

УДК 669.788:669.234:539.373

Е.Н. Любименко

Донецкий национальный технический университет, пл. Шибанкова, 2, Красноармейск, 85300  
e-mail: lyubimenko@inbox.ru

## ОПИСАНИЕ ФОРМОИЗМЕНЕНИЯ ПЛАСТИНЫ ИЗ СПЛАВА $\alpha$ -PdH<sub>n</sub> ПРИ ЕЕ ДОПОЛНИТЕЛЬНОМ НАСЫЩЕНИИ ВОДОРОДОМ ПРИ 200 °С

Экспериментально исследовано влияние исходного содержания водорода на формоизменение пластины из сплава  $\alpha$ -PdH<sub>0,0072</sub> и сплава  $\alpha$ -PdH<sub>0,0144</sub> при ее дополнительном одностороннем насыщении водородом при 200 °С. Установлено, что при 200 °С исходное содержание водорода в палладии влияет на величину максимального изгиба, время достижения максимума, на кинетику распрямления пластины и величину остаточного стационарного формоизменения. Показано, что было обнаружено сильное влияние исходного содержания водорода в пластине на достигаемый максимальный изгиб, который значительно уменьшается по сравнению с теми изгибами, которые наблюдаются при насыщении Pd-пластины, изначально не содержащей водород.

**Ключевые слова:** палладий, водород, формоизменения, водородные - концентрационные напряжения, градиентный сплав.

### Введение

Для исследований проблем, возникающих при взаимодействии водорода с металлами, служит классическая система Pd-H. В условиях эксплуатации, когда палладий многократно подвергается водородному воздействию, в нем происходит постепенное накопление необратимых структурных изменений, накапливаются микротрещины и материал разрушается [1]. Однако если при растворении водорода в палладии возникают водородные концентрационные напряжения, которые не превышают предела пропорциональности металла, то в этой системе имеет место явление водородоупругости. Механическое проявление явления водородоупругости фиксируются как обратимые формоизменения образца [2].

### Постановка задачи

Экспериментально представляет интерес изучить явление водородоупругости на пластине палладия исходно насыщенной водородом до сплава  $\alpha$ -PdH<sub>n</sub>, где n – концентрация водорода в

палладии, при увеличении n на  $\Delta n = n = 0.0072$   $H/Pd = \text{const}$  при дополнительном напуске водорода в камеру. Это открывает дополнительные возможности для накопления информации о закономерностях водородоупругих эффектов в системах палладий-водород.

### Материал и методика эксперимента

Образец в виде тонкой пластины размерами (68×5.5×0.27 мм) из чистого палладия (99.98%) отожжён при 700 °С в течение 60 min и охлажден с печью. Одну сторону отожжённного образца электролитически покрывали медью и закрепляли в держатель рабочей камеры водородовакуумную установку ВВУ-4 [3], одним торцом так, чтобы сверху была сторона образца с медным покрытием.

Эксперименты проводили в следующем порядке. Образец медленно (3 °С/мин) нагревали до 200 °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 сплава  $\alpha$ -PdH<sub>0,0072</sub>, выдерживали в таких условиях

пока пластина вернется в исходное 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 в программе SONY VEGASкадр за кадром, что позволяет получить зависимость стрелы прогиба образца от времени. Ошибка измерения положения свободного конца пластины составляет  $\pm 0.03$  мм.

### Описание и обсуждение полученных результатов

В соответствии с поставленной задачей влияние исходно растворенного водорода на формоизменение палладиевой пластины было изучено при температуре  $200^\circ\text{C}$ . На рис.1 представлена характерная временная зависимость формоизменения пластины. По описанной методике [3] насыщали сплав  $\alpha\text{-PdH}_{0.0072}$  до состава сплава  $\alpha\text{-PdH}_{0.0144}$ , когда давление водорода в рабочей камере установки ВВУ-4 было увеличено от  $0.0105\text{ МПа}$  до  $0.0275\text{ МПа}$ .

