

ОСОБЕННОСТИ ГИДРИДНЫХ ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ И ВОДОРОДОУПРУГИЕ ЭФФЕКТЫ В СИСТЕМЕ ПАЛЛАДИЙ-ВОДОРОД

Гольцова М.В.

*Белорусский национальный технический университет, Минск, Беларусь
m_goltsova@mail.ru*

Системы металл–водород во многих отношениях уникальны и используются в широком диапазоне теоретических и практических задач физического и технического материаловедения, теории и технологии термической и пластической обработки, физической химии, физики металлов и физики твердого тела в целом. Практика диктует задачи обеспечения надежной работы водородоопасных производств (атомная энергетика и атомная промышленность, химия и нефтехимия, черная и цветная металлургия, индустрия добычи и транспортировки природного газа, а также ряда других отраслей техники). При этом перспективы развития термоядерной и развитие водородной энергетике обуславливают изучение фундаментальных закономерностей взаимодействия водорода и его изотопов с металлами [1].

Палладий в настоящее время применяется в автомобильной, электронной, химической промышленности, ювелирном производстве и медицине, но особую роль играет в проектах водородной энергетике. К настоящему моменту времени он используется в качестве мембран для получения высокочистого водорода [2], в некоторых конструкциях датчиков утечек водорода [3], в топливных элементах [4], и как модельный материал для изучения основных закономерностей взаимодействия водорода с металлами, что обусловлено относительной простотой диаграммы состояния термодинамически открытой системы Pd-H [5].

В настоящем докладе представлены результаты систематических исследований закономерностей и особенностей взаимодействия палладия с водородом.

Эксперименты по изучению кинетики и морфологии продуктов гидридных превращений проводили на чистом палладии (99,98%) в виде проволоки, $\varnothing 0,5$ мм. Эксперименты по исследованию формоизменения, вызванного односторонним проникновением водорода, проводили на образцах в виде палладиевых пластин, размерами $60 \times 5,5 \times 0,27$ мм, с одной стороны электролитически покрытых медью.

Для регистрации структурных и морфологических изменений на поверхности палладия и изучения кинетики гидридных превращений использовали оригинальную установку ВВУ-2, объединяющую две методики: методику оптической микроскопии *in situ* с видеозаписью протекающих на поверхности предварительно подготовленных палладиевых шлифов процессов, и методику интегрального измерения электросопротивления.

Для исследования формоизменения (изгибов) палладиевой пластины при одностороннем насыщении водородом использовали водородо-вакуумную установку ВВУ-4, позволяющую проводить видеорегистрацию процесса изгиба консолюно закрепленной пластины и последующий компьютерный анализ видеоданных.

Морфология продуктов гидридных превращений

Образование гидридов во время насыщения водородом гидридообразующих металлов изучалось в течение многих лет (1950–1970 гг.) только с точки зрения химических процессов и рассматривалось как реакция гидрирования. В конце 1970-х впервые была сформулирована идея об особой природе гидридных превращений. Затем, в середине 1980-х был проведен синтез [6,7] знаний о гидридных превращениях. Было сделано заключение, что они принципиально отличаются от всех классических фазовых переходов (мартенситных, диффузионных и т.д.) и должны рассматриваться как *особый класс диффузионно-кооперативных превращений в конденсированном веществе*, обладающий специфической диффузионно-кооперативной природой. Сущность этой природы – взаимозависимая и взаимообусловленная, синергетическая перестройка водородной подсистемы и металлической матрицы. Атомные перестроения водородной и металлической подсистем протекают по принципиально отличным механизмам: водородная подсистема

перестраивается диффузионным путем, а кристаллическая решетка – только по кооперативному, мартенситоподобному механизму.

Справедливость этого заключения подтверждается результатами наших экспериментов по исследованию прямых и обратных гидридных превращений в системе Pd-H [8]. Действительно, как прямое, так и обратное гидридное превращение развивается по механизму зарождения и роста зародышей, и по его окончании на предварительно полированной поверхности образца развивается необратимо деформированный рельеф поверхности. При отсутствии кооперативной перестройки металлической матрицы в процессе гидридного превращения такой картины не наблюдалось бы: поверхностный рельеф отсутствовал бы.

Кинетика гидридных превращений в системе Pd-H

Систематическое экспериментальное исследование кинетики гидридных фазовых превращений в системе палладий–водород показало [8], что кинетика прямых $\alpha \rightarrow \beta$ гидридных фазовых превращений описывается С-образными кинетическими диаграммами, в то время как для кинетики обратных $\beta \rightarrow \alpha$ гидридных фазовых превращений характерны фазовые диаграммы принципиально иного типа. Иными словами, для прямого гидридного фазового превращения, при увеличении переохлаждения скорость зарождения (число) центров новой фазы и скорость их роста изменяются противоположным образом. Поэтому с увеличением переохлаждения сначала доминирует рост числа зародышей новой фазы, затем начинает превалировать уменьшение скорости диффузионной доставки водорода к зародышам новой фазы, благодаря чему скорость $\alpha \rightarrow \beta$ превращения, пройдя при охлаждении через максимум, начинает существенно замедляться. При обратных $\beta \rightarrow \alpha$ гидридных превращениях с ростом перегрева или перепада давления водорода число центров зарождения новой фазы и скорость их диффузионного роста только увеличиваются. Такое же принципиальное различие кинетических диаграмм превращения имеет место в сталях и сплавах [9]. Таким образом, даже для принципиально отличных от сталей и сплавов термодинамически открытых систем Me-H работают общие закономерности фазовых превращений в твердом теле.

