

О.М. Любименко

Експериментальне дослідження поведінки пластини з паладію при додатковому насиченні воднем при 150 °С

ДВНЗ "Донецький національний технічний університет", Факультет енергетики та металургії, кафедра фізики та промислової теплоенергетики, пл. Шибанкова, 2, м. Красноармійськ, 85300, Україна, E-mail: Lyubimenko@inbox.ru

Експериментально досліджено вплив вихідного вмісту водню на формозмінення паладієвої пластини при її додатковому однобічному насиченні воднем до складу сплаву α -PdHn при 150 °С. Підтверджено, що формозмінення пластини розвивається у два етапи: на першому етапі пластини швидко досягає максимального вигину, а на другому, істотно довшому етапі, пластини розпрямляється практично повністю оборотно. Встановлено, що при 150 °С вихідний вміст водню в паладії впливає на величину максимального вигину, час досягнення максимуму, на кінетику розпрямлення пластини і величину залишкової стаціонарної формозміни. Обговорено фізичну природу встановлених експериментальних залежностей.

Ключові слова: система паладій-водень, водневі напруження, концентраційні напруження, тимчасовий градієнтний сплав.

Стаття постуила до редакції 24.10.2014; прийнята до друку 15.06.2015

Вступ

В захисній атмосфері реакторів при експлуатації атомної електростанції виникає необхідність в безперервному контролі вмісту водню. Концентрацію водню вимірюють за допомогою датчиків, до яких на даний час ставляться високі вимоги. Зокрема вимагається, щоб вони були високочутливими до малих концентрацій водню, швидко могли відновлюватися, а також мали здатність довгий час працювати до відмовлення та показувати достовірні данні при початковому вмісті водню в пластині датчика та при інших змінах зовнішніх факторів [1]. При розробці газових сенсорів для детектування водню використовують паладій. Розчинений в металі водень розширює кристалічні ґрати металу і викликає появу в металі внутрішніх водневих концентраційних (ВК) напружень. Коли ВК напруження не перевищують межу пропорційності металу то в системах Me-H має місце явище водневопружності. Механічний прояв явища водневопружності фіксується як зворотне формозмінення зразка і ефект Горського [2].

В раніше виконаних дослідженнях [3-5] були встановлені закономірності впливу температури, тиску, швидкості подачі водню в камеру на водневопружне формозмінення паладієвої пластини при її однобічному насиченні воднем в інтервалі температур 100-350°С. У зв'язку з цим становить інтерес систематично експериментально вивчити явище водневопружності на пластині паладію, коли

вона попередньо насичена воднем до сплаву α -PdHn, де n - концентрація водню в паладії, при збільшенні n на $\Delta n = n = \text{const}$ при кожному подальшому напуску водню в камеру. Це відкриває додаткові можливості для накопичення інформації про закономірності водневопружних ефектів в системах паладій-водень.

Мета роботи: узагальнити результати експериментальних досліджень водневопружного формозмінення пластини з чистого паладію і сплаву α -PdHn при її однобічному насиченні воднем при 150 °С.

I. Експериментальна частина

Досліджуваний зразок у вигляді тонкої пластини розмірами (68×5,5×0,27 мм) з чистого паладію (99.98 %) відпалили при 700 °С протягом 60 хвилин і охолодили з піччю. Одну сторону відпаленого зразка електrolітичним способом вкривали міддю.

У воднево-вакуумну установку ВВУ-4 [6], яка складається з робочої камери і обслуговуючих її чотирьох допоміжних блоків, зразок закріплювали в утримувач робочої камери одним торцем так, щоб вгорі була сторона зразка з мідним покриттям. Робоча частина зразка після закріплення складала 60 мм. Для зняття залишкових напружень закріпленний зразок піддавали низькотемпературного вакуумному відпалу безпосередньо в робочій камері: його повільно нагрівали до 240°С зі швидкістю 3 К/мін та потім охолоджували з піччю.

