УДК: 669.788-699.234.002.5

ОСОБЛИВОСТІ ЗМІНИ ФОРМИ ПЛАСТИНИ ЗА УТВОРЕННЯ ГРАДІЄНТНИХ СПЛАВІВ ПАЛАДІЮ З ВОДНЕМ

О. М. ЛЮБИМЕНКО

Донецький національний технічний університет, Покровськ

Вперше досліджено утворення тимчасового градієнтного сплаву α -PdH_n за температури 320°C під час його насичення воднем за зміни вмісту водню в паладії від 0,01543 до 0,06172 H/Pd з кроком $\Delta n = 0,01543$. Експериментально показано, що вигини пластини повністю оборотні, максимальний вигин зменшувався у сплаві з більшим вмістом водню з досягненням плато, яке тривало в кожному експерименті по 5 s. Отримані результати свідчать про прояв прогресуючої термобаропружнодифузійної рівноваги з гальмуванням проникнення водню в пластину і, відповідно, прогресуюче зменшення швидкості росту градієнтного шару (α -PdH_n), відповідального за вигин. Звідси слідує, що синергетичний характер трьох взаємопов'язаних і взаємообумовлених кінетичних процесів зміни форми пластини з градієнтних сплавів α -PdH_{0,01543}, α -PdH_{0,03086}, α -PdH_{0,04629}, α -PdH_{0,06172} зумовлений дифузійним транспортом водню, перерозподілом внутрішніх напружень у пластині за її вигину (випрямлення) та відповідною перебудовою концентраційного поля водню, що змінює внутрішні умови дифузійного транспорту водню в шари сплаву α -PdH_n.

Ключові слова: водень, паладій, градієнтний сплав, насичення, концентрація, термобаропружно-дифузійна рівновага.

The formation of temporary gradient α -PdH_n alloy at 320°C during the saturation of the α -PdH_n alloy with hydrogen at $\Delta n = 0.01543$ to 0.06172 H/Pd for the change in the hydrogen content of palladium has been studied for the first time. It is shown experimentally that plate bending is completely reversible, the value of the maximum plate bending decreases when the alloy with a high hydrogen content in the plate is formed with reaching a plateau, lasting for 5 s in each experiment. It is shown that the results obtained indicate the manifestation of a progressive thermo-baro-elastic-diffusive equilibrium with inhibition of hydrogen penetration into the plate and a corresponding progressive decrease in the growth rate of the gradient layer (α -PdH_n) responsible for bending. Hence, the synergistic nature of the three interrelated and interdependent kinetic processes of the change of the plate shape from gradient alloys α -PdH_{0.01543}, α -PdH_{0.03086}, α -PdH_{0.04629}, α -PdH_{0.06172} is caused by diffusion hydrogen transport, redistribution of internal stresses in the plate during its bending (straightening) and corresponding restructuring of hydrogen concentration field, which changes internal conditions of hydrogen diffusion transport into the α -PdH_n alloy layers.

Keywords: hydrogen, palladium, gradient alloy, saturation, concentration, thermo-baroelastic-diffusion equilibrium.

Вступ. Взаємодія водню з металами – одне з важливих питань матеріалознавства та фізики твердого тіла [1, 2]. Вагомий аспект такої взаємодії – зміна форми наводненого металу внаслідок розширення його кристалічної гратки [3], яке призводить до виникнення в ній внутрішніх напружень [4]. На мезо- та макрорівнях таке явище називають "водневопружністю" за аналогією до термопружності [5]. Тому будь-які неоднорідності розподілу водню, тобто за градієнта його

Контактна особа: О. М. ЛЮБИМЕНКО, e-mail: e.n.lyubimenko@gmail.com

концентрації, викликають локальні внутрішні напруження, які мають назву водневі концентраційні (ВК) напруження та пояснюють деякі механічні, структурні та дифузійні ефекти у системах Ме–Н [6–11].

Явище водневопружності проявляється в двох аспектах: з механічного боку, як ефект оборотної формозміни зразка – ефект Горського [12]; з дифузійного та термодинамічного, як уповільнення класичної дифузії, згідно із законом Фіка, ефекти "висхідної" дифузії, Льюїса [13], термобаропружно-дифузійної (ТБПД) рівноваги [14].

