

PACS numbers: 61.72.Hh, 62.20.fq, 62.40.+i, 66.30.jp, 68.60.Bs, 81.05.Bx, 81.40.Lm

Особливості процесу дегазації в α -області системи Pd–H в експериментальній установці для стопу паладій–Гідроген

О. М. Любименко

*Донецький національний технічний університет,
вул. Потебні, 56,
43018 Луцьк, Україна*

В роботі описано та проаналізовано зміни форми кантилеверу зі стопу α -PdH_n за температури у 240°C за допомогою відеозапису експерименту. Експеримент виконували для кантилеверу зі стопів α -PdH_{0,0105}, α -PdH_{0,0198}, α -PdH_{0,026}, α -PdH_{0,0326}, α -PdH_{0,0464}, α -PdH_{0,0644}. Кантилевер з одного боку покритий мідною плівкою товщиною у 0,75 мкм, яка не пропускає Гідроген і не впливає на величину формозміни. Насичення паладійового кантилеверу до стопу α -PdH_n проводили в камері за постійної температури у 240°C. Далі одержаний стоп витримували в ізотермічних умовах, після чого проводили односторонню дегазацію кантилеверу. Експериментально зафіксовано, що із зміною тиску на $\Delta P_{H_2} = 0,03, 0,1, 0,15, 0,2, 0,3, 0,43$ МПа величина максимальних вигинів для кантилеверу збільшується від –1,6 до –7,05 мм. Встановлено, що із дегазацією Гідрогену для кантилеверу зі стопів α -PdH_n вигин розвивається по двох різних часових етапах. Перший етап триває дуже короткий час (9–15 секунд), характеризується швидким досягненням максимального вигину кантилеверу. Другий етап триває значно довше (понад 100 секунд) і відзначається утворенням плато та зворотнім розпрямленням кантилеверу. Під час другого етапу кантилевер повертається у вихідний стан або досягає стаціонарного

Corresponding author: Olena Mykolayivna Lyubymenko
E-mail: e.n.lyubymenko@gmail.com

*Donetsk National Technical University
56 Potebny str., UA-43018 Lutsk, Ukraine*

Citation: O. M. Lyubymenko, Features of the Degassing Process in the α -region of the Pd–H System in the Experimental Facility for Palladium–Hydrogen Alloy, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, 46, No. 3:251–264 (2024). DOI: [10.15407/mfint.46.03.0251](https://doi.org/10.15407/mfint.46.03.0251)

стану з мінімальним відхилом від початкового положення. Також зафіксовано, що ступінь оборотности вигину кантилеверу під час дегазації збільшується зі зростанням тиску водню. Визначено, що внутрішні гідрогенові концентраційні напруження, які виникають за дегазації Гідрогену зі ступів α -PdH_{0.0105}, α -PdH_{0.0198}, α -PdH_{0.026}, α -PdH_{0.0326}, α -PdH_{0.0464}, α -PdH_{0.0644}, перевищують пружні характеристики градієнтного стопу α -PdH_n (200 МПа) і знаходяться в інтервалі від 88 до 539 МПа. Процес формування максимального вигину кантилеверу в процесі дегазації для ступів α -PdH_n зумовлений дифузійним транспортом Гідрогену, перерозподілом внутрішніх напружень у пластині за її вигину (розпрямлення) та відповідною перебудовою концентраційного поля Гідрогену, що змінює внутрішні умови дифузійного транспорту Гідрогену в шари стопу α -PdH_n.

Ключові слова: паладій, стоп α -PdH_n, дегазація, концентрація, гідрогенові напруження, надпластичність.