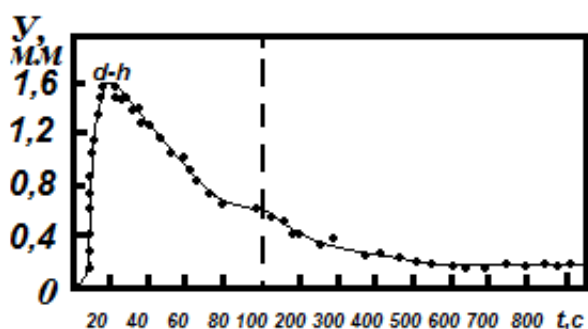


Рис. 1. Временная зависимость формоизменения палладиевой пластины при насыщении сплава:  $\alpha\text{-PdH}_{0.0072}$  до состава сплава  $\alpha\text{-PdH}_{0.0144}$

На рис.1 приведена экспериментальная кривая изменения величины стрелы прогиба пластинки во времени при напуске диффузионно-очищенного водорода до  $0,038\text{ МПа}$  в рабочую камеру за  $1,66$  сво время насыщения сплава  $\alpha\text{-PdH}_{0.0072}$  до состава

сплава  $\alpha\text{-PdH}_{0.0144}$ . Как видим, формоизменение пластины осуществляется в два временных этапа. На первом этапе пластина быстро изгибается, причём, непосредственно уже в процессе открытия вентиля на установке при скорости подаче водорода  $0.016\text{ МПа/с}$  в рабочую камеру. При этом в момент достижения заданного давления  $P_{\text{H}_2} = 0.038\text{ МПа}$  ( $t = 1.6\text{ с}$ ) изгиб пластины уже достигает экспериментально заметной величины. В последующем при постоянном давлении водорода  $P_{\text{H}_2}$ , образец продолжал насыщаться водородом и интенсивно изгибаться и стрела прогиба достигла своего максимума  $y_{\text{max}} = 1.6\text{ мм}$  через промежуток времени  $\Delta t_{\text{max}} = 15\text{ с}$  от начала подачи водорода. После достижения максимального изгиба (точка  $d$ ), т.е. в начале второго этапа пластина первоначально в течение  $6\text{ с}$  (рис.1, интервал  $d-h$ ) «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  $600\text{ с}$  с от начала эксперимента было достигнуто стационарное состояние ( $y_{\text{min}} = 0.1\text{ мм}$ ), которое в последующем в течении  $400\text{ с}$  до завершения эксперимента оставалось неизменным.

Во второй части эксперимента насыщали сплав  $\alpha\text{-PdH}_{0.0144}$  до состава сплава  $\alpha\text{-PdH}_{0.0216}$  и давление водорода в рабочей камере установки ВВУ-4 увеличивали от  $0.038\text{ МПа}$  до  $0.075\text{ МПа}$  за  $3.8\text{ с}$ . Его результаты представлены на рис.2. Скорость роста давления водорода в этом эксперименте была аналогичная, как и в первом эксперименте и составляла  $v = 0.012\text{ МПа/с}$ .

Увеличение давления водорода не привело к существенному изменению кинетики формоизменения пластины, как на первом, так и на втором этапе её насыщения водородом.

Первый этап насыщения водородом, когда пластина достигает максимального изгиба  $y_{\text{max}} = 1.84\text{ мм}$  (отмечен точкой  $e$ ),

составил 13 с, и оказался менее длинным, чем в первом эксперименте (рис. 1). Однако в начале второго этапа время «удерживания» максимального изгиба увеличилось (рис.2, интервал  $e-p$ ) и составило 8 с, а через 600 с после начала напуска водорода образец достиг конечного стационарного состояния и изгиб пластины составил ( $y_{\min} = 0.19$  мм). После выдержки в течении 400 с образец находился в одном положении.

Эти экспериментальные результаты качественно хорошо согласуются с нашими данными [3-5], полученными в экспериментах при насыщении пластины палладия исходно не содержащей водород.