Для фізичного розуміння водневопружності необхідно розглянути у взаємозв'язку механічну, дифузійну та термодинамічні її складові. Найпростіше це зробити на моделі проникнення водню в металеву пластину лише з одного боку (мідне покриття з іншого боку є ефективним бар'єром). Оскільки водень проникає на всій поверхні пластини з однієї сторони, то відбувається дилатація наводненого шару металу, що спричиняє вигин пластини. При цьому насичення пластини воднем можна розглядати як утворення у ній шарів з різним періодом кристалічної гратки [3, 15], або ж як формування тимчасово локалізованого шару (тимчасового градієнтного сплаву α -PdH_n) твердого розчину водню в паладії PdH_n, ширина якого зростає під час насичення. Відповідно збільшується і вигин пластини аж до його максимального значення. На другому етапі водень проникає у глибші шари пластини, градієнт дилатації кристалічних грат зменшується і пластина починає розпрямлятися аж до початкового стану майже без змін форми.

Актуальність досліджень тимчасових градієнтних сплавів, тобто зміни вигину паладієвої пластини за її одностороннього насичення воднем, полягає в тому, що у водневій енергетиці для контролю витоків газоподібного водню в атмосферу [16–18] використовують сенсори саме такої форми (на основі паладієвої плівки та інших комбінованих технологій [19, 20]).

Мета роботи – дослідити зміну вигину паладієвого пластинчатого зразка внаслідок його одностороннього насичення воднем при 320°С за формування шарів з тимчасовим градієнтним сплавом певної товщини за зміни вмісту водню в пластині від 0,01543 до 0,06172 H/Pd.

Метод досліджень. Експериментальні дослідження здійснювали на водневовакуумній установці BBУ-4 [21] за температури 320°С та зміни робочих тисків у камері від 0,11 до 0,52 MPa. Підготовка зразка: пластину паладію чистотою 99,98% з розмірами 68×5,5×0,27 mm перед дослідом покривали міддю електролітичним способом з одного боку. Далі цю пластину з одного кінця закріплювали в тримачі (мідною стороною догори), встановлювали в спеціальний штатив у робочій камері та фіксували його. Потім зразок для зняття залишкових напружень повільно нагрівали у вакуумі до 320°С зі швидкістю 3°С/ min, витримували впродовж 30 min і охолоджували разом з електропіччю.

Експериментували за такою схемою: в камеру установки BBУ-4 зі зразком подавали водень до заданих тисків та реєстрували зміну положення вільного кінця зразка через вікно робочої камери за допомогою катетометра та одночасно записували побутовою цифровою відеокамерою в режимі фіксації.

Всі експерименти виконували в α -області діаграми Pd–H без гідридних перетворень. У кожному експерименті піднімали тиск водню до певного рівня з певною швидкістю і витримували зразок в цьому середовищі до повернення в початковий стаціонарний стан. Вибирали тиск водню так, щоб забезпечити зростання концентрації водню в паладієвій пластині з кроком $\Delta n = 0,01543$ H/Pd: від 0 до 0,115 MPa зі швидкістю подачі 0,00611 MPa/s впродовж $\Delta \tau_{max} = 18,81$ s; від 0,115 до 0,279 MPa зі 0,00526 MPa/s за 31,18 s; від 0,279 до 0,401 MPa зі 0,00584 MPa/s за 20,88 s; від 0,401 до 0,523 MPa зі 0,00492 MPa/s за 24,79 s.

Результати та їх обговорення. Зміна вигину пластини відображає формування сплаву внаслідок одностороннього насичення чистого паладію до певного його складу за температури 320°С. Його умовно можна поділити на декілька етапів (рис. 1). Перший – досягнення максимального вигину на момент досягнення певного тиску водню, який залежить від швидкості його подачі в камеру. Після цього вигин зупиняється з формуванням плато, яке утримується впродовж деякого часу. Наступний етап – це випрямлення пластини в умовах сталого тиску водню аж до повернення в початковий стаціонарний стан (без вигину).

