере водородовакуумной установки, располагая пластинку так, чтобы верхней стороной была та, что покрыта медью. После монтажа образца в камере для релаксации остаточных напряжений проводили несколько термоциклов, нагревая и охлаждая образец в вакууме (1.33 Pa) от комнатной температуры до температуры, при которой далее проводится серия намеченных экспериментов. После 3–5 таких термоциклов образец в последующем не реагировал на дальнейшие нагревы и охлаждения в вакууме.

В табл. 1–3 обобщены результаты выполненных трех серий экспериментов, в которых ставилась задача получить информацию о влиянии на формоизменение палладиевой пластинки таких ожидаемо важных факторов, как величина подаваемого давления водорода, повышение температуры, скорость подачи водорода и отсутствие или наличие в палладии предварительно растворенного водорода. Обсудим далее результаты выполненных экспериментов. При этом оговорим сразу, что из-за многофакторности изучаемого явления на настоящем начальном этапе его изучения мы ставим задачу

установить тенденции влияния указанных выше факторов с тем, чтобы зафиксировать эти тенденции и указать необходимость и направление дальнейших исследований явления.

В первой серии экспериментов исследовали влияние величины давления водорода на формоизменение палладиевой пластины при ее одностороннем и быстром насыщении водородом и последующей дегазации при 170 и 200°C. Эксперименты этой серии проводили по такой схеме. Стабилизированный образец нагревали до заданной температуры, которая в дальнейшем в процессе эксперимента поддерживалась постоянной. Выдерживали образец в вакууме при этой температуре в течение 0.5 h. Затем быстро осуществляли напуск диффузионно-очищенного водорода в рабочую камеру до заданного давления и при этом наблюдали *in situ* за формоизменением образца и измеряли величину стрелы прогиба. Смещение свободного конца пластинки под воздействием водорода наблюдали через окно рабочей камеры. Величину смещения измеряли катетометром с точностью ± 0.02 mm. Эксперимент при заданном давлении водорода длился до тех пор, пока образец не приходил в стационарное состояние. После этого водород из камеры откачивали и он эвакуировался из образца. Далее формоизменение образца измеряли в обратном направлении до достижения нового стационарного состояния пластинки.

Характерная кривая временной зависимости стрелы прогиба образца в процессе бароупругого нагружения водородом для 200°C и давления водорода $3 \cdot 10^4$ Pa представлена на рис. 1. Изгибы пластины при насыщении приняты за положительные, а при дегазации – за отрицательные. Максимальные значения стрелы прогиба (формоизменения) образца наблюдаются в первые моменты насыщения и дегазации. Так, при быстром (в течение 4.86 s) повышении давления водорода в рабочей камере до $3 \cdot 10^4$ Pa стрела прогиба увеличивается от 0 до 1.33 mm. Время достижения максимума формоизменения составляет всего 15 s. Затем стрела прогиба плавно уменьшается, и через 12.58 min образец выходит в стационарное состояние. Формоизменение в стационарном состоянии составляет 0.16 mm. Это означает, что в первом цикле водородного воздействия (при насыщении водородом) наблюдается остаточное формоизменение. При дегазации камеры и эвакуации водорода из образца наблюдается подобная, но обратного знака картина. При этом в первые моменты (через 19 s) дегазации также наблюдается максимальное отрица-

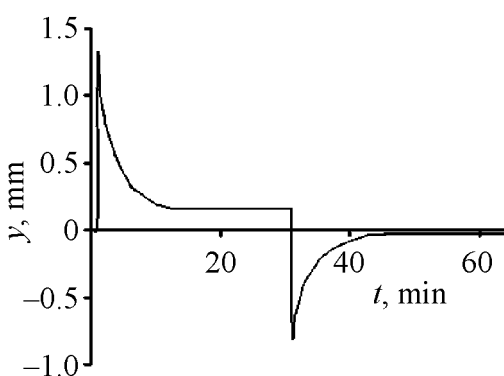


Рис. Временная зависимость стрелы прогиба образца в процессе бароупругого нагружения водородом, изобарической выдержки и последующей дегазации; $T = 200^\circ\text{C}$, $P = 3 \cdot 10^4$ Pa

тельного значения стрелы прогиба. Затем стрела прогиба плавно уменьшается, и через 12.58 min образец выходит в стационарное состояние. Формоизменение в стационарном состоянии составляет 0.16 mm. Это означает, что в первом цикле водородного воздействия (при насыщении водородом) наблюдается остаточное формоизменение. При дегазации камеры и эвакуации водорода из образца наблюдается подобная, но обратного знака картина. При этом в первые моменты (через 19 s) дегазации также наблюдается максимальное отрица-

тельное формоизменение (0.81 mm). Затем образец плавно возвращается в стационарное состояние, весьма близкое к исходному. Конечное остаточное формоизменение является отрицательным и составляет всего 0.03 mm. Это означает, что за полный цикл водородного воздействия (насыщение и последующая дегазация) формоизменение палладиевой пластины можно считать практически полностью обратимым.