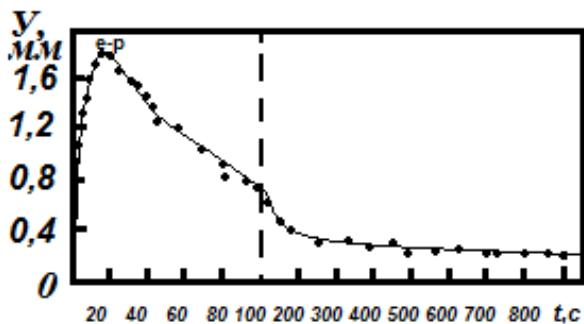


Рис. 2. Временная зависимость формоизменения палладиевой пластины при увеличении концентрации водорода на  $\Delta n = 0.0072$  H/Pd в сплаве  $\alpha$ -PdH<sub>0.0144</sub>

В описанных выше экспериментальных условиях максимальный изгиб пластины, в соответствии с развиваемой феноменологической моделью в работе [3], определяется параметрами сформировавшегося к этому моменту слоя градиентного самолокализованного упруго напряженного, когерентного сплава  $\alpha$ -PdH<sub>n</sub> (слой 1) толщиной ( $h$ ) и удлинением ( $\Delta l$ ).

Обсудим некоторые особенности формирования градиентного сплава  $\alpha$ -PdH<sub>n</sub>, формирующегося при насыщении палладия водородом в пределах  $\alpha$ -области диаграммы состояния Pd–H. Как показано в работе [1], проникновение водорода в палладий при температурах выше  $\sim 100^\circ\text{C}$  и давлениях водорода близких к нормальному (при активированной поверхности) лимитируется диффузией.

Процесс диффузии водорода в палладий, формирование и трансформация градиентов концентрации водорода сильно отклоняются от закономерностей, предписываемых классическими законами Фика с «идеальным» коэффициентом диффузии [6]. Соответственно, эффективный коэффициент диффузии водорода в палладии является сложной функцией его концентрации [6].

В случае насыщения образца палладия водородом при не высоких температурах имеет место локализация водорода вблизи поверхности. Этот эффект является макроскопическим проявлением автолокализации (самозахвата) внедрённых атомов собственным полем деформации. При этом локализуется в данном случае не отдельный атом, а концентрационная «неоднородность» атомов водорода [6].

Для предварительного анализа формирования ВГ-сплава  $\alpha$ -PdH<sub>n</sub> в условиях нашего эксперимента воспользуемся достижениями математической теории диффузии [7]. Используем для наших целей решение одномерной диффузионной задачи с переменным коэффициентом диффузии  $D(n)$ , являющимся степенной функцией концентрации ( $n$ ) диффузанта:

$$\frac{dn}{dt} = \frac{d}{dx} \left[ D(n) \frac{dn}{dx} \right], \quad (1)$$

$$D(n) = D_0 \left( \frac{n}{n_0} \right)^K, \quad (2)$$

где  $n = f(x, t)$  – концентрация водорода;  $n_0 = \text{const}$  – граничная концентрация водорода, равная равновесной растворимости водорода в палладии при данных температуре и давлении водорода;  $D_0$  – «идеальный» коэффициент диффузии водорода в палладии т.е. коэффициент диффузии при  $n \rightarrow 0$ ;  $K \geq 0$  – показатель степенной концентрации зависимости.

Данная задача решалась [7] при граничных условиях:

$$n(0, t) = n_0 (t > 0), \quad (3)$$

$$n(x,0) = 0 (x > 0), \quad (4)$$

При этом использовались подстановки [8]:

$$N = \frac{n}{n_0}, \quad (5)$$

$$w = \frac{X}{2\sqrt{D_0 \cdot t}}, \quad (6)$$

где  $w$  – определяет движение фронта диффузанта с конечной скоростью;  $X$  – глубина проникновения фронта диффузанта в момент времени  $t$ .