Експерименти проводили в наступному порядку. Зразок повільно (3 K/min) нагрівали до 150 °С і витримували при цій температурі 20 min. Після цього в ізотермічних умовах в робочу камеру подавали дифузійно очищений водень до заданого тиску, та таким чином насичували пластину до складу сплаву α -PdHn. Далі витримували в таких умовах доки пластина повернеться в початковий стан і повторно насичували воднем. Від початку подачі водню ($t = 0$ с) за допомогою катетометра і відеокамери Samsung записували зміни стріли прогину зразка крізь кварцове вікно в робочій камері. Отримані відеозаписи потім аналізували в програмі Sony Vegas кадр за кадром, що дозволяє отримати залежність стріли прогину зразка від часу. Помилка вимірювання положення вільного кінця пластини становить $\sim 0,03$ мм.

II. Результати і їх обговорення

Відповідно з поставленим завданням було вивчено при температурі 150 °С вплив початково розчиненого водню на формозмінення паладієвої пластини. На рис. 1 представлено характерні часові залежності формозмінення паладієвої пластини, яку насичували три рази до складу сплаву α -PdHn, де n – концентрацію водню, яку в паладії в трьох дослідях кожен раз збільшували на 0,009 H/Pd. Результати цих експериментів наведені в таблиці 1, де P_{H_2} , МПа – тиск водню в камері; ΔP_{H_2} , МПа – зміна тиску водню; t , с – час напуску водню в камеру; v , МПа/с – швидкість напуску водню; y_{max} – величина максимального формозмінення; Δt_{max} – час

досягнення максимального формозмінення; t^0_{max} – час стабілізації максимального формозмінення; y_{min} – залишкове формозмінення; t_{min} – час, через який зразок виходить у стаціонарний стан; t_d – час додаткової витримки зразка в стаціонарному стані; n – вміст водню в паладії.

На рис. 1 (крива I) наведено експериментальну криву зміни величини стріли вигину пластини в часі при кінцевому тиску водню 0.011 МПа, при насиченні чистого паладію до складу сплаву α -PdH_{0,009}. Як бачимо, формозмінення пластини здійснюється у два часових етапи. На першому етапі пластина швидко вигинається безпосередньо вже в процесі відкриття вентиля на установці при швидкості подачі водню 0,011 МПа/с в робочу камеру. При цьому в момент досягнення заданого тиску $P_{H_2} = 0.011$ МПа ($t = 1$ с) вигин пластини вже сягає експериментально помітної величини. Далі при постійному тиску водню P_{H_2} , зразок продовжував насичуватися воднем і інтенсивно згинатися. Стріла вигину пластини досягає свого максимуму $y_{max} = 1,22$ мм через проміжок часу $\Delta t_{max} = 16$ с від початку подачі водню. Після досягнення максимального вигину (ділянка 1, точка f), тобто на початку другого етапу пластина спочатку протягом 6 с (рис. 1, ділянка 1, інтервал f-g; табл. 1, колонка 10) «утримувала» максимальний вигин. На другому, більш тривалому етапі, ніж перший пластина стала повільно випрямлятися, що свідчило про поступове зменшення напружень у зразку в результаті вирівнювання градієнта концентрації водню по перетину пластини. Через 1170 с від початку експерименту було досягнуто стаціонарного стану ($y_{min} = 0,08$ мм), яке в подальшому на протязі