На першому етапі виконали одностороннє насичення чистого паладію до складу сплаву α -PdH_{0,01543} за температури 320°C, внаслідок чого досягли максимального вигину (рис. 1, крива *1*, точка *A*) через $\Delta \tau_{max} = 18,81$ s і з формуванням плато (ділянка *A*–*B*), яке утримується впродовж 5 s за сталого тиску водню 0,115 MPa, зразок продовжує поступово насичуватися. Далі спостерігаємо довготривале випрямлення пластини впродовж 113 s та повернення зразка в початковий стаціонарний стан, який протягом подальших 600 s витримки не змінювався.



Рис. 1. Зміна форми зразка в момент подачі водню в камеру та під час його насичення воднем за зміни концентрації з кроком $\Delta n = 0.01543$: I - чистий паладій; 2 - сплав α -PdH_{0.01543}; $3 - \alpha$ -PdH_{0.03086}; $4 - \alpha$ -PdH_{0.04629}.

Fig. 1. Change in the shape of the sample at moment of hydrogen supply into the chamber and during further saturation for the change of concentration by $\Delta n = 0.01543$: I – pure palladium; $2 - \alpha$ -PdH_{0.01543} alloy; $3 - \alpha$ -PdH_{0.03086}; $4 - \alpha$ -PdH_{0.04629}.

Раніше [22] при 320°С за насичення в кожному експерименті чистого паладію зі зростанням тиску та концентрації водню вигин пластини також був оборотним, але його максимальне значення зростало. Тут за насичення пластини, яка вже містить водень після попередніх експериментів, за повільного збільшення тиску водню спостерігаємо аналогічні закономірності вигину пластини (рис. 1, крива 2–4). При цьому швидкість росту максимального вигину (рис. 2, крива 2), формування та тривалість плато залежать від швидкості подачі водню. Можна відмітити, що після досягнення концентрації водню у сплаві n = 0,01543 = const sподальшим зростанням тиску водню і збільшенням його концентрації від 0,01543 до 0,06172 H/Pd спостерігаємо зменшення максимального вигину (y_{max}) пластини (рис. 2, крива 1), але при цьому він є повністю оборотним. Також у кожному експерименті є стабільне плато, де утримується максимальний вигин.



Утворення тимчасового градієнтного сплаву α -PdHn схематично подано на рис. 3, коли під час насичення воднем в пластині паладію формуються шари з різною концентрацією (C_1 , C_2 , C_{N-1} , C_N) та товщиною за зміни довжини від l(0) до l(h), де h – початкова товщина (0,27 mm), l – початкова довжина (68 mm).

Як бачимо, під час насичення воднем пластина вигинається. Приймаємо (рис. 1, крива 1), що час формування локалізованого шару градієнтного сплаву α -PdH_n (шар 1) дорівнює $\Delta \tau_{max} = 18,81$ s, за який досягають максимального вигину пластини. Товщину цього шару розраховуємо за формулою [23]

$$h_1 = X = w_{\sqrt{D_0 t}} , \qquad (1)$$

де D_0 – коефіцієнт дифузії водню в паладії ($D_0 = 3,95 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2$ /s при 320°С [10]); t – час досягнення максимального вигину; w – константа, яка визначає рух фронту дифузанта з кінцевою швидкістю (w = 0,36 при $n/n_0 = 0$ та w = 0,8 при $n/n_0 = 1$) [23, 24]. Звідси товщина градієнтного сплаву α -PdH_n $h_1 = 108,5$ µm.

Товщину шару без водню h_2 знайдемо так:

$$h_2 = h - h_1, \tag{2}$$

тобто $h_2 = 270 - 108,5 = 161,5$ µm.





Fig. 3. Scheme of a bend formation of a palladium plate under its one-sided saturation with hydrogen.

Відповідно до рис. 1, криві 2, 3, 4, для пластини, насиченої воднем до складу сплаву α -PdH_n, товщина шару $h_1 = 270$; 224,9; 235,8 µm і $h_2 = 0$; 45,1; 34,2 µm.

Тому, коли водень зі зовнішнього локалізованого шару починає проникати у глибинні шари пластини, градієнт дилатації кристалічної гратки зменшується і пластина починає опиратися вигинанню і намагається випрямлятись. Проте в області з'єднання шарів відносне їх видовження має однакове значення. Тому існування в пластині шарів з різними періодами кристалічної гратки аналогічне біметалевим пластинам, робота яких базується на неоднаковій дилатації кристалічних граток шарів, які мають різні коефіцієнти температурного розширення [25].

