

PACS numbers: 62.20.-x, 64.80.-v, 66.30.-h, 68.43.-h, 81.05.Bx, 81.40.-z

## Вплив Гідрогену на формозмінення пластини під час формування градієнтного стопу паладію з Гідрогеном

О. М. Любименко

*Донецький національний технічний університет,  
пл. Шибанкова, 2,  
85300 Покровськ, Україна*

В роботі проведено дослідження та аналізу відеозапису експерименту вигину пластини з чистого паладію та пластини зі стопу  $\alpha$ -PdH<sub>0,0071</sub> при температурі 200°C при підвищенні концентрації Гідрогену в паладії на  $\Delta n = 0,00355i$ , де  $i = 1, 2, 3, 4$  та одержано тимчасові градієнтні стопи  $\alpha$ -PdH<sub>0,00355</sub>,  $\alpha$ -PdH<sub>0,0071</sub>,  $\alpha$ -PdH<sub>0,0105</sub>,  $\alpha$ -PdH<sub>0,0142</sub>,  $\alpha$ -PdH<sub>0,0177</sub>,  $\alpha$ -PdH<sub>0,0213</sub> H/Pd. Вперше експериментально встановлено, що при 200°C з ростом концентрації на  $\Delta n = 0,00355$  H/Pd максимальні вигини пластини для стопу  $\alpha$ -PdH<sub>n</sub> мають більшу величину ніж вигини для пластини з чистого паладію та є майже повністю зворотними в інтервалі від 0 до 0,16 мм для обох пластин. В експериментах вперше зафіксовано, що при температурі 200°C при досягненні максимального вигину пластини зі стопу  $\alpha$ -PdH<sub>n</sub> спостерігається уповільнення процесу згинання пластини з досягненням плато тривалістю в кожному експерименті від 4 до 7 с. Експериментально підтверджено, що при  $T = 200^\circ\text{C}$  фізична природа виникнення в перші секунди максимального вигину пластини обумовлена формуванням тимчасового градієнтного стопу  $\alpha$ -PdH<sub>n</sub> з шарами певної товщини, які мають інші фізичні властивості ніж чистий паладій. А також зафіксовано під час формування максимального вигину зміну кінетики транспортування Гідрогену в середину для пластини зі стопу  $\alpha$ -PdH<sub>0,0071</sub> через зміну в механізмі розподілення та виникнення воднево-концентраційних напружень.

**Ключові слова:** вигин, Гідроген, паладій, градієнтний стоп, концентрація.

Corresponding author: Olena Mykolayivna Liubymenko  
E-mail: e.n.lyubimenko@gmail.com

*Donetsk National Technical University,  
2 Shybankov Sqr., UA-85300 Pokrovs'k, Ukraine*

Citation: O. M. Lyubimenko, Influence of Hydrogen on Plate Deformation during Formation of Gradient Alloy of Palladium with Hydrogen, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, 44, No. 7: 899–911 (2022) (in Ukrainian). DOI: [10.15407/mfint.44.07.0899](https://doi.org/10.15407/mfint.44.07.0899)

In this work the study and analysis of video recording of bending experiment of pure palladium plate and plate of  $\alpha$ -PdH<sub>0.0071</sub> at 200°C with increasing hydrogen concentration in palladium by  $\Delta n = 0.00355i$ , where  $i = 1, 2, 3, 4$  and time graded alloys  $\alpha$ -PdH<sub>0.00355</sub>,  $\alpha$ -PdH<sub>0.0071</sub>,  $\alpha$ -PdH<sub>0.0105</sub>,  $\alpha$ -PdH<sub>0.0142</sub>,  $\alpha$ -PdH<sub>0.0177</sub>,  $\alpha$ -PdH<sub>0.0213</sub> H/Pd are obtained. It is experimentally established for the first time that at 200°C with increasing concentration by  $\Delta n = 0.00355\text{H/Pd}$  the maximum plate bends for the  $\alpha$ -PdH<sub>*n*</sub> alloy are larger than those for the pure palladium plate and are almost completely reversed in the range from 0 to 0.16 mm for both plates. In the experiments it is first recorded that at 200°C when the maximum bending of the  $\alpha$ -PdH<sub>*n*</sub> alloy plate is reached, a slowing down of the plate bending process is observed with reaching a plateau of duration in each experiment of 4 to 7 s. It is experimentally confirmed that at  $T = 200^\circ\text{C}$  the physical nature of the appearance in the first seconds of the maximum bending of the plate is due to the formation of temporary gradient  $\alpha$ -PdH<sub>*n*</sub> alloy with layers of a certain thickness that have other physical properties than pure palladium. And also, a change in the kinetics of hydrogen transport inside for the plate from the  $\alpha$ -PdH<sub>0.0071</sub> alloy, due to a change in the mechanism of distribution and occurrence of hydrogen-concentration stresses in the plate from the  $\alpha$ -PdH<sub>0.0071</sub> alloy is fixed during the formation of the maximum bend.

**Key words:** bending, hydrogen, palladium,  $\alpha$ -PdH<sub>*n*</sub> gradient alloy, concentration.

(Отримано 6 травня 2022 р.; остаточн. варіант — 13 червня 2022 р.)