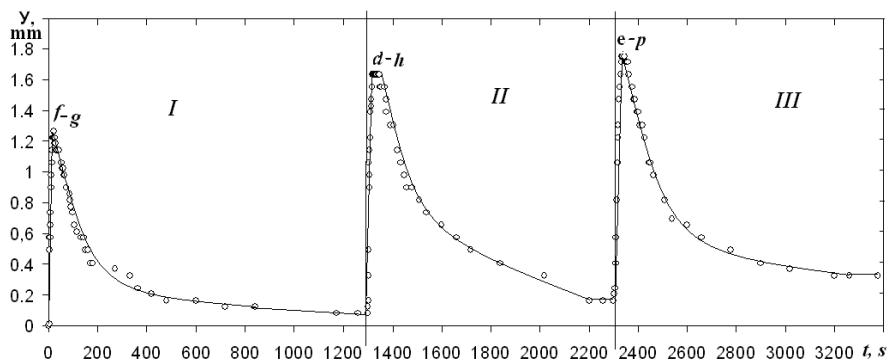


Рис. 1. Часова залежність формозмінення паладієвої пластини при 150 °С при насиченні чистого паладію (I) і сплавів: α -PdH_{0,009} (II); α -PdH_{0,018} (III) при збільшенні концентрації водню на $\Delta n = 0,009$ H/Pd.

Таблиця 1

Вплив концентрації водню в паладії на характеристики формозмінення пластини

№	матеріал	P_{H_2} , МПа	ΔP_{H_2} , МПа	n , H/Pd	t , с	$v \times 10^3$, МПа/с	y_{max} , мм	Δt_{max} , с	t^0_{max} , с	y_{min} , мм	Δt_{min} , с	Δt_d , с
1	Pd	0	0,011	0,009	1	11,2	1,22	16	6	0,08	1170	120
2	α -Pd H _{0,009}	0,036	0,025	0,018	3,5	6,5	1,63	18	20	0,16	900	100
3	α -Pd H _{0,018}	0,063	0,027	0,027	4	6,7	1,75	34	9	0,32	900	120

350 с до завершення експерименту залишалося незмінним. Підкреслимо, що y_{\min} становить приблизно 6,5 % від величини максимального вигину $y_{\max} = 1,22$ мм.

У другій частині експерименту (ділянка II) за наведеною вище методикою насичували сплав α -PdH_{0,009} до складу сплаву α -PdH_{0,018}, коли тиск водню в робочій камері установки ВВУ-4 було збільшено від 0.011 МПа до 0.036 МПа при швидкості подачі водню $6,5 \times 10^{-3}$ МПа/с. Збільшення тиску водню не призвело до істотної зміни кінетики формозмінення пластини, як на першому, так і другому етапі її насичення воднем. Вигин пластини на першому етапі розвивався, як і при насиченні пластини з чистого паладію рис. 1 (ділянка I). Після виконання напуску вигин продовжував збільшуватися і через 17 с від початку подачі водню в камеру був досягнутий більший максимальний вигин пластини: $y_{\max} = 1,63$ мм (відзначений точкою d на ділянці 2), ніж у першому експерименті. Другий етап почався з того що максимальний вигин утримувався протягом 20 с (рис. 1, інтервал d–h) і далі пластина почала розпрямлятися. Час досягнення кінцевого стаціонарного вигину пластини ($y_{\min} = 0,16$ мм) склав 900 с, і на протязі додаткової витримки 100 с, не змінювався.

Під час третього напуску насичували сплав α -PdH_{0,018} до складу сплаву α -PdH_{0,027} і тиск водню в робочій камері установки ВВУ-4 підняли від 0,036 МПа до 0,063 МПа за 4 с. Його результати представлені на рис. 1, ділянка 3. Швидкість росту тиску водню в цьому експерименті була аналогічна, як і в другому експерименті і становила $6,7 \times 10^{-3}$ МПа/с. Перший етап насичення воднем, коли пластина досягає максимального вигину $y_{\max} = 1,75$ мм (відзначений точкою e на ділянці 3), склав 34 с, і виявився довшим, ніж у першому та другому експерименті. Однак на початку другого етапу час «утримання» максимального вигину став менше (рис. 1, інтервал e–p) і склав 9 с, а через 900 с після початку напуску водню зразок досяг кінцевого стаціонарного стану і вигин пластини склав ($y_{\min} = 0,32$ мм). Після витримки протягом 120 с зразок знаходився в одному положенні.

