

КИНЕТИКА ДЕГАЗАЦИИ ВОДОРОДОФАЗОНАКЛЕПАННОГО ГИДРИДА ПАЛЛАДИЯ ПРИ ВЫЛЕЖИВАНИИ НА ВОЗДУХЕ

Г.И. Жиров, Е.В. Новодевиченская, М.В. Гольцова

Донецкий национальный технический университет
ул. Артема, 58, 83000 Донецк, Украина; E-mail: goltsova@fem.dgtu.donetsk.ua

Annotation

For the first time there is experimentally determined that hydrogen phase naklep (cold work) stabilizes palladium hydride. Kinetics of the strengthened hydrides degassing during its exposition in the air are analyzed. It is shown that the more strong hydrogen phase naklep makes palladium hydride to be more stable in respect of the process of its degassing in the air at room temperature.

Введение

Водородофазовый наклеп – это явление управляемого перехода металлов и сплавов в высокопрочные структурные состояния с особыми физическими свойствами в результате их насыщения водородом и развития гидридных $\alpha \leftrightarrow \beta$ фазовых превращений [1]. В работах [2,3] впервые систематически изучено упрочнение гидрида палладия и изменение его тонкой структуры при водородофазовом наклепе, имеющем место в процессе образования гидрида палладия с развитием полного (100%) прямого $\alpha \rightarrow \beta$ гидридного фазового превращения при насыщении палладия водородом. В настоящей работе была поставлена задача, опираясь на методику и результаты работ [2,3], изучить устойчивость водородофазонаклепанных гидридов палладия к дегазации при вылеживании на воздухе при комнатной температуре.

1. Материал и методика экспериментов

В работе использовали палладий чистотой 99,98%. Содержание примесей: Pt – 0,009 %, Rh – 0,002 %, Fe – 0,002 %, Ir, Au, Ni, In, Si – не более 0,0001%.

Для взвешивания образцов использовались лабораторные аналитические весы модели ВЛР-20г. Погрешность измерения массы на весах по шкале не более $\pm 0,015$ мг, с точностью до 0,005 мг.

Методика получения водородофазонаклепанных образцов гидридов палладия состояла в следующем. Отожженные проволочные образцы палладия (длинной 23 мм, диаметром 0,5 мм) помещали в рабочую камеру водородо-вакуумной установки ВВУ-2 (рис. 1, т. 1), камеру вакуумировали и образцы нагревали в вакууме до температуры $T = 350^\circ\text{C}$ (т. 1 \rightarrow т. 2), что на 58°C выше критической температуры системы Pd-H ($T_{\text{кр}} = 292^\circ\text{C}$). Далее в рабочую камеру медленно (со скоростью 0,01–0,015 МПа/мин) напускали газообразный водород (рис. 1, т. 2 \rightarrow т. 3) до давления 0,1 МПа. После выдержки образца в данных условиях (350°C , $P_{\text{H}_2} = 0,1$ МПа) до стабилизации удельного электросопротивления производили охлаждение рабочей камеры при $P_{\text{H}_2} = 0,1$ МПа до заданной температуры, выбранной из интервала $270\text{--}170^\circ\text{C}$. Далее при этой температуре осуществляли выдержку и медленно напускали водород до равновесного давления (т. 4 \rightarrow т. 5). На рис. 1 в качестве примера показано движение фигуративной точки системы Pd-H при $T = 190^\circ\text{C}$. После достижения равновесного давления, $P_{\text{H}_2} = 0,29$ МПа (т. 5), вновь делали выдержку с целью выравнивания concentra-

ции водорода по сечению образцов, а затем инициировали прямое гидридное превращение повышением давления водорода в камере на 0,15 МПа со скоростью подачи водорода 0,1–0,15 МПа/мин. Развитие гидридного $\alpha \rightarrow \beta$ превращения (т. 5 \rightarrow т. 6) в изотермических и изобарических условиях контролировали путем измерения электросопротивления образцов. По завершении гидридного превращения (т. 6) давление водорода повышалось до 2,3 МПа и гидрид палладия дополнительно насыщался водородом (т. 6 \rightarrow т. 7). При последующем медленном охлаждении (со скоростью 5–12°C/мин) до комнатной температуры фигуративная точка системы двигалась по изобаре 2,3 МПа (т. 7 \rightarrow т. 8). Далее, рабочая камера установки вакуумировалась при $T_{\text{комн}}$, а образцы гидрида извлекались из установки и взвешивались.