## 1. ВСТУП

На даний час для одержання із водневих сумішей Гідрогену високого ступеню очистки з кількістю домішок від  $10^{-6}$  до  $10^{-8}\%$  [1, 2] використовується мембранна технологія. В мембранних технологіях використовують паладій, який витримує в процесі експлуатації водневі, термічні та механічні навантаження [3, 4]. Процес дифузії Гідрогену в метал супроводжується розширенням кристалічної ґратниці металу, яке впливає на експлуатаційні показники мембран. При цьому в металі, із якого виготовляють мембрани, виникають внутрішні напруження, індуковані градієнтами концентрації Гідрогену в металі. У залежності від величини цих напружень, вони викликають воднево-пружні або воднево-пластичні ефекти. В даній роботі розглянемо воднево-пружні ефекти, а саме — сильне формозмінення (вигин) паладієвої пластини в результаті виникнення, наростання та релаксації внутрішніх напружень під впливом Гідрогену [5].

Мета даної роботи — експериментальне вивчення поведінки пластини з чистого паладію та стопу паладію з Гідрогеном ( $\alpha$ -PdH<sub>*n*</sub>), де *n* — концентрація Гідрогену в паладії при зміні концентрації Гідрогену (*n*) на  $\Delta n = in$ , де  $i = 1, 2, 3, 4$ , а  $n = 0,00355\text{H/Pd}$ .

## 2. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА МЕТОДИКА

Заготовку з паладію чистотою 99,98% прокатували на прокатному стані до товщини 0,27 мм, а далі вирізали з неї пластини розмірами (68×5,5×0,27 мм). Потім ці зразки відпалювали в вакуумі при температурі 700°C протягом 1 години та охолоджували разом з піччю до кімнатної температури. Далі на одну зі сторін паладійової пластини електролітично наносили мідну плівку товщиною 0,69 мкм. Один з підготовлених зразків встановлювали одним кінцем в тримач в середину камери воднево-вакуумної установки ВВУ-4 [6] так, щоб зверху була мідна сторона. Виконували дослідження в камері при температурі 200°C та при зміні тиску Гідроґену 0,0025 МПа до 0,0365 МПа, який дає змогу забезпечити необхідну концентрацію Гідроґену в паладії.

Встановлений у камері зразок при температурі експерименту, а саме 200°C, для зняття залишкових напружень повільно нагрівали в вакуумі зі швидкістю 3°C/хв., витримували протягом 30 хвилин і охолоджували разом з електропіччю. Після цього переходили до основної частини дослідження, в ході якого вели відео запис відеорекою та за допомогою катетометру вимірювали вигин вільного кінця зразка через вікно в робочій камері під час подачі Гідроґену до тисків, які забезпечують необхідну концентрацію Гідроґену в паладії.

Відеозаписи експерименту дали змогу одержати щосекундно данні по зміні форми зразка під час насичення Гідроґеном та витримки в водневому середовищі. Усі відеозаписи розшифровували в програмі Sony Vegas. При відеоаналізі точність проведених вимірювань склала: за часом — 0,04 секунди, стріли вигину —  $\pm 0,3$  мм.

За допомогою відеозапису провели для паладійової пластини аналізу:

- 1) вигину під час подачі Гідроґену в камеру ВВУ-4,
- 2) досягнення максимального вигину та формування ґрадієнтного стопу паладію з Гідроґеном,
- 3) зменшення вигину та повернення пластини зі стопу  $\alpha$ -PdH<sub>n</sub> в початковий стан,
- 4) процесу витримки пластини зі стопу  $\alpha$ -PdH<sub>n</sub> в середовищі Гідроґену та подальшого її насичення Гідроґеном з поетапним дослідження по пунктам 1–3.

Така методика проведення експерименту дала змогу дослідити та провести аналізу усіх етапів зміни форми паладійової пластини при водневому впливі в інтервалі концентрацій Н n від 0,00355Н/Pd до 0,0213Н/Pd при зміні цієї концентрації на  $\Delta n = 0,00355$ Н/Pd.

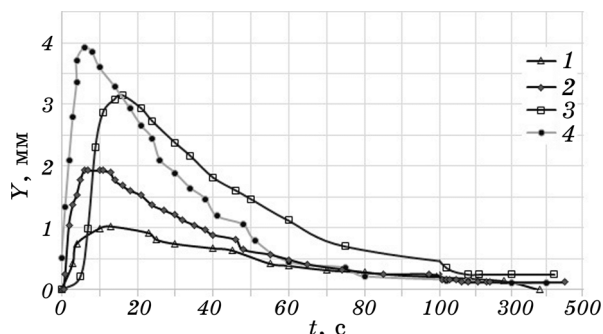
## 3. РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

За описаною вище методикою було виконано експерименти при

температурі  $200^{\circ}\text{C}$ , коли насичували односторонньо пластину з чистого паладію Гідроґеном при зміні концентрації на  $\Delta n = in$ , де  $i = 1, 2, 3, 4$ , а  $n = 0,00355 \text{ H/Pd}$  — це вміст Гідроґену в паладії (обраний експериментально). Тобто одержували стоп Гідроґену в паладії:  $\alpha\text{-PdH}_{0,00355}$ ,  $\alpha\text{-PdH}_{0,0071}$ ,  $\alpha\text{-PdH}_{0,0105}$ ,  $\alpha\text{-PdH}_{0,0142}$  (рис. 1). Необхідні концентрації вмісту Гідроґену в паладії одержували в камері установки ВВУ-4 завдяки регулюванню тиску Гідроґену в камері від  $0,0025 \text{ МПа}$  до  $0,0365 \text{ МПа}$ . Як видно з рис. 1, змінення форми пластини з чистого паладію, як і в описаних раніше експериментах [6], відбувається в два часових етапи. Розглянемо це більш детально (рис. 1, крива 1).