Як бачимо, за заданого тиску (P_{H_2}) і температури (T) товщина шару (h_1) сплаву α -PdH_n у момент y_{max} залежить від часу досягнення максимального вигину, вмісту і коефіцієнта дифузії водню в паладії, який за температури 320°С залишається сталим, подовження (Δl) шару 1 градієнтного сплаву α -PdH_n.

Відомо [23], що дифузія водню, викликана градієнтом його концентрації (дифузія Фіка), який спричиняє ВК напруження, а також дилатацією кристалічної гратки, яка супроводжується дією оборотно спрямованої висхідної дифузії водню [2]. Відповідно дифузію водню в металі описуємо рівнянням [23]

$$J(x, y, z, t) = -D\nabla C + \frac{DC}{\underline{kT}}\nabla U, \qquad (3)$$

де J(x, y, z, t) – густина потоку водню; x, y, z, t – координати та час відповідно; D = f(C, T) – коефіцієнт дифузії водню; C = f(x, y, z, t) – концентрація водню; k – стала Больцмана; T – температура; $U = f(C, \mu)$ – потенціал області ВК напружень ($\mu = f(C, T)$ – модуль зсуву).

Перша (I) частина рівняння (3) описує водневий потік Фіка, тоді як друга (II) – висхідну дифузію, обумовлену полем воднево-концентраційних внутрішніх напружень.

На макрорівні висхідну дифузію пояснює ефект Льюїса ("Uphill" ефект) [2, 26]. Експериментальний прояв висхідної дифузії полягає в зменшенні максимального вигину пластини, попередньо насиченої воднем (сплаву α -PdH_n), порівняно з вигином пластини без попереднього насичення [22], коли результуючий потік водню направлений за градієнтом його концентрації та ефективний коефіцієнт дифузії $D^* < 0$.

Коли результуючий потік водню у металі за певних зовнішніх ($P_{\rm H_2}$, T) і внутрішніх умов (виникнення і зростання ВК напружень) дорівнює нулю ($D^* = 0$), тобто член (II) за абсолютним значенням дорівнює члену (I), можливе явище ТБПД рівноваги [2]. Це макроскопічне явище проявляється у вигляді рівноваги між пружно стисненим і пружно розтягнутим шаром максимально вигнутої пластини.

Дійсно, у всіх виконаних експериментах за наближення до критичного стану (максимального вигину пластини, див. рис. 1) спостерігаємо уповільнення вигину пластини та зупинення (гальмування) зростання наступного шару сплаву (α -PdH_n) з досягненням плато (ділянки *A*–*B*, *E*–*F*, *I*–*K*, *H*–*O*) тривалістю в кожному експерименті по 5 s.

Це можна трактувати як прояв прогресуючої ТБПД рівноваги [2] з гальмуванням проникнення водню в пластину і, відповідно, прогресуючого зменшення швидкості росту шару α -PdH_n, відповідального за вигин. В результаті наступний шар α -PdH_n починає досить повільно насичуватися воднем з ефективним коефіцієнтом дифузії, набагато меншим за істинний коефіцієнт дифузії водню в паладії ($D^* \ll D$). Як показують експерименти (рис. 1), пластина поступово випрямляється з дуже малою швидкістю (менше швидкості вигину пластини) через вплив ТБПД гальмування ($D^* \ll D$), яке пояснюється виникненням тимчасових ТБПД рівноваг між пружно стисненими і пружно розтягнутими шарами. Це проявляється у вигляді невеликих плато на кривій випрямлення (ділянки *B–D*, *F–H*, *K–L*, *O–Q*).

Як бачимо (рис. 2), з ростом тиску водню зменшується максимальний вигин пластини, який регламентується не тільки властивостями системи Pd–H (D_{H_2} , n_0), але і складним взаємним синергетичним впливом трьох взаємопов'язаних кінетичних процесів: 1) дифузійний транспорт водню, швидкість якого залежить від швидкості подачі газоподібного водню, що породжує поле нескомпенсованих внутрішніх напружень у пластині; 2) перерозподіл внутрішніх напружень у пластині з ростом концентрації водню у ній; 3) відповідна перебудова концентраційного поля водню у пластині, що змінює внутрішні умови дифузійного транспорту водню.