В наведених вище експериментальних умовах максимальний вигин пластини визначається, згідно розробленої нами феноменологічної моделі [5], параметрами шару градієнтного самокалізованого пружно напруженого, когерентного сплаву α -PdHn (шар 1) завтовшки (h) і подовженням (Δl), який сформувався до цього моменту [5]. Фактор товщини шару (h) сплаву α -PdHn в момент досягнення y_{\max} визначається коефіцієнтом дифузії водню в паладії, який при $T = \text{const}$ є постійним. Подовження (Δl) шару 1 градієнтного сплаву α -PdHn визначається середнім вмістом у ньому водню (n) при даних Pn_2 і T в момент досягнення пластиною максимального вигину.

Отже, можна вважати, що концентрація водню в шарі 1 в момент досягнення пластиною максимального вигину цілком порівнянна з величиною рівноважної розчинності водню в паладії

($n \approx n_0$). Однак зростання шару 1 (α -PdHn) в цей момент припиняється (гальмується) через встановлення термо-баро-пружно-дифузійної (ТБУД) рівноваги і утримується протягом 6 - 20 с (див. рис. 1, ділянка I, II, III, наявність плато). Цей макроскопічний прояв ТБУД-рівноваги є рівновага між пружно зжатым шаром 1 і пружно розтягнутим шаром 2 максимально вигнутої пластини. Необхідно відзначити і той факт, що збільшення вмісту водню на $\Delta n = 0.009$ H / Pd в паладії при кожному напуску водню призводить до зменшення тривалості ТБУД-рівноваги (рис.1, I–інтервал f-g; II–інтервал d-h; III–інтервал e-p). В результаті шар 2 (паладій) починає досить повільно дифузійно насичуватися воднем з ефективним коефіцієнтом дифузії водню, що є багато меншим істинного коефіцієнта дифузії водню в паладії ($D^* \ll D$) і, як показують експерименти рис. 1 (ділянки I, II, III), пластина поступово розпрямляється з дуже малою швидкістю (багато меншій швидкості вигину пластини) через «роботу» сильного ТБУД-гальмування ($D^* \ll D$) та реалізації тимчасових ТБУД-рівноваг між пружно зжатыми і пружно розтягнутими шарами пластини [1]. Про це свідчить безліч майданчиків на рис. 1 (ділянка I), на яких величина вигину змінюється з часом дуже повільно.

В результаті, як ми бачимо з експериментальної частини роботи, розпрямлення пластини здійснюється до вельми високого ступеню зворотності. Після досягнення стаціонарного стану пластина зазвичай витримувалась у водні протягом додаткового часу (≈ 300 с). Однак це не призводило до помітного зменшення залишкового стаціонарного формозмінення (див. рис. 1), внаслідок встановлення квазістаціонарної ТБУД-рівноваги [1, 7] між неоднорідним концентраційним полем водню і полем залишкових пружних ВК– напружень.

Наявність деякого стаціонарного, залишкового вигину на стадії насичення пластини воднем (табл. 1, колонка 11) ми не пов'язуємо з необоротною пластичною деформацією [3]. В роботі [3] показано, що досліджувана паладієва пластина при механічному навантаженні до стріли вигину $y_{\max} = 3 \div 3,5$ мм зазнає вигини гарантовано в межах пружних властивостей чистого паладію. Вигини в даній роботі не перевищували 1,75 мм, тому можна вважати, що в умовах наших експериментів пластина не зазнала пластичної деформації, і внутрішні ВК–напруження не перевищують пружних характеристик паладію і ВГ–сплаву α -PdHn.

Отже, в роботі експериментально показано, що при додатковому насичення пластини зі сплаву α -PdHn до малих рівноважних концентрацій водню в паладії (у нашому випадку до $n \leq 0,03$ H/Pd) вихідний вміст водню в пластині впливає на величину максимального вигину, час досягнення максимуму, на кінетику розпрямлення пластини. Однак формозмінення пластини є практично повністю зворотним, хоча величина залишкового формозмінення збільшується.