На першому етапі пластина швидко згинається безпосередньо вже в процесі відкриття вентиля на установці за час  $t_{\text{H}} = 2,4 \text{ с}$  (див. стовбець 3 в табл. 1), а при досягненні заданого тиску  $P_{\text{H}_2} = 0,0025 \text{ МПа}$  (стовбець 3, в табл. 1) вигин пластини вже досягає експериментально помітної величини.

Далі при постійному тиску Гідроґену  $P_{\text{H}_2}$  в камері зразок продовжує насичуватися Гідроґеном та вигинатися. Стріла вигину досягає свого максимуму  $Y_{\text{max}} = 1,05 \text{ мм}$  за проміжок часу  $\Delta t_{\text{max}} = 13 \text{ с}$  від початку подачі Гідроґену, а далі, вигин пластини стабілізується по величині з утворенням плато, після чого пластина повільно розпрямляється. Це свідчить про поступове зменшення напружень у зразку в результаті вирівнювання градієнта концентрації Гідроґену по перетину зразка. Через  $t_{\text{min}} = 300 \text{ с}$  від початку експерименту досягається стаціонарний початковий стан ( $Y_{\text{min}} = 0 \text{ мм}$ ), який в



**Рис. 1.** Залежність зміни вигину чистої паладійової пластини від часу витримки у Гідроґені при зміні концентрації Гідроґену в паладії до: 1 —  $0,00355$ , 2 —  $0,0071$ , 3 —  $0,0105$ , 4 —  $0,0142 \text{ H/Pd}$ .

**Fig. 1.** The dependence of pure palladium plate bending on the exposure time in hydrogen when changing the hydrogen concentration in palladium to: 1 —  $0.00355$ , 2 —  $0.0071$ , 3 —  $0.0105$ , 4 —  $0.0142 \text{ H/Pd}$ .

ТАБЛИЦЯ 1. Експериментальні та розраховані показники для паладійової пластини.

TABLE 1. Experimental and calculated indicators for the palladium plate.

№	$P_{H_2}$ , МПа	$\Delta n$ , Н/Pd	$t_n$ , с	$\Delta t_{\max}$ , с	$Y_{\max}$ , мм	$Y_{\min}$ , мм	$t_{\min}$ , с	$\gamma \cdot 10^{-6}$ , м/с	$h_1 \cdot 10^{-3}$ , мм	$h_2 \cdot 10^{-3}$ , мм	$\lambda = y_{\max}$ , мм
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Частина 1. Для чистої паладійової пластини											
1	0,0025	0,0035	$\frac{2}{4}$	13	1,05	0	300	2,08	46,2	223,8	0,76
2	0,012	0,0071	$\frac{1}{5}$	9	2	0,09	240	3,00	76,9	192,1	1,80
3	0,022	0,0105	$\frac{1}{8}$	16	3,15	0,12	400	1,69	102,6	166,4	3,07
4	0,0365	0,0142	$\frac{3}{5}$	7	3,9	0,12	150	3,86	67,8	202,2	3,44
Частина 2. Для пластини зі ступу $\alpha$ -PdH <sub>0,0071</sub>											
1	0,022	0,0035	$\frac{1}{4}$	10	1,25	0,07	450	27	170,84	99,16	0,86
2	0,0365	0,0071	$\frac{1}{7}$	10	2,37	0,16	510	27	170,84	99,16	1,75
3	0,049	0,0106	$\frac{2}{9}$	10	3,44	0,09	600	27	170,84	99,16	2,61
4	0,075	0,0142	$\frac{3}{6}$	10	5,27	0,12	510	27	170,84	99,16	3,51

подальшому протягом 300 с до завершення експерименту залишається незмінним. Таким чином, експериментально встановлено, що вигин зразка повністю зворотній.

Аналогічним чином процес вигину відбувався і для інших кривих 2, 3, 4, представлених на рис. 1, табл. 1, частина 1. За час напуску  $t_n$  Гідрогену в камеру до тиску  $P_{H_2}$  змінювалася величина вигину пластини до максимального значення  $Y_{\max}$  за час  $\Delta t_{\max}$ , а далі спостерігали розпрямлення пластини за час  $t_{\min}$  до величини залишкового вигину ( $Y_{\min}$ ).