В табл. 1 обобщены условия и результаты экспериментов при 170 и 200°C, в которых изменялось давление подаваемого водорода. Здесь и далее P – давление водорода, подаваемое в камеру; t , V – время и скорость напуска водорода в камеру; 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. Принятые обозначения одинаковы для процессов напуска водорода и дегазации. Как видно из табл. 1 (эксперименты 1–3), при увеличении давления подаваемого в камеру водорода от $P = 3 \cdot 10^4$ до $P = 1.5 \cdot 10^5$ Pa значение y_{\max} увеличивается от 1.33 до 2.50 mm (т.е. примерно в 1.8 раза). Абсолютная величина остаточного формоизменения существенно колеблется от эксперимента к эксперименту, и его доля от максимального формоизменения от давления водорода практически не зависит (10–12%). Интересно, что с ростом давления водорода время достижения максимального формоизменения и время достижения стационарного остаточного формоизменения увеличивается. Аналогичные тенденции в поведении формоизменения имеют место и при дегазации образцов, исходно насыщаемых водородом при возрастающих давлениях.

Таблица 1

Влияние величины давления водорода и температуры на формоизменение палладиевой пластины, исходно не содержащей водород

№ эксперимента	$P, 10^4$ Pa	$T, ^\circ\text{C}$	t, s	y_{\max}, mm	t_{\max}, s	y_{\min}, mm	t_{\min}, min	$y_{\min}/y_{\max}, \%$
Насыщение								
1	3	200	4.86	1.33	15	0.16	12.58	12.03
2	9		3.91	2.19	19	0.24	24.18	10.96
3	15		8.91	2.50	20	0.30	40.52	12.00
4	3	170	2.43	1.10	22	0.20	32.00	18.18
5	9		7.56	1.86	30	0.33	27.31	17.74
Дегазация								
1	3	200	5.98	-0.81	19	-0.03	15.20	3.70
2	9		7.60	-1.61	24	-0.04	29.60	2.48
3	15		1.50	-2.17	15	-0.03	30.00	1.38
4	3	170	3.00	-0.87	30	-0.04	23.20	4.60
5	9		9.90	-1.51	29	-0.04	39.00	2.65

В целом полученные в этих экспериментах результаты качественно хорошо согласуются с нашими данными [3], полученными в экспериментах при 100–150°C. Однако теперь при более высоких температурах и больших

давлениях водорода достигаются значительно большие по абсолютной величине изгибы пластинки.

Коснемся теперь природы остаточного стационарного формоизменения при насыщении пластинки водородом. Прежде всего обратим внимание на то, что при полном цикле водородного воздействия (насыщение–дегазация) во всех экспериментах наблюдалась практически полная обратимость явления. Это позволяет предположить, что в целом изучаемое водородное воздействие не вызывало в металле необратимой пластической деформации. При этом нельзя исключать возможность обратимой подвижки дислокаций и протекание некоторых актов микропластической деформации. Но мы считаем, что если они и есть, то не они в целом ответственны за наблюдаемое остаточное формоизменение y_{\min} при насыщении пластинки водородом. Этот эффект, как уже обсуждалось в работе [4], имеет другую природу: в наших условиях при насыщении пластинки водородом за время эксперимента не достигается равномерное распределение водорода по толщине образца, поскольку возникающее поле водородоупругих напряжений вызывает восходящую диффузию водорода, направленную по градиенту концентрации водорода и сильно замедляющую процесс насыщения пластики. Наличием остаточных градиентов концентрации водорода и водородоупругих напряжений и обусловлено остаточное формоизменение. При повышении температуры коэффициент диффузии водорода увеличивается, что приводит не только к возрастанию скорости диффузионного процесса, но и к увеличению вклада составляющей потока водорода, обусловленной градиентом концентрации, и уменьшению вклада составляющей, обусловленной градиентом напряжений. Экспериментально это проявляется в уменьшении вклада остаточного формоизменения в общем формоизменении образца в первом цикле водородного воздействия (при насыщении образца водородом).