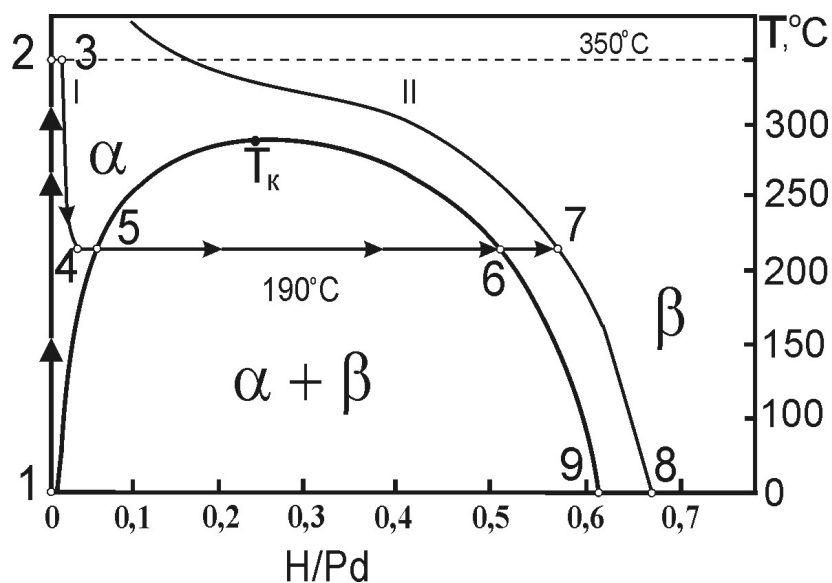


Рис. 1. Диаграмма состояния системы Pd–H [4] и схема насыщения палладия водородом до гидридного состояния (путь от т. 1 до т. 8) с развитием гидридного $\alpha \rightarrow \beta$ фазового превращения. I и II – изобары 0,29 МПа и 2,3 МПа.

Образцы далее в процессе вылеживания на воздухе при комнатной температуре периодически взвешивались, и рассчитывалось среднее для каждого образца содержание водорода в сплаве PdH_x .

2. Результаты экспериментов и обсуждение

В табл. 1 обобщены условия проведения экспериментов и содержание водорода в полученных водородофазонаклеванных гидридах палладия. Их прочностные свойства и характеристики тонкой структуры обобщены в табл. 2. Как видно из табл. 2, с понижением температуры проведения полного прямого $\alpha \rightarrow \beta$ гидридного превращения, получаемые гидриды претерпевали все более сильный водородофазовый наклеп. Соответственно, с понижением температуры превращения были получены гидриды все более прочные и менее пластичные. Соответствующим образом изменяется и их субструктура: плотность дислокаций (ρ) растет, размер блоков (D) уменьшается, а внутренние напряжения ($\Delta a/a$) увеличиваются. Физическая причина этих изменений [2,3] состоит, прежде всего, в том, что с понижением температуры превращения возрастает разность удельных объемов превращающихся α - и β -фаз и, соответственно, в процессе превращений возникают и релаксируют путем внутренней деформации все более сильные водородофазовые (ВФ-) и водородные концентрационные (ВК-) напряжения.

Таблица 1

Условия и результаты выполненных экспериментов

№ п/п	Температура изотермического $\alpha \rightarrow \beta$ превращения, °С	Равновесное давление водорода, МПа	Разница удельных объемов α - и β -фаз, ($\Delta V/V$)	Количество накопленного водорода при гидридном превращении:		
				m, гр	%, ат	H/Pd
1	270	1,40	3,17	0,000448	48,44	0,71
2	230	0,68	5,45	0,000383	38,22	0,62
3	210	0,45	6,28	0,000485	43,03	0,76
4	190	0,29	7,03	0,000493	43,82	0,78
5	170	0,18	7,71	0,000512	45,29	0,83

Таблица 2

Механические свойства и тонкая структура водородофазонаклепанных гидридов палладия [2,3]

№ п/п	Температура изотермического $\alpha \rightarrow \beta$ превращения, °С	Механические свойства			Тонкая структура		
		σ_b , Н/мм ²	$\sigma_{0,2}$, Н/мм ²	δ , %	$\rho, \times 10^{10} \text{ см}^{-2}$	D, мкм	$\Delta a/a, \times 10^3$
1	270	188	35	26	0,19	0,29	0,2
2	230	218	187	4	0,96	0,142	0,57
3	210	225	183	2	1,15	0,128	0,67
4	190	258	193	2	1,28	0,122	0,74
5	170	243	178	1,8	1,36	0,119	0,80

Детали и особенности механизмов работы ВФ- и ВК-напряжений обсуждены в [2,3]. С точки зрения задачи настоящей работы важно, что из табл. 1 и 2 видна качественная тенденция: чем более сильный водородофазовый наклеп претерпевает металл (табл. 2), тем большее количество водорода он содержит (табл. 1). Результаты исследования дегазации водородофазонаклепанных гидридов обобщены на рис. 2, где даны зависимости изменения во времени содержания в них водорода.