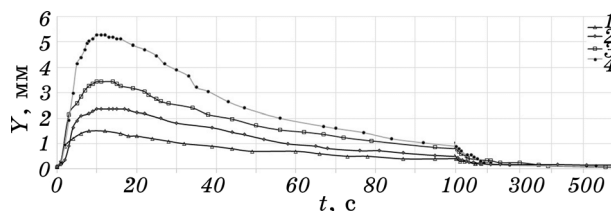
Друга серія експериментів виконувалася вже при насиченні чистого паладію до складу ступу  $\alpha$ -PdH<sub>0,0071</sub>, а потім в цьому ступі змінювали вміст Гідрогену в паладії на  $\Delta n = 0,00355i$ , де  $i = 1, 2, 3, 4$ , та одержували ступ складом  $\alpha$ -PdH<sub>0,00105</sub>,  $\alpha$ -PdH<sub>0,00142</sub>,  $\alpha$ -PdH<sub>0,00177</sub>,  $\alpha$ -PdH<sub>0,00213</sub> Н/Pd (табл. 1, частина 2). Одержані часові залежності представлено на рис. 2.

У другій частині експерименту (рис. 2, крива 1) за описаною вище методикою насичували стоп  $\alpha\text{-PdH}_{0,0071}$  до складу стопу  $\alpha\text{-PdH}_{0,0106}$ , коли тиск Гідроґену в робочій камері установки ВВУ-4 було збільшено від 0,022 до 0,0365 МПа за  $t_n = 1,4$  с. Після закінчення напуску вигин продовжував збільшуватися і через 10 с від початку подачі Гідроґену в камеру було досягнуто максимальний вигин пластини:  $Y_{\max} = 1,25$  мм. Другий етап почався з того, що максимальний вигин утримувався протягом 2 с (рис. 2, крива 1) і далі пластина почала розпрямлятися. Час досягнення кінцевого стаціонарного вигину ( $Y_{\min} = 0,07$  мм) пластини склав 450 с і в ході додаткового витримання 400 с не змінився.

Експериментально зафіксовано, що при насиченні пластини зі стопу  $\alpha\text{-PdH}_{0,0071}$  та зміні концентрації Гідроґену кінетика вигину не змінюється, але є деякі особливості в процесі розпрямлення, а саме утворення плато для кожної кривої (рис. 2), коли величина максимального вигину протягом 2–7 с не змінюються.

Цікаво проаналізувати кінетику розпрямлення пластини з чистого паладію (рис. 3, криві 1, 3) та пластини зі стопу  $\alpha\text{-PdH}_{0,0071}$  (рис. 3, криві 2, 4) при зміні концентрації Гідроґену на однакову величину на 0,0071Н/Рd та 0,0142Н/Рd.

Як бачимо з рисунку 3 при подачі Гідроґену в камеру ВВУ-4 вигин пластини спостерігається не з самого початку подачі Гідроґену, а протікає з деяким уповільненням тривалістю 2–3 с, яке можна пояснити наявністю деякого латентного періоду створення стопу паладію з Гідроґеном та тим, що потрібен деякий час для початку процесу дифузії. Після цього вигин пластини формується дуже швидко, і майже за час подачі Гідроґену до камери досягає своєї максимальної величини з утворенням плато. Далі починається процес розпрямлення зразка, який протікає майже по однаковому кінетичному механізму для кривих 1–4 на рис. 3. Це дозволяє зробити висновок про



**Рис. 2.** Залежність зміни вигину пластини зі стопу  $\alpha\text{-PdH}_{0,0071}$  від часу витримки при заданому тиску Гідроґену при зміні концентрації Гідроґену в паладії на 1 — 0,00355, 2 — 0,0071, 3 — 0,0105, 4 — 0,0142 Н/Рd.

**Fig. 2.** Dependence of the change in the plate bending of the  $\alpha\text{-PdH}_{0,0071}$  alloy on the holding time at a given hydrogen pressure when the hydrogen concentration in palladium changes by 1—0.00355, 2—0.0071, 3—0.0105, 4—0.0142 Н/Рd.

те, що кінетика розпрямлення пластини на другому, більш тривалому, етапі однакова для пластини з чистого паладію та зі стопу  $\alpha$ -PdH<sub>0,0071</sub>. Цікавим є той факт, що різниця у величині вигину для кривих 1 та 2 на рис. 3 знаходиться в межах 1 мм при зміні концентрації на  $\Delta n = 4n = 0,0142\text{sH/Pd}$ , а при зміні концентрації в 2 рази менше попереднього значення на ( $\Delta n = 2n = 0,0071\text{H/Pd}$ ) різниця становить приблизно 0,5 мм в інтервалі від 15 с до 85 с, а далі, як бачимо, величина різниці в вигині зменшується. Також експериментально зафіксовано, що при зміні концентрації на  $\Delta n = 1n = 0,00355\text{H/Pd}$  та  $\Delta n = 3n = 0,0106\text{H/Pd}$  різниця відповідно складає 0,25 мм та 0,75 мм (криві 1 та 3 на рис. 1 та рис. 2 відповідно). Наявність такої різниці можна пояснити різними по величині значеннями водневих концентраційних напружень, які виникають в пластині під час насичення пластини при досягненні максимального вигину пластиною та одержанні з чистого паладію нового матеріялу, а саме тимчасового градієнтного стопу паладію з Гідрогеном. Основною характеристикою цього стопу є градієнт концентрації Гідрогену в ньому, який є просторовою та часовою функцією параметрів процесу насичення металу Гідрогеном (температура, тиск газоподібного Гідрогену тощо). Очевидно, що саме градієнт концентрації Гідрогену визначає характеристики та властивості тимчасового градієнтного матеріялу метал-Гідроген, а саме: градієнти дилатації кристалічної ґратниці, градієнти сил міжатомової взаємодії та механічних властивостей, градієнти водневих концентраційних напружень.