В монографии [7] дан обзор решений данной диффузионной задачи. Для качественного анализа нашей проблемы наибольший интерес представляют результаты решения, осуществленного численным интегрированием. Результаты этого решения для нескольких значений  $k$  обобщены на рис. 3. монографии [7]. Эти данные с использованием обозначений настоящей работы представлены на рис. 3.

Из рис. 3. наглядно видно, что в рамках этой модели с ростом  $k$  диффузионный фронт водорода становится всё более крутым и при  $k=4$  концентрация водорода на диффузионном фронте резко падает до нуля. Этот случай ( $k=4$ , кривая 1), по нашему мнению, хорошо моделирует формирование и рост автолокализованного слоя ВГ-сплава  $\alpha$ -PdHn, по крайней мере, на первом этапе насыщения пластины водородом (до момента достижения максимального изгиба пластины). При этом скорость продвижения фронта диффузии водорода равна:

$$v = w = \sqrt{\frac{D_0}{t}}, \quad (7)$$

а расстояние до этого фронта даётся выражением:

$$h = X = w = \sqrt{D_0 \cdot t}, \quad (8)$$

В соответствии с таким подходом насыщаемую водородом и претерпевающую изгиб пластину можно рассматривать как состоящую из двух разнородных слоёв (пластинок). Из них одна (пластинка 1), прилегающая к

входной поверхности, представляет собой автолокализованный слой градиентного сплава  $\alpha$ -PdHn 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. Её толщина равна  $h_2 = h - h_1$ , где  $h = 0.27$  мм – это толщина исследуемой пластины.

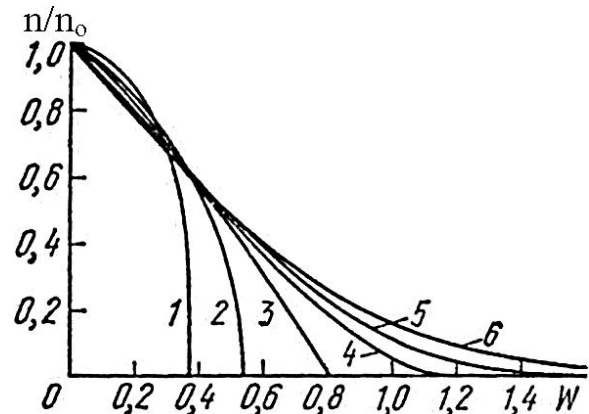


Рис. 3. Приведенная концентрация  $n/n_0$  в функции от  $w$  [7]: 1, 2, 3, 4, 5, 6 – соответственно  $k = 4, 2, 1, 1/2, 1/4, 0$

Толщины пластинок 1 и 2 в момент достижения максимального изгиба можно оценить, используя экспериментальные данные настоящей работы и данные, представленные на рис. 3. В качестве примера вернёмся к результатам эксперимента, представленного на рис.1. Принимаем время формирования автолокализованного слоя градиентного сплава  $\alpha$ -PdHn (пластинка 1) равным времени  $t = 15$  с, за которое достигается максимальный изгиб пластины. Пластинка 1 моделируется кривой 1 на рис. 3. Соответственно, при  $n/n_0=0$  для кривой 1  $w = 0,36$ . Коэффициент диффузии водорода в палладии при  $200^\circ\text{C}$  равен  $D_0 = 1,4 \cdot 10^{-9} \text{ м}^2/\text{с}$  [8]. Расчет даёт для автолокализованного слоя градиентного сплава  $\alpha$ -PdHn толщину  $h_1 = 104$  мкм. Соответственно, для этого случая толщина пластинки 2, ненасыщенной водородом, составляет  $h_2 = 166$  мкм.

Как видим, толщина слоя ( $h$ ) сплава  $\alpha$ -PdHn в момент достижения  $U_{\text{max}}$

определяется коэффициентом диффузии водорода в палладии, который при  $T = \text{const}$  остается постоянным, (удлинение ( $\Delta l$ ) слоя 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.