Робота цієї тріади кінетичних процесів, а саме їх взаємодія, визначає особливості кінетики і масштаби вигину пластини та її розпрямлення і залежить від умов експерименту (швидкості подачі водню, концентрації, тиску та температури).

Дослідження відкривають можливості розробки швидкодіючого водневого сенсора, який працюватиме в широкому інтервалі температур та в області низьких концентрацій водню, принцип дії якого базуватиметься на формозміні пластини.

ВИСНОВКИ

Вперше досліджено та проаналізовано на основі відеозапису закономірності вигину пластини з паладію при 320°С з підвищенням концентрації з кроком $\Delta n = 0,01543$ H/Pd за одностороннього насичення воднем (насичували чистий паладій та сплав α -PdH_{0,01543} до складу α -PdH_{0,03086}, α -PdH_{0,04629}, α -PdH_{0,06172}). За таких умов формозміна відбувається за кількома етапами: утворення максимального вигину, утворення плато та випрямлення пластини (найтриваліший). Вперше

експериментально встановлено, що з покроковим ростом концентрації на $\Delta n = 0,01543$ Н/Рd максимальні вигини пластини зі сплаву α -PdH_n за кожного наступного кроку зменшуються та є повністю оборотними. У всіх експериментах за досягнення максимального вигину пластини спостерігаємо плато тривалістю по 5 s, що свідчить про термобаропружну дифузійну рівновагу з гальмуванням проникнення водню в пластину. Висловлено припущення, що синергетичний ефект трьох взаємопов'язаних кінетичних процесів формування максимального вигину пластини градієнтних сплавів α -PdH_{0,01543}, α -PdH_{0,03086}, α -PdH_{0,04629}, α -PdH_{0,06172}, обумовлений дифузійним транспортом водню, перерозподілом внутрішніх напружень у пластині за її вигину (розпрямлення) та відповідною перебудовою концентраційного поля водню, що змінює внутрішні умови дифузійного транспорту водню в шари сплаву α -PdH_n, які мають інші фізичні властивості (період гратки, модуль Юнга), ніж чистий паладій.

- 1. Водородная технология титановых сплавов / А. А. Ильин, Б. А. Колачев, В. К. Носов, А. М. Мамонов. М.: Изд-во МИСиС, 2002. 420 с.
- 2. *Progress* in Hydrogen Treatment of Materials / Ed. V. A. Goltsov. Donetsk: Kassiopeya Ltd., 2001. 543 p.
- Бродовский Е., Вике Х., Водород в металлах / Под. ред. Г. Алефельда, И. Фёлькля. М.: Мир, 1981. – 190 с.
- 4. Соменков В. А., Шильштейн С. Ш. Фазовые превращения водорода в металлах. М.: Ин-т атомной энергии им. И. В. Курчатова, 1978. 345 с.
- Goltsov V. A., Glukhova Zh. L., and Redko A. L. Hydrogen elasticity effect and its importance in diffusion of concentration inhomogeneities in metals // Int. J. Hydrogen Energy. - 1997. - 22. - P. 179-183.
- Nakamura K. and Takehiro D. Dilatometric measurement of hydrogen absorption in Pd coated Nb and Ta and some Pd problems related to stress generation // J. Japan Inst. Metals. 1981. 45, № 5. P. 480–487.
- Nakamura K. On the hardening and topology changes in palladium resulting from hydrogen absorption-desorption cycling carried out above 588K // J. of the Less-Common Metals. - 1982. - 84. - P. 179–185.
- Lewis F. A., Baranowski B., and Kandasamy K. Uphill diffusion effects induced by selfstress during hydrogen diffusion through metallic membranes // J. Less-Common Metals. - 1987. - 134. - P. 27-31.
- 9. Tong X. Q., Kandasamy K., and Lewis F. A. Influences of lattice strain gradients on hydrogen permeation through palladium membranes containing hydrogen contents in α -, α + β and β -phase concentration ranges // Scr. Metall. Mater. 1990. 24. P. 1923–1928.
- Baranowsky B. Stress-induced diffusion in hydrogen permeation through Pd81Pt19 membranes // J. of the Less-Common Metals. – 1989. – 154. – P. 329–353.
- 11. *Kandasamy K*. Influences of self-induced stress on permeation flux and space-time variation of concentration during diffusion of hydrogen in a palladium alloy // Int. J. Hydrogen Energy. 1995. **20**, № 6. P. 455–463.
- 12. Водород в металлах / Под ред. Г. Алефельда и И. Фёлькля. М.: Мир, 1981. Т. 1. 475 с.
- Lewis F. A., Kandasamy K., and Baranowski B. The "uphill" diffusion of hydrogen. straingradient induced effects in palladium alloy membranes // Platinum Metals Rev. – 1988. – 32, № 1. – P. 22–26.
- Goltsov V. A. Fundamentals of Hydrogen Treatment of Materials // Progress in Hydrogen Treatment of Materials. – Donetsk: Kassiopeya Ltd, 2001. – P. 3–37.
- 15. *Goltsova M. V., Zhirov G. I., and Nazarov D. A.* Gradient material Pd–PdH_x // Litiyo i Metallurgiya. 2018. **92**, № 3. P. 110–117. DOI:10.21122/1683–6065–2018–92–3–110–117
- 16. Room temperature hydrogen gas sensor based on palladium decorated tin oxide/molybdenum disulfide ternary hybrid via hydrothermal route / D. Zhang, Y. Sun, Ch. Jiang, and Y. Zhang // Sensors and Actuators B: Chemical. 2017. 242. P. 15–24. https://doi.org/10.1016/j.snb.2016.11.005