Процес дифузії Гідрогену в паладій, формування та трансформація градієнтів концентрації Гідрогену сильно відхиляються від закономірностей, які описуються класичними законами Фіка з «ідеальним» коефіцієнтом дифузії [8]. Відповідно, ефективний коефіцієнт дифузії Гідрогену в паладії є складною функцією його концентрації [8].

Для попередньої аналізи тимчасового градієнтного стопу  $\alpha$ -PdH<sub>n</sub> в умовах нашого експерименту користуємося досягненнями математичної теорії дифузії [9]. Використовуємо для наших цілей рішення одномірної дифузійної задачі зі змінним коефіцієнтом дифузії  $D(n)$ , що є ступеневою функцією концентрації  $n$  дифузанта:

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

де  $n = f(x, t)$  — концентрація Гідрогену,  $n_0 = \text{const}$  — гранична концентрація Гідрогену, дорівнює рівноважній розчинності Гідрогену в паладії при даних температурі та тиску Гідрогену,  $D_0$  — «ідеальний» коефіцієнт дифузії Гідрогену в паладії тобто, коефіцієнт дифузії при  $n \rightarrow 0$ ,  $K \geq 0$  — показник статичної концентраційної залежності.

Процес створення тимчасового градієнтного стопу  $\alpha$ -PdH<sub>n</sub> описано в роботі [10]. По перетину пластини при її насиченні Гідрогеном

виникають шари тимчасового ґрадієнтного стопу паладію з Гідроґеном ( $\alpha\text{-PdH}_n$ ) з певною концентрацією Гідроґену, яка в глибину паладійової пластини зменшується. Цей шар стопу  $\alpha\text{-PdH}_n$  товщиною ( $h_1$ ), в момент досягнення максимального вигину насичується Гідроґеном до концентрації, близької до рівноважної концентрації ( $n_0$ ) при заданих температурах та тисках Гідроґену ( $P_{\text{H}_2}$ ). Інший (шар 2) майже не містить Гідроґен. Його товщина дорівнює  $h_2 = h - h_1$ , де  $h = 0,27$  мм.

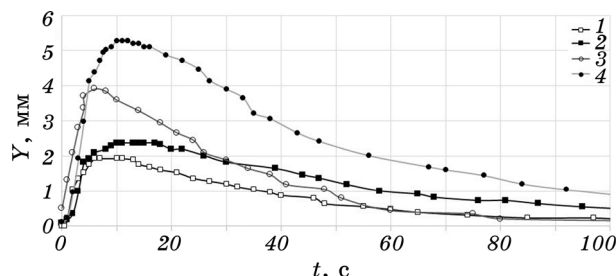
Оцінимо та розрахуємо товщину сформованого шару тимчасового ґрадієнтного стопу для чистої паладійової пластини (рис. 1) та пластини зі стопу  $\alpha\text{-PdH}_{0,0071}$  (рис. 2).

Приймаємо час формування автолокалізаційного шару ґрадієнтного стопу  $\alpha\text{-PdH}_n$  (пластинка 1) рівним часу  $t = 13$  с (рис. 1, крива 1), за який досягається максимальний вигин пластини. Товщина цього шару розраховується за рівнянням [9]:

$$h_1 = X = 2w\sqrt{D_0t},$$

де  $D_0$  — коефіцієнт дифузії Гідроґену в паладії ( $1,14 \cdot 10^{-9}$  м<sup>2</sup>/с при 200°C [8]),  $t$  — час досягнення максимального вигину,  $w$  — константа, яка визначає рух фронту дифузанта з кінцевою швидкістю (рис. 4) [9].

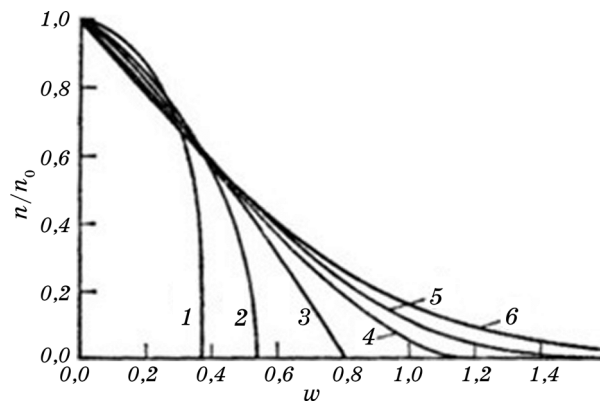
З рисунку 4 наочно видно, що у рамках цього моделю зі зростанням  $k$  дифузійний фронт Гідроґену стає дедалі крутішим і при  $k = 4$  концентрація Гідроґену на дифузійному фронті різко падає до нуля. Цей випадок ( $k = 4$ , крива 1,  $w = 0,36$ ), добре моделює формування та зростання автолокалізованого шару тимчасового ґрадієнтного стопу



**Рис. 3.** Залежність зміни вигину пластини з чистого паладію (криві 1, 3) та стопу  $\alpha\text{-PdH}_{0,0071}$  (криві 2, 4) від часу при зміні концентрації Гідроґену в паладії на 0,0071 (криві 1, 2), 0,0142 Н/Рд (криві 3, 4).