Результаты изучения влияния скорости подачи водорода при прямом изгибе пластинки и скорости дегазации при обратном изгибе пластинки обобщены в табл. 2. Из ее данных однозначно следует, что этот экспериментальный фактор оказывает исключительно сильное влияние на изучаемое явление. Действительно, как видно из табл. 2, при 200°C (см. колонки 3–7) при одинаковом конечном значении давления водорода $P = 3 \cdot 10^4$ Pa при увеличении времени подачи водорода на два порядка (и соответствующем уменьшении скорости подачи водорода) максимальный изгиб уменьшается в 4 раза, а время его достижения увеличивается более чем в 2 раза. При этом скорость подачи водорода не оказывает влияния на величину остаточного изгиба образца ($y_{\min} = 0.14\text{--}0.15$ mm) (см. колонки 5 и 8). Это приводит к тому, что вклад остаточного формоизменения в общем формоизменении с уменьшением скорости подачи водорода существенно растет. Так, например, при 200°C при скорости подачи водорода в камеру, равной $3 \cdot 10^3$ Pa/s, отношение $y_{\min}/y_{\max} = 9.15\%$, тогда как для $V = 29$ Pa/s $y_{\min}/y_{\max} = 39.4\%$ (см. колонки 5 и 10).

Таблица 2

Влияние скорости подачи водорода в рабочую камеру на формоизменение палладиевой пластины

№ эксперимента	$P, 10^4$ Pa	$T, ^\circ\text{C}$	t, s	$V, \text{Pa/s}$	$y_{\text{max}}, \text{mm}$	t_{max}, s	$y_{\text{min}}, \text{mm}$	$t_{\text{min}}, \text{min}$	$y_{\text{min}}/y_{\text{max}}, \%$
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Насыщение									
1	3	200	9.99	$3.0 \cdot 10^3$	1.53	17	0.14	16.59	9.15
2	9		14.5	$2.07 \cdot 10^3$	1.5	20	0.15	20.25	10.0
3	15		1033.2	29	0.38	45	0.15	29.24	39.47
4	2.5	170	2	$1.25 \cdot 10^4$	1.37	15	0.2	47.0	14.6
5	3		11.3	$2.7 \cdot 10^3$	1.01	27	0.16	35.06	15.84
6			614.4	48.8	0.71	35	0.18	30.26	25.35
Дегазация									
1	3	200	6.43	$4.7 \cdot 10^3$	-1.07	15	-0.01	29.38	0.9
2	9		12.53	$2.4 \cdot 10^3$	-1.10	30	0	27.03	0
3	15		17.40	17.2	-0.22	80	-0.05	11.0	23
4	2.5	170	2.0	$1.5 \cdot 10^4$	-0.71	30	-0.01	33.38	1.4
5	3		12.82	$2.3 \cdot 10^3$	-0.65	39	-0.01	33.32	1.5
6			840	35.7	-0.22	160	-0.02	49.26	9

Наблюдаемый экспериментально ход временной зависимости формоизменения качественно хорошо согласуется с современными представлениями о диффузионном насыщении металла водородом. Известно, что если процесс диффузии лимитирует насыщение металла водородом, то за короткое время в приповерхностном слое металла устанавливается концентрация водорода, близкая к равновесной растворимости, и соответственно быстро устанавливаются максимальные градиенты концентрации водорода, и возникают максимальные водородоупругие напряжения. Подтверждением сказанного выше являются наблюдаемые в наших экспериментах максимальные формоизменения пластины в начальные моменты водородного взаимодействия. Скорость напуска водорода в рабочую камеру определяет время, в течение которого в камере устанавливается заданное давление. Уменьшение скорости подачи водорода ведет к увеличению этого времени, а следовательно, и времени установления концентрации, соответствующей равновесной растворимости водорода, в приповерхностных слоях металла. Это, в свою очередь, не только сказывается на величине возникающих градиентов концентрации водорода по толщине пластины, но и оказывает влияние на ход временных изменений этих градиентов, что экспериментально проявляется как зависимость величины максимального формоизменения пластины и времени его достижения от скорости напуска водорода в камеру. Таким образом, скорость подачи водорода в камеру является важнейшим фактором водородного воздействия, влияющим не только на величину формоизменения, но существенно сказывающимся и на характере временного изменения формоизменения образца.