Известно, что гидриды переходных металлов (Nb, V и др.) вне атмосферы водорода (в вакууме или на воздухе) являются термодинамически не стабильными химическими соединениями (металлическими сплавами). Их реальная устойчивость связана с кинетикой многостадийного процесса выхода водорода из металла из-за образования на их поверхности малопроницаемой окисной пленки.

Палладий, будучи благородным металлом, не образует на своей поверхности таких «блокирующих» поверхностных условий. Водород достаточно легко переходит из объема на поверхность палладия и затем удаляется с поверхности. Эти поверхностные этапы дегазации палладия на воздухе сильно облегчаются, так как атомарный водород, вышедший на поверхность, активно реагирует с кислородом воздуха. Таким образом, в случае вылеживания на воздухе в многостадийном этапе удаления водорода из сплавов PdH_x поверхностные этапы не являются лимитирующими и процесс дегазации контролируется диффузионной доставкой водорода из объема металла к его поверхности.

Все полученные нами водородофазонаклепанные гидриды палладия, как уже говорилось выше, исходно содержали водород в большем количестве (рис. 2,

т. 8), чем равновесное содержание водорода в гидриде палладия при комнатной температуре, согласно диаграмме состояния Pd–H (рис. 2, т. 9). Это означает, что при вылеживании на воздухе процесс дегазации образцов должен осуществляться двумя принципиально различными механизмами. Вначале из образцов водород удаляется доставкой его к поверхности диффузией в однофазной матрице гидрида палладия. Затем, по прошествии некоторого времени, механизм доставки водорода к поверхности образцов (если он будет продолжаться) должен существенно осложняться развитием обратного гидридного $\beta \rightarrow \alpha$ превращения, осуществляющегося, как показано в работе [5], по механизму зарождения и роста.

Кривая 1 на рис. 2 иллюстрирует дегазацию во времени гидрида, претерпевшего наименьшую степень водородофазового наклепа (см. табл. 2).

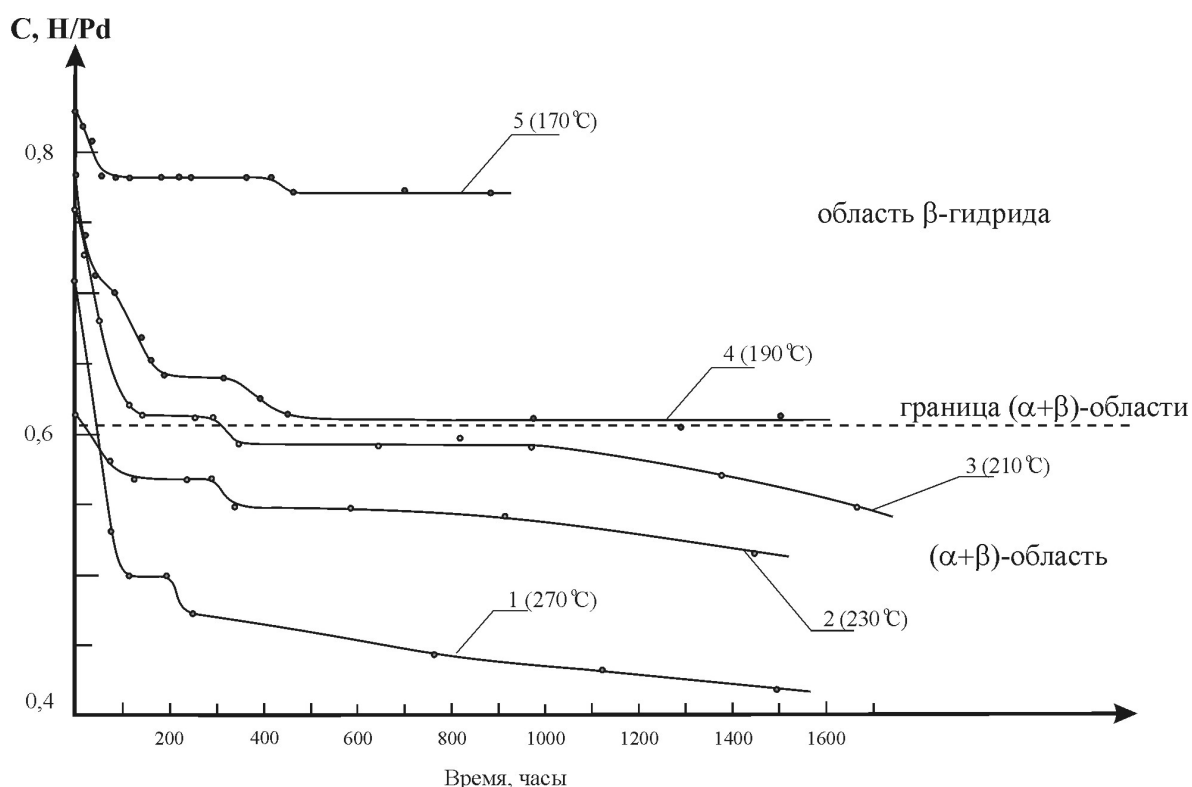


Рис. 2. Изменение среднего содержания водорода в образцах сплавов PdH_x при вылеживании на воздухе при комнатной температуре.