**Fig. 3.** Time dependence of bending change of pure palladium plate (curves 1, 3) and  $\alpha\text{-PdH}_{0,0071}$  alloy (curves 2, 4) when changing hydrogen concentration in palladium by 0.0071 (curves 1, 2), 0.0142 Н/Рд (curves 3, 4).





**Рис. 4.** Наведене значення концентрації  $n/n_0$  в функції від  $w$  [9]: 1, 2, 3, 4, 5, 6 — відповідно  $k = 4, 2, 1, 1/2, 1/4, 0$ .

**Fig. 4.** The value of the concentration  $n/n_0$  as a function of  $w$  [9]: 1, 2, 3, 4, 5, 6—respectively  $k = 4, 2, 1, 1/2, 1/4, 0$ .

$\alpha$ -PdH<sub>n</sub>, принаймні, на першому етапі насичення чистої пластини Гідрогеном (до моменту досягнення максимального вигину пластини). А для пластини, яка попередньо містить Гідроген, або стопу  $\alpha$ -PdH<sub>n</sub> одержуємо  $k = 1, w = 0,8$  (рис. 4, крива 3).

Розрахунок дає для автолокалізаційного шару градієнтного стопу  $\alpha$ -PdH<sub>n</sub> товщину  $h_1 = 46,2$  мкм.

Товщину шару ( $h_2$ ), в якому не міститься Гідроген, можемо знайти за допомогою рівняння:

$$h_2 = h - h_1,$$

де  $h = 0,27$  мм — товщина досліджуваної пластини.

Відповідно, для цього випадку товщина пластинки 2, ненасиченої Гідрогеном, становить  $h_2 = (270 - 46,2)$  мкм = 223,8 мкм. Розраховані значення представлено в табл. 1.

Визначимо за допомогою рівняння [11] максимально можливе теоретичне значення вигину пластини:

$$\lambda = \frac{\alpha \Delta n l^2}{h},$$

де  $\alpha = 0,068$  — коефіцієнт, який враховує вміст Гідрогену в паладії,  $\Delta n$  — концентрація Гідрогену в паладії при заданих умовах ( $T, P_{H_2}$ ),  $l = 6 \cdot 10^{-2}$  м — довжина пластини, яку використовуємо в експерименті.

Продовжуючи порівняння цих оцінок з нашим теоретичним

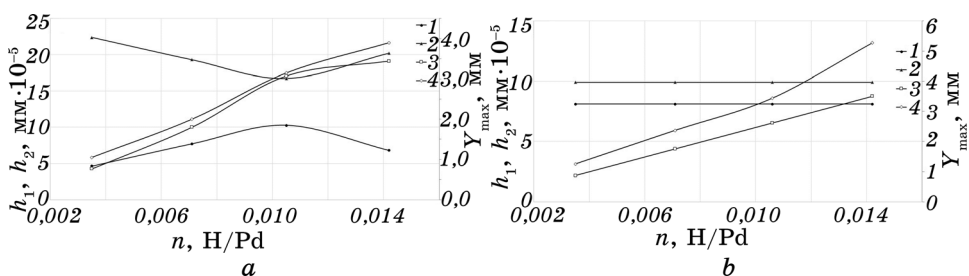
моделем, одержані значення теоретичного максимального вигину занесемо до табл. 1 (стовбець 11).

Цікаво проаналізувати (рис. 5), чи є залежність між концентрацією Гідрогену в паладії та товщиною автолокалізаційного шару ступу  $\alpha$ -PdH<sub>n</sub>.

Як бачимо з рисунку 5, а, товщина автолокалізаційного шару ґradientного ступу  $\alpha$ -PdH<sub>n</sub> ( $h_1$ ) та товщина шару паладійової пластини без Гідрогену ( $h_2$ ) зменшується при концентрації Гідрогену в паладії 0,01H/Pd. Проте, криві для розрахованого максимального вигину пластини та експериментальний вигин мають однаковий характер з деякими відхиленнями в межах похибки експерименту.

Однак цікаво, що для пластини зі ступу  $\alpha$ -PdH<sub>0,0071</sub> (рис. 5, б) товщина автолокалізаційного шару ґradientного ступу  $\alpha$ -PdH<sub>n</sub> ( $h_1$ ) та товщини шару паладійової пластини без Гідрогену ( $h_2$ ) мають однакові величини при зміні концентрації Гідрогену в паладії. Криві для розрахованого максимального вигину пластини та експериментальний максимальний вигин мають однаковий характер з деякими відхиленнями. Таке відхилення можна пояснити тим, що для розрахунку використовувався ідеальний коефіцієнт дифузії Гідрогену в паладії, а не реальний. Реальний коефіцієнт дифузії Гідрогену в паладії при заданій температурі включає в себе зміни концентрації Гідрогену в паладії та швидкість проникнення Гідрогену через поверхню вглиб паладію ( $\gamma$ ).