Аналогичные зависимости наблюдаются и при изменении скорости откачки водорода и соответствующей скорости дегазации (см. табл. 2, дегазация), а также в экспериментах при 170°C (насыщение и дегазация). Важно вновь подчеркнуть, что при всех скоростях подачи водорода и последующей дегазации явление формоизменения палладиевой пластинки оказалось полностью обратимым и остаточное формоизменение в конце полного цикла водородного воздействия y_{\min} по абсолютному значению не превосходит 0.01–0.02 mm.

В третьей серии экспериментов исследовали влияние исходного содержания водорода на формоизменение палладиевой пластины при ее дополнительном одностороннем водородном насыщении. Эксперименты данной серии проводили по описанной методике, но напуск водорода осуществляли в несколько этапов. При этом каждый последующий напуск проводили после выхода образца в стационарное состояние. В несколько этапов осуществляли и дегазацию образца. Результаты одного из таких экспериментов для 200°C представлены в табл. 3. Здесь P_1 и P_2 – исходное и конечное содержание водорода в камере при каждом напуске или откачке; ΔP – соответствующее изменение давления; $n_1, n_2, \Delta n$ – рассчитанные относительные концентрации водорода, соответствующие давлениям P_1, P_2 и ΔP . Остальные обозначения соответствуют принятым выше. Из анализа результатов экспериментов этой серии можно сделать следующий вывод. Характер изменения во времени формоизменения при дополнительном насыщении пластинки, исходно уже содержащей водород, практически не изменяется: максимальные формоизменения также наблюдаются в первые моменты насыщения или дегазации; формоизменение пластинки за полный цикл водородного воздействия является практически полностью обратимым. Как видно из данных, представленных в табл. 3, время достижения максимального формоизменения

Таблица 3
Влияние исходного содержания водорода в образце на формоизменение палладиевой пластины ($T = 200^\circ\text{C}$)

№ эксперимента	$P_1, 10^5 \text{ Pa}$	$n_1 (\text{H/Pd})$	$\Delta P, 10^5 \text{ Pa}$	$\Delta n (\text{H/Pd})$	$P_2, 10^5 \text{ Pa}$	$n_2 (\text{H/Pd})$	$t, \text{ s}$	$V, \text{ Pa/s}$	$y_{\max}, \text{ mm}$	$t_{\max}, \text{ s}$	$y_{\min}, \text{ mm}$	$t_{\min}, \text{ min}$	$y_{\min}/y_{\max}, \%$
Насыщение													
1	0	0	0.26	0.012	0.26	0.012	5.38	0.048	1.45	5.38	0.06	18.40	4.1
2	0.26	0.012	0.74	0.014	1.0	0.026	17.28	0.042	1.55	17.6	0.09	10.45	5.8
3	1.0	0.026	1.3	0.0246	2.3	0.0506	39.91	0.034	2.17	39.9	0.12	26.36	5.5
Дегазация													
4	2.3	0.0506	0.85	0.0162	1.45	0.0344	8.0	–	–2.67	8	–0.85	6.02	3.2
5	1.45	0.0344	0.45	0.0084	1.0	0.026	2	–	–0.85	6	–0.27	2.02	3.2
6	1.0	0.026	0.5	0.0089	0.5	0.0171	2	–	–1.15	11	–0.27	2.10	2.4
7	0.5	0.0171	0.5	0.0171	0	0	5	–	–2.08	15	0	18.45	0

и время напуска водорода в камеру при каждом последующем насыщении водородом полностью совпадают. Практически совпадают и вклады остаточного формоизменения в общее формоизменение.

Итак, сильного влияния водорода, исходно содержащегося в пластинке (т.е. когда можно рассматривать Pd-пластинку как состоящую из сплава α -PdH_x), на достигаемый максимальный изгиб не было обнаружено. Результаты этих экспериментов интересны тем, что мы изначально предполагали, что исходное содержание водорода в образце должно оказывать достаточно сильное влияние на временной ход зависимости формоизменения и приводить к большим максимальным формоизменениям, чем те, что наблюдаются при насыщении пластинки, не содержащей водород. Это предположение было основано на том, что при дополнительном насыщении водородом пластинки из сплава α -PdH_x должно иметь место перераспределение исходно растворенного водорода под действием возникающего градиента внутренних напряжений по толщине пластины (подобно эффекту Льюиса [5]). Оказалось, что в наших условиях эксперимента ожидаемое явление перераспределения исходного водорода не оказывает существенного влияния на эффект изгиба пластинки. Можно предположить, что заметные эффекты будут проявляться при более низких температурах при сильном влиянии восходящей диффузии водорода, как это имеет место в эффекте Льюиса при комнатной температуре. Данный вопрос требует специального дополнительного изучения и может быть предметом исследований в будущем.