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-бароупруго-диффузионного (ТБУД) равновесия и удерживаться в течение нескольких секунд (см на рис. 1 и 2 наличие площадки, точки  $e-p, d-h$ ). Это макроскопическое проявление ТБУД-равновесия есть равновесие между упругосжатым слоем 1 и упругорастянутым слоем 2 максимально изогнутой пластины.

Путем смены условий и механизма диффузионного транспорта водорода в пластине слой 2 (палладий) начинает весьма медленно диффузионно насыщаться водородом с эффективным коэффициентом диффузии водорода, много меньшим истинного коэффициента диффузии водорода в палладии ( $D^* \ll D$ ) и как показывают эксперименты рис. 1 и 2, 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 упруго растянутыми слоями пластины [9]. О чем свидетельствует площадки на рис. 1 и 2, на которых изгиб прекращается, а затем очень медленно со временем изменяется.

Из экспериментальной части работы видим, что распрямление пластины осуществляется до весьма высокой степени обратимости. После достижения стационарного состояния пластина обычно выдерживалась в водороде в течение дополнительного времени. Однако это не приводило к заметному уменьшению остаточного стационарного состояния (см. рис. 1) вследствие установления

квазистационарного ТБУД равновесия [9,10,11] между неоднородным концентрационным полем водорода и полем остаточных упругих ВК-напряжений.

Наличие некоторого стационарного, остаточного изгиба на завершающей стадии насыщения пластины водородом (см. рис. 1, кривая 1,2 участок  $b-f, k-h$ ) мы не связываем с необратимой пластической деформацией. В работе [3] показано, что исследуемая палладиевая пластина при механическом нагружении вплоть до стрелы прогиба  $y_{\text{max}} \leq 3 \div 3.5$  мм 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 составляет  $y_{\text{max}} \leq 3$  мм. Следовательно, можно полагать, что в условиях наших экспериментов пластина не подвергалась пластической деформации, и внутренние ВК-напряжения не превосходят упругих характеристик палладия и временного градиентного сплава  $\alpha\text{-PdH}_n$ .

Результаты этих экспериментов интересны тем, что сильного влияния исходно содержащегося водорода в пластинке, (т.е. когда можно рассматривать Pd-пластинку, 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 [2–5].

В условиях настоящей экспериментальной работе показано, при дополнительном насыщении пластинки из сплава  $\alpha\text{-PdH}_n$  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, на кинетику распрямления пластины. Однако формоизменение пластины является практически полностью обратимым, но величина остаточного формоизменения увеличивается.

Понимания 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 эксплуатации металлических изделий в водородосодержащих средах.

### Вывод

Изучено экспериментально формоизменение палладиевой пластины размерами  $68 \times 5,5 \times 0,27$  мм при ее одностороннем насыщении водородом при температуре  $200^\circ\text{C}$  и увеличении концентрации водорода в палладии на  $\Delta n = 0,0072 \text{ H/Pd}$  при насыщении сплава  $\alpha\text{-PdH}_n$ . Подтверждено, 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 удерживается некоторое время. На втором, существенно более длительном этапе, происходит практически полное распрямление пластины до некоторого 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 доценту М.В. Гольцовой за помощь в проведении эксперимента и осуществления видеозаписи эксперимента.*

### СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ 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. Гольцов В. А., Любименко Е. Н., Глухова Ж. Л. Установка, методика и результаты исследования водородоупругой деформации палладиевой пластины // Физико-химическая механика материалов. – 2009. – Т. 45, № 5. – С. 55–60.
3. Гольцова М. В., Любименко Е. Н. Особенности формирования градиентного сплава палладий-водород и формоизменение палладиевой пластины в процессе одностороннего насыщения водородом // Физика металлов и металловедение. – 2011. – Т. 112, № 4. – С. 393–403.
4. Гольцова М. В., Любименко Е. Н. Формоизменение палладиевой пластины при ее одностороннем насыщении водородом: влияние скорости роста давления газообразного водорода // Физика металлов и металловедение. – 2012. – Т. 113, № 11. – С. 1073–1079.
5. Любименко Е. Н. Формоизменение палладиевой пластины, индуцированное водородом // Физико-химическая механика материалов. – 2012. – Т. 48, № 1. – С. 83–88.
6. Гольцов В. А., Латышев В. В., Смирнов Л. И. Диффузия и растворимость водорода в металлах и упорядочивающихся сплава // Взаимодействие водорода с металлами [Отв. ред. А.П. Захаров]. – М.: Наука, 1987. – 295 с. – Гл.4. – С.105–142.
7. Райченко А. И. Математическая теория диффузии в приложениях. Киев: Наукова думка, 1981. – 389с.
8. Фромм Е. Газы и углерод в металлах / Е. Фромм, Е. Гебхардт ; пер. с нем. В.Т. Бурцева. М.: Металлургия, 1980. – 711с.
9. V.A. Goltsov. Fundamentals of hydrogen Treatment of materials. // Progress in Hydrogen Treatment of Materials. Donetsk–CoralGables: KassiopeyaLtd, 2001. –543 p. – P. 3–36.

10. Жиров Г. И., Гольцова М. В., Экспериментальное подтверждение явления термо-баро-упруго-диффузионного равновесия превращающихся фаз при гидридных превращениях // Физика металлов и металловедение. – 2002. – Т. 94, № 1. – С. 70–74.
11. Глухова Ж. Л., Гольцов В. А., Щеголева Т. А., Любименко Е. Н. Водородные концентрационные напряжения: термодинамическое описание и математическое моделирование // Металлофизика и новейшие технологии. – 2009. – Т. 31, № 3. – С. 333–342.

Стаття надійшла до редакції 29.07.2015.

О. М. Любименко

Донецький національний технічний університет, пл. Шибанкова, 2, Красноармійськ, 85300

## ОПИС ФОРМОЗМІНИ ПЛАСТИНИ ЗІ СПЛАВУ $\alpha$ -PdH<sub>N</sub> ПРИ ЇЇ ДОДАТКОВОМУ НАСИЧЕННІ ВОДНЕМ ПРИ 200°C

Експериментально досліджено вплив вихідного вмісту водню на формозміну пластини зі сплаву  $\alpha$ -PdH<sub>0,0072</sub> та сплаву  $\alpha$ -PdH<sub>0,0144</sub> при її додатковому однобічному насиченні воднем при 200 °С. Встановлено, що при 200 °С вихідний вміст водню в пластині впливає на величину максимального вигину, час досягнення максимального вигину, на кінетику розпрямлення пластини і величину залишкової формозміни. Показано, що було виявлено сильний вплив вихідного вмісту водню в пластині на максимальний вигин, що досягається, який значно зменшується в порівнянні з тими вигинами, які спостерігаються при насиченні Pd-пластини, що спочатку не містить водню.

**Ключові слова:** паладій, водень, формозміна, водневі – концентраційні напруження, градієнтний сплав.

E. N. Lyubimenko

Donetsk National Technical University, pl. Shybankova 2, Krasnoarmijsk, 85300

## DESCRIPTION OF FORM-CHANGING $\alpha$ -PdH<sub>N</sub> ALLOY PLATE AT ADDITIONAL SATURATION WITH HYDROGEN AT 200° C

The impact of the hydrogen initial content on the  $\alpha$ -PdH<sub>0,0072</sub> and  $\alpha$ -PdH<sub>0,0144</sub> alloy plate form-change at one-side additional saturation with hydrogen composition was researched experimentally at 200 °C. 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. It was shown that there was observed a strong influence of hydrogen content in the original plate for bending reaches its maximum which is significantly reduced compared with the curves, which are observed at saturation Pd-plate, initially containing no hydrogen.

**Keywords:** palladium, hydrogen, form-change, hydrogen concentration stresses, gradient alloy.