Оцінимо параметр швидкості проникнення Гідрогену через поверхню вглиб паладію ( $\gamma$ ):



**Рис. 5.** Залежність від вмісту Гідрогену в паладії для експериментального максимального вигину (1), розрахованого максимального вигину (2), автолокалізаційного шару ґradientного ступу  $\alpha$ -PdH<sub>n</sub> (3) та товщини шару паладійової пластини без Гідрогену (4): для чистого паладію (а), ступу  $\alpha$ -PdH<sub>0,0071</sub> (б).

**Fig. 5.** Dependences of hydrogen content in palladium for the maximum experimental bending (1), calculated maximum bending (2), autolocalization layer of gradient alloy  $\alpha$ -PdH<sub>n</sub> (3) and palladium plate layer thickness without hydrogen (4): for pure palladium (a), alloy  $\alpha$ -PdH<sub>0.0071</sub> (b).

$$\gamma = \frac{h}{t_{\max}} = \frac{0,027 \cdot 10^{-3}}{13} = 2,08 \cdot 10^{-6} \frac{\text{м}}{\text{с}}.$$

Розрахована швидкість проникнення для пластини з чистого паладію представлена в табл. 1, стовбець 8, та, як бачимо, вона зі зростанням тиску Гідрогену в камері збільшується в 1,85 рази, а вигин пластини в 3,7 рази.

На основі встановлених фактів, можна висловити припущення, що модуль градієнта концентрації Гідрогену  $dH_n/dh$  для градієнтного ступу  $\alpha\text{-PdH}_n$  утворюється і постійно змінюється в процесі насичення Гідрогеном, викликає формозмінення пластинки та визначається закономірностями проникнення Гідрогену (зокрема, швидкістю проникнення (табл. 1, стовбець 8)) та часом досягнення максимальних воднево-концентраційних напружень в пластині) в даних експериментальних умовах.

Проте необхідно відзначити, що час досягнення максимального вигину для пластини зі ступу  $\alpha\text{-PdH}_{0,0071}$  є постійним для усіх чотирьох експериментів (табл. 1, частина 2) і складає 10 с. Тому відповідно швидкість проникнення величина стала  $\gamma = 27 \cdot 10^{-6}$  м/с, але при цьому вигин пластини зростає при збільшенні концентрації Гідрогену в паладії. Отже, зміна механізму транспортування Гідрогену в середину для пластини зі ступу  $\alpha\text{-PdH}_{0,0071}$ , відбувається із-за зміни поведінки воднево-концентраційних напружень та їх розподілення в пластині під час формування максимального вигину для пластини.

Кінцеве уявлення про перебіг цього процесу залишається ще остаточно не вивченим, тому наші наступні роботи будуть присвячені такому експериментальному і теоретичному вивченню.

#### 4. ВИСНОВКИ

1. Вперше при температурі 200°C проведено дослідження та аналізу відеозапису експерименту вигину пластини з чистого паладію при підвищенні концентрації Н в паладії на  $\Delta n = 0,00355 \text{H/Pd} = \text{const}$  та одержано тимчасові градієнтні стопи  $\alpha\text{-PdH}_{0,00355}$ ,  $\alpha\text{-PdH}_{0,0071}$ ,  $\alpha\text{-PdH}_{0,00105}$ ,  $\alpha\text{-PdH}_{0,00142}$ . Також досліджено вигини пластини зі ступу  $\alpha\text{-PdH}_{0,0071}$ , коли змінювали вміст Гідрогену в паладії на  $\Delta n = 0,00355i$ , де  $i = 1, 2, 3, 4$ , та одержано стоп складом  $\alpha\text{-PdH}_{0,00105}$ ,  $\alpha\text{-PdH}_{0,00142}$ ,  $\alpha\text{-PdH}_{0,00177}$ ,  $\alpha\text{-PdH}_{0,00213}$  Н/Рd.

2. Вперше експериментально встановлено, що при 200°C з ростом концентрації на  $\Delta n = 0,0035 \text{H/Pd}$  максимальні вигини пластини для ступу  $\alpha\text{-PdH}_n$  мають більшу величину ніж вигини пластини з чистого паладію. Формозмінення пластини складається з етапу досягнення максимального вигину та наступного більш тривалого етапу розпрявлення пластини. При цьому формозмінення пластини є майже

повністю зворотними для обох пластин в інтервалі від 0 до 0,16 мм. 3. В експериментах при температурі 200°C при досягненні максимального вигину пластини зі стопу  $\alpha$ -PdH<sub>n</sub> спостерігається уповільнення процесу згинання пластини та гальмується зростання наступного шару стопу ( $\alpha$ -PdH<sub>n</sub>), відповідального за вигин з досягненням плато тривалістю в кожному експерименті від 4 до 7 с.