- Hydrogen sensing characteristics of a Pt/AlGaN/GaN heterostructure field-effect transistor (HFET) prepared by sensitization, activation, and electroless plating (EP) approaches / Hun-Chia Chen, Huey-Ing Chen, I-Ping Liu, Po-Cheng Chou, Jian-Kai Liou, Chien-Chang Huang, and Wen-Hau Liu // Sensors and Actuators B: Chemical. – 2015. – 212. – P. 127–136. https://doi.org/10.1016/j.snb.2015.02.012
- Hassan K., Iftekhar Uddin A. S. M., and Chung Gwiy-Sang. Fast-response hydrogen sensors based on discrete Pt/Pd bimetallic ultra-thin films // Sensors and Actuators B: Chemical. - 2016. – 234. P. 435–445. <u>https://doi.org/10.1016/j.snb.2016.05.013</u>
- Sensing advancement towards safety assessment of hydrogen fuel cell vehicles / S. Foorginezhad, M. Mohseni-Dargah, Z. Falahati, R. Abbassi, A. Razmjou, and M. Asadnia // J. of Power Sources. – 2021. – 489. – P. 229450. <u>https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2021.229450</u>
- Capacity development of Pd doped Si₂BN nanotube for hydrogen storage / A. M. Satawara, S. K. Gupta, A. N. Andriotis, M. Menon, and P. N. Gajjar // Int. J. of Hydrogen Energy. - 2022. - 47, № 44. - P. 19132-19145. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2022.04.040
- Gol'tsov V. A., Lyubimenko E. N., and Glukhova Zh. L. Facility, procedure, and results of investigations of the hydrogen elastic deformation of a palladium plate // Materials Science. - 2009. - 45, № 5. - C. 670–675.
- 22. Любименко Е. Н., Гольцова М. В. Формоизменение палладиевой пластины, индуцированное малыми односторонними водородными воздействиями // Металлофизика и новейшие технологии. – 2014. – **36**, № 2. – С. 247–258. http://dx.doi.org/10.15407/mfint.36.02.0247_
- Райченко А. И. Математическая теория диффузии в приложениях. К.: Наук. думка, 1981. – 389 с.
- Lyubymenko O. M. and Shtepa O. A. Features of the gradient palladium-hydrogen alloy formation // Metallophysics and Advanced Technologies. 2021. 43, № 12. P. 1639–1651. https://doi.org/10.15407/mfint.43.12.1639
- Подскребко М. Д. Сопротивление материалов. Основы теории упругости, пластичности, ползучести и механики разрушения. – Минск: Высш. шк., 2009. – 670 с.
- 26. Lewis F. A., Baranowski B., and Kandasamy K. Uphill diffusion effects induced by selfstress during hydrogen diffusion through metallic membranes // J. of the Less-Common Metals. – 1987. – **134**, № 27. – P. 27–31.

Одержано 04.05.2022