Когерентные и некогерентные явления в системе Pd-H

Систематическими исследованиями, выполненными в условиях, отвечающих однофазной области на диаграмме состояния Pd-H, при ускоренном насыщении палладия водородом зарегистрирован целый ряд водородоупругих и водородопластических эффектов: стационарные когерентные выпучивания, необратимый сдвиг зерен, движущиеся волнообразные когерентные выпучивания (солитоны) [10]. Показано, что общей причиной их проявления является возникновение, перераспределение и релаксация внутренних напряжений в сплавах Pd-H. С практической точки зрения, экспериментально установленные эффекты исключительно важны для обеспечения безопасности функционирования технологий водородной энергетики, поскольку возникновение, движение и исчезновение солитоноподобных выпучиваний это особый механизм релаксации внутренних напряжений в сплавах Me-H.

Формоизменение палладиевой пластины при одностороннем насыщении водородом

Проблема коробления металлов при неравномерном воздействии температурных полей, и соответственно, возникновении температурных напряжений в металле, широко известна в металловедении и учитывается в технологиях термической обработки металлов. Однако, неравномерное воздействие водорода на палладий вызывает сильное формоизменение металла (в наших случаях – изгибы палладиевой пластины) в результате возникновения, нарастания и релаксации внутренних напряжений, обусловленных водородным воздействием (водородных напряжений). Этот эффект изучен в широком интервале температур и давлений [11]. Механизм изгиба палладиевой пластины при насыщении водородом принципиально

отличен от такового при механическом нагружении: он реализуется через образование и развитие временного градиентного материала металл–водород, в котором внешний слой представляет собой сплав PdH_x , а внутренний – ещё не насыщенный водородом чистый палладий. Эти результаты принципиально важны для технологий использования систем палладий-водород, в частности, для мембранной технологии и разработки датчиков утечек водорода на основе палладия.

Литература

1. Альтернативная энергетика и экология. Международный научный журнал. Специальный выпуск. 2014 №1 (141) – 238 с.
2. Goltsova M.V., Vasekin V.V., Zhirov G.I. Platinum Metals Key Role In Hydrogen Economy Progress And The Fundamentals Of Hydrogen Palladium Membrane Technology // Proceedings International Hydrogen Energy Congress and Exhibition, IHEC-2007. Istanbul, Turkey, 13–15 July. – CD/IHEC07-0967.pdf. – 10 pp.
3. Favier F., et al. Hydrogen Sensors and Switches from Electrodeposited Palladium Mesowire Arrays // Science. – 2001. – Vol. 293. – P. 2227–2231.
4. Гольцов В.А., Гольцова Л.Ф., Везироглу Т.Н. Водородная экономика: история, современность, перспективы, ключевая роль платиновых металлов // Берлин–ПМ'2006. Платиновые металлы в современной индустрии, водородной энергетике и в сферах жизнеобеспечения будущего. Берлин, Германия, сентябрь 2006 г. – М.: АСМИ, 2007. – С. 18–26.
5. Вике Э., Бродовский Х. Водород в палладии и сплавах палладия // Водород в металлах / Под ред. Г. Алефельда и И. Фелькля. Пер с англ. – М.: Мир, 1981. – Т.2. – 430 с. – С. 91–189.
6. Goltsov V. A. The phenomenon of controllable hydrogen phase naklep and the prospects for its use in Metal Science and Engineering // Mater. Sci. & Eng. – 1981. – Vol. 49, No. 2. – P. 109–125.
7. 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.
8. Goltsova M. V., Artemenko Yu. A., Zhirov G. I. Hydride transformations: nature, kinetics, morphology // Progress in Hydrogen Treatment of Materials / [editor V. A. Goltsov]. – Donetsk–Coral Gables: Kassiopeya Ltd, 2001. – 543 p. – P. 161–184.
9. Новиков И.И. Теория термической обработки металлов: Учебник для вузов. 4-е изд., перераб. и доп. – М.: Metallurgiya, 1986. – 480 с.
10. Гольцова М.В. Структурные изменения в приповерхностных слоях палладия и сплавах палладий–водород, индуцированные водородом //Альтернативная энергетика и экология. 2013, № 10. с. 89-101.
11. Гольцова М.В. Любименко Е.Н. Экспериментальные закономерности и Феноменологическая модель формоизменения палладиевой пластины при ее одностороннем насыщении водородом //Альтернативная энергетика и экология. 2013, № 10. с. 139-152.