4. Вперше при температурі 200°C експериментально зафіксовано в інтервалі від 15 с до 85 с на кінетичних кривих розпрямлення наявність різниці у величині вигину для пластини з чистого паладію та стопу  $\alpha$ -PdH<sub>0,0071</sub>, так при зміні концентрації: на  $\Delta n = 4n = 0,0142\text{H/Pd}$  знаходиться в межах 1 мм; для  $\Delta n = 2n = 0,0071\text{H/Pd}$  різниця становить приблизно 0,5 мм; для  $\Delta n = 1n = 0,00355\text{H/Pd}$  складає 0,25 мм; та для  $\Delta n = 3n = 0,0106\text{H/Pd}$  складає 0,75 мм. Наявність такої різниці можна пояснити водневими концентраційними напруженнями, які виникають в пластині під час насичення пластини Гідрогеном при досягненні максимального вигину пластиною та побудовою нового матеріалу, а саме тимчасового градієнтного стопу паладію з Гідрогеном.

5. Висловлено припущення, що при  $T = 200^\circ\text{C}$  особлива фізична природа формування в перші секунди максимального вигину пластини обумовлена формуванням тимчасового градієнтного стопу  $\alpha$ -PdH<sub>n</sub> з шарами певної товщини, які мають інші фізичні властивості ніж чистий паладій, та про зміну механізму транспортування Гідрогену в середину для пластини зі стопу  $\alpha$ -PdH<sub>0,0071</sub>, зміною природи виникнення воднево-концентраційних напружень і розподіленням їх в пластині під час формування максимального вигину для пластини зі стопу  $\alpha$ -PdH<sub>0,0071</sub>.

Автор висловлює подяку доценту М. В. Гольцовій за допомогу в проведенні експерименту (здійсненні відеозапису експерименту).

## ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. Y. H. Lee, Y. Jang, D. H. Han, S. M. Lee, and S. S. Kim, *J. Environmental Chemical Engineering*, **9**, Iss. 6: 106509 (2021).
2. Zhengzhao Han, Ke Xu, Ningbo Liao, and Wei Xue, *Int. J. Hydrogen Energy*, **46**, No. 46: 23715 (2021).
3. Mostafa El-Shafie, Shinji Kambra, and Yukio Hayakawa, *South African J. Chemical Engineering*, **35**: 118 (2021).
4. V. A. Goltsov, *Progress in Hydrogen Treatment of Materials* (Donetsk: Kassiopeya Ltd.: 2001), p. 3.
5. Zh. L. Glukhova, V. A. Goltsov, T. A. Schegoleva, R. V. Kotelva, and O. M. Lyubimenko, *Int. J. Nuclear Hydrogen Production and Applications*, **1**, No. 4: 334 (2008).
6. В. А. Гольцов, Е. Н. Любименко, Ж. Л. Глухова, *Фізико-хімічна механіка матеріалів*, **45**, № 5: 55 (2009).
7. О. М. Любименко, О. А. Штепа, *Металлофиз. новейшие технол.*, **43**, № 12:

- 1639 (2021).
8. Е. Э. Вике, Х. Бродовский, *Водород в металлах* (Ред. Г. Алефельд, И. Фёлькль) (Москва: Мир: 1981), т. 2, с. 91.
  9. А. И. Райченко, *Математическая теория диффузии в приложениях* (Киев: Наукова думка: 1981).
  10. Е. P. Feldman, E. N. Lyubimenko, and K. V. Gumennyk, *J. Applied Physics*, **127**, No. 24: 245104 (2020).

## REFERENCES

1. Y. H. Lee, Y. Jang, D. H. Han, S. M. Lee, and S. S. Kim, *J. Environmental Chemical Engineering*, **9**, Iss. 6: 106509 (2021).
2. Zhengzhao Han, Ke Xu, Ningbo Liao, and Wei Xue, *Int. J. Hydrogen Energy*, **46**, No. 46: 23715 (2021).
3. Mostafa El-Shafie, Shinji Kambra, and Yukio Hayakawa, *South African J. Chemical Engineering*, **35**: 118 (2021).
4. V. A. Goltsov, *Progress in Hydrogen Treatment of Materials* (Donetsk: Kassiopeya Ltd.: 2001), p. 3.
5. Zh. L. Glukhova, V. A. Goltsov, T. A. Schegoleva, R. V. Kotelva, and O. M. Lyubimenko, *Int. J. Nuclear Hydrogen Production and Applications*, **1**, No. 4: 334 (2008).
6. V. A. Gol'tsov, E. N. Lyubimenko, and Zh. L. Glukhova, *Physicochemical Mechanics of Materials*, **45**, No. 5: 55 (2009) (in Russian).
7. O. M. Lyubimenko and O. A. Shtepa, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **43**, No. 12: 1639 (2021) (in Ukrainian).
8. E. Wicke, H. Brodowsky, and H. Züchner, *Vodorod v Metallakh* [Hydrogen in Metals] (Eds. G. Alefeld and J. Völkl) (Moscow: Mir: 1981), vol. 2, p. 91 (in Russian).
9. A. I. Raychenko, *Matematicheskaya Teoriya Diffuzii v Prilozheniyakh* [Mathematical Theory of Diffusion in Applications] (Kyiv: Naukova Dumka: 1981) (in Russian).
10. Е. P. Feldman, E. N. Lyubimenko, and K. V. Gumennyk, *J. Applied Physics*, **127**, No. 24: 245104 (2020).