Подальше поглиблення розуміння фізичних особливостей однобічного проникнення водню в

паладієву пластину, що зазнає формозмінення, вимагає систематичної теоретичної та експериментальної розробки, при більш високих тисках водню та температурах для вдосконалення технологій експлуатації датчиків в середовищах, що містять водень.

Висновки

1. Експериментально вивчено формозмінення консольно закріпленої паладієвої пластини розмірами $68 \times 5,5 \times 0,27$ мм (робоча довжина пластини 60 мм) при її однобічному насиченні воднем при температурі 150°C і збільшенні концентрації водню в паладії на $\Delta p = 0,009$ Н/Пд при насиченні чистого паладію і сплавів: α -PdH_{0,009}; α -PdH_{0,018}. Підтверджено, що формозміну пластини розвивається в два етапи.
2. Експериментально встановлено, що початковий вміст водню в паладії впливає на величину

максимального вигину, час досягнення максимуму, на кінетику розпрямлення пластини і величину залишкового стаціонарного формозмінення.

3. Експериментальні результати роботи підтверджують фізичну обґрунтованість феноменологічної моделі явища індукованого воднем формозмінення паладієвої пластини, коли в момент досягнення пластиною максимального вигину, його ріст гальмується внаслідок встановлення термо-баро-пружно-дифузійної рівноваги і утримується протягом $6 \div 20$ с.

Автор висловлює подяку доценту М.В. Гольцової за допомогу в проведенні експерименту та здійснення відеозапису експерименту.

Любименко О.М. – кандидат фізико-математичних наук, доцент кафедри фізики та промислової теплоенергетики.

- [1] Progrecc in Hydrogen Treatment of Materialc, edited by V.A. Goltcov. (Donetck Coral Gablec: Kacciopeya Ltd, 2001).
- [2] Vodorod v metallah, red. G. Alefel'd i I. Fë'l'kl'; per c angl. (Mir, Mockva, 1981).
- [3] M.V.Gol'cova, E.N.Lyubimenko, Fizika metallov i metallovedenie 112(4), 393 (2011).
- [4] M.V.Gol'cova, E.N.Lyubimenko, Fizika metallov i metallovedenie 113(2), 162 (2012).
- [5] M.V.Gol'cova, E.N.Lyubimenko, Fizika metallov i metallovedenie 113(11), 1073 (2012).
- [6] V. A. Gol'tcov, E. N. Lyubimenko, ZH. L. Gluhova, Fiziko-himicheckaia mehanika materialov 45(5), 55 (2009).
- [7] G.I.Žirov, M.V.Gol'cova, Fizika metallov i metallovedenie 94(1), 70 (2002).

E.N. Lyubimenko

Experimental Invectigation of the Behavior of Palladium Plate With Additional Caturated with Hydrogen at 150°C

Donetck National Technical Univercity, pl. Chybankova, 2., Kracnoarmejsk, 85300, Ukraine, E-mail: Lyubimenko@inbox.ru

Researched experimentally were impactc of the hydrogen initial content on the palladium plate form-changing upon one-cide additional caturation with hydrogen to the alloy composition α -PdHn at 150°C . The experimentc chowed, that form-changing plate developc in two ctagec. At a first ctage the plate quickly reachec the maximum bending. And at a cecond, cignificantly longer one, the plate ctraightenc almost completely revercibly. It wac found that hydrogen contained initially in palladium impactc on the value of the maximum bending, on the time to achieve maximum bending, on the kineticc and magnitudc of the recidual ctationary form-changing. The phycical nature of the ectablished experimental lawc wac analyzed.

Keywordc: palladium - hydrogen cystem, hydrogen concentration ctreccec, temporary gradient alloyc, diffucion, colubility.