Выводы

В настоящей работе изучено явление индуцированного водородом формоизменения пластинки из палладия и сплавов α -PdH_x при их одностороннем насыщении водородом и при последующей дегазации при температурах более высоких (170 и 200°C), чем те (100–150°C), при которых явление было изучено ранее. Полученные результаты позволили уточнить некоторые тенденции поведения формоизменения при изменении параметров водородного воздействия.

Подтверждено, что с ростом давления водорода при постоянной температуре максимальное формоизменение закономерно увеличивается и при 170°C, и при 200°C. При этом вклад остаточного формоизменения, т.е. y_{\max}/y_{\min} , при увеличении температуры уменьшается. Аналогичные тенденции в поведении формоизменения имеют место и при дегазации образцов, исходно насыщаемых водородом при возрастающих давлениях.

Установлено, что исключительно сильное влияние на изучаемое явление оказывает скорость подачи водорода в камеру. Снижение скорости подачи водорода приводит к весьма сильному уменьшению максимального формоизменения и увеличению времени его достижения. Эта закономерность имеет существенное практическое значение для понимания путей совершенствования технологий эксплуатации металлических изделий в водородосодержащих средах.

1. *Progress in Hydrogen Treatment of Materials*, V.A. Goltsov (ed.), Coral Gables: «Kassiopeya Ltd. », Donetsk (2001).
2. В.А. Гольцов, А.Л. Редько, Ж.Л. Глухова, ФММ **95**, № 1, 79 (2003).
3. *Тезисы Международной конференция «Современные проблемы физики металлов»*, 7–9 октября 2008 г., Киев (2008).
4. В.А. Гольцов, Ж.Л. Глухова, ФММ **90**, № 4, 68 (2000).
5. F.A. Lewis, K. Kandasamy, B. Baranowsky, Int. J. Hydrogen Energy **13**, 439 (1988).

Ж.Л. Глухова, О.М. Любименко, В.О. Гольцов

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНЕ ДОСЛІДЖЕННЯ ІНІЦІЙОВАНОГО ВОДНЕМ ФОРМОЗМІНЕННЯ ПЛАСТИН З ПАЛАДІЮ ТА СПЛАВІВ α -PdH_x

Експериментально досліджено ініційоване воднем формозмінення пластинок з паладію та сплавів α -PdH_x під час їх однобічного додаткового насичення та наступної дегазації при 170 і 200°C. Виконані експерименти показали, що важливими факторами водневої дії на формозмінення зразка є величина тиску водню, швидкість подавання водню в робочу камеру, температура. Встановлено, що при 170 та 200°C водень, що початково містився в паладії, в цілому не змінює явище ініційованого воднем формозмінення металу.

Ключові слова: водневопружність, формозмінення, сплави α -PdH_x

Zh.L. Glukhova, E.N. Lubimenko, V.A. Goltsov

EXPERIMENTAL INVESTIGATION OF HYDROGEN-INDUCED SHAPE CHANGE OF PLATES MADE OF PALLADIUM AND α -PdH_x PALLADIUM ALLOYS

The hydrogen-induced shape change of the plates made of palladium and α -PdH_x palladium alloys upon one-side additional saturation with hydrogen and subsequent degassing at 170 and 200°C was experimentally studied. The experiments showed, that the value of hydrogen pressure, speed of hydrogen feed into the working chamber and temperature are important factors of hydrogen influence on the shape change of the specimen. It was found that hydrogen contained initially in palladium does not change in principal the phenomenon of hydrogen-induced shape change of metal at 170 and 200°C.

Keywords: hydroelasticity, shape change, α -PdH_x alloys

Fig. Time dependence of the specimen deflection upon hydrogenation at enhanced hydrogen pressure, isobaric holding, and subsequent degassing; $T = 200^\circ\text{C}$, $P = 3 \cdot 10^4$ Pa