Наглядно видно, что уже через 20 часов кривая 1 пересекает пунктирную линию, соответствующую границе между β - и $(\beta+\alpha)$ -областями на диаграмме состояния Pd–H. Это означает, что среднее содержание водорода в образце переходит через границу $(\beta+\alpha)$ -области. Иными словами, при последующей выдержке диффузионный механизм дегазации образца неизбежно осложняется обратным $\beta \rightarrow \alpha$ фазовым гидридным превращением, так что после 1500 часов выдержки среднее содержание водорода в сплаве стало соответствовать соотношению $H/Pd = 0,42$, т.е. $\beta \rightarrow \alpha$ превращение осуществилось на 31% (рис. 2, кривая 1).

При дегазации образца № 2 (кривая 2), претерпевшего большую степень водородофазового наклепа, наблюдается сходная с образцом № 1 картина дегазации, однако за то же время он в целом претерпел существенно меньшую дегазацию,

зацию (за 1500 часов $H/Pd = 0,52$) и соответственно, претерпел меньшее развитие $\beta \rightarrow \alpha$ превращения (15%).

Эта тенденция влияния степени водородофазового наклепа на дегазацию гидрида проявляется еще ярче для образца № 3. Среднее содержание в нем водорода (кривая № 3), соответствующее границе между β - и $(\beta+\alpha)$ -областями, достигается за более длительное время (300 часов), и он в меньшей степени дегазируется за то же время (за 1500 часов $H/Pd = 0,56$ или 8%).

Последующее усиление степени водородофазового наклепа тормозит процесс дегазации гидрида принципиальным образом (образцы № 4 и 5). В образце № 4 (кривая 4) процесс дегазации на первом этапе (до 320 часов) существенно замедлился, а в последующем дегазация образца прекратилась. В целом, за время эксперимента (1600 часов), среднее содержание в нем водорода осталось равным $H/Pd = 0,614$, т. е. оно осталось несколько выше, чем содержание водорода в гидриде, соответствующем границе между β - и $(\beta+\alpha)$ -областями. Это означает, что в данном образце за указанное время обратное $\beta \rightarrow \alpha$ превращение не начало развиваться.

Заслуживающий особого внимания результат был получен на образце № 5 (кривая 5, рис. 2). Гидрид, претерпевший максимальный водородофазовый наклеп ($\beta \rightarrow \alpha$ превращение при 170°C при разности удельных объемов α - и β -фаз равной 7,71%), показал удивительную стабильность. В этом образце за время эксперимента не только не развивалось $\beta \rightarrow \alpha$ гидридное превращение, но даже его дегазация в однофазной β -области была существенно заторможена.

Заключение

В настоящей работе впервые экспериментально установлено, что водородофазовый наклеп стабилизирует гидрид палладия. С увеличением степени водородофазового наклепа принципиальным образом замедляется дегазация сплавов PdH_x , а при некоторой предельной степени наклепа водородофазонаклепанный гидрид палладия становится стабильным и диффузионная его дегазация подавляется. Такой гидрид не претерпевает обратного $\beta \rightarrow \alpha$ гидридного фазового превращения при комнатной температуре в процессе вылеживания на воздухе.

Литература

1. Гольцов В.А. Явления, обусловленные водородом и индуцированными им фазовыми превращениями // Взаимодействие водорода с металлами / Отв. ред. А.П. Захаров. – М.: Наука, 1987. – 295 с. – Гл. 9. – С. 264–292.
2. Жиров Г.И., Гольцов В.А., Гляков Д.А. Механические свойства отожженного и водородофазонаклепанного гидрида палладия // ФММ. – 2004. – Т. 97, № 1. – С. 113–120.
3. Жиров Г.И., Гольцов В.А., Шаталова Г.Е. Изменения тонкой структуры палладия и его гидрида при водородофазовом наклепе // ФТВД. – 2003. – Т. 13, № 4. – С. 114–127.
4. Вике Э., Бродовский Х. Водород в палладии и сплавах палладия // Водород в металлах / Под ред. Г. Алефельда и И. Фелькля. – М.: Мир, 1981. – Т.2. – С. 91–189.
5. Goltsova M.V., Artemenko Yu.A., Zhirov G.I. Hydride transformations: nature, kinetics, morphology // Progress in Hydrogen Treatment of Materials. – Donetsk–Coral Gables: Kasiopeya Ltd, 2001. – 543 p. – P. 161–184.