The article describes and analyses the changes in the shape of the cantilever made of α -PdH_n alloy at a temperature of 240°C with the use of a video recording of the experiment. The experiment is performed for a cantilever made of following alloys: α -PdH_{0.0105}, α -PdH_{0.0198}, α -PdH_{0.026}, α -PdH_{0.0326}, α -PdH_{0.0464}, α -PdH_{0.0644}. The cantilever is covered on one side with a copper film with a thickness of 0.75 μ m, which does not allow hydrogen to pass through and does not affect the magnitude of the shape change. Saturation of the palladium cantilever to the α -PdH_n alloys is carried out in a chamber at a constant temperature of 240°C. Next, the resulting alloys are kept in isothermal conditions, after which the cantilever is degassed on one side. It is experimentally recorded that, when the pressure changes by $\Delta P_{H_2} = 0.03, 0.1, 0.15, 0.2, 0.3, 0.43$ MPa, the value of the maximum bends for the cantilever increases from -1.6 to -7.05 mm. As established, during the degassing of hydrogen for the cantilever made of α -PdH_n alloys, the bend develops in two different time stages. The first stage lasts a very short time (9–15 seconds) and is characterized by the rapid achievement of the maximum bending of the cantilever. The second stage lasts much longer (more than 100 seconds) and is marked by the formation of a plateau and reverse straightening of the cantilever. During the second stage, the cantilever returns to its initial state or reaches a stationary state with minimal deviation from the initial position. As also recorded, the degree of reversibility of cantilever bending during degassing increases with increasing hydrogen pressure. As determined, the internal hydrogen-concentration stresses that arise during degassing of hydrogen from alloys α -PdH_{0.0105}, α -PdH_{0.0198}, α -PdH_{0.026}, α -PdH_{0.0326}, α -PdH_{0.0464}, α -PdH_{0.0644} exceed the elastic characteristics of gradient alloy α -PdH_n (200 MPa) and are in the range from 88 to 539 MPa. The process of formation of the maximum bending of the cantilever in the degassing process for α -PdH_n alloys is due to the diffusion transfer of hydrogen, the redistribution of internal stresses in the plate during its bending (straightening) and the corresponding restructuring of the hydrogen-concentration field, which changes the internal conditions of the diffusion transfer of hydrogen into the layers of the α -PdH_n alloy.

Key words: palladium, α -PdH_n alloy, degassing, concentration, hydrogen

stresses, superplasticity.

Отримано 14 серпня 2023 р.; остаточн. варіант — 15 серпня 2023 р.

1. ВСТУП

Матеріали для зберігання Гідрогену, зокрема стопи на основі паладію (Pd), використовують як екологічно чисті джерела енергії. Гідрогенова дегазація з паладію є важливою темою досліджень [1–3], пов'язаних з галуззю зберігання та перенесення Гідрогену [4–7], адже паладій має здатність поглинати й утримувати значну кількість Гідрогену у своїй структурі [8]. Ця властивість робить паладій одним з потенційних матеріалів для зберігання Гідрогену. Відомо, що хемічна адсорбція, абсорбція й об'ємна дифузія є важливими процесами в зберіганні Гідрогену, і було встановлено, що взаємодія паладію та Гідрогену залежить від температури та тиску [9–10].

Атоми Гідрогену перерозподіляються по об'єму паладію, а атомарна концентрація Гідрогену стає рівною рівноважній концентрації, яка залежить від температури, тиску молекулярного водню та змінюється за законом Сивертса (Sieverts' law) [8, 11–12]. Концентрація Гідрогену в стопі $\propto \sqrt{P_{H_2}}$, де P_{H_2} — парціальний тиск водню в навколишньому середовищі. Тому, коли $P_{H_2} = 0$, Гідроген у паладії має бути відсутнім. Насправді це не завжди спостерігається, оскільки не враховуються кінетичні й інші чинники, що впливають на евакуацію Гідрогену з паладію [11–13]. Також недостатньо проведено досліджень детальної динаміки та механізмів взаємодії паладію з воднем, які були б необхідними для поліпшення практичних властивостей матеріалів для зберігання Гідрогену.

В роботі [14] показано, що в порошок та фолії з паладію швидкість десорбції Гідрогену обмежено поверхнею, й об'ємні протони знаходяться в рівновазі, тоді як для дроту об'ємна дифузія обмежує швидкість десорбції.

Мета дослідження: експериментальне дослідження зміни форми кантилеверу зі стопу α -PdH_n за його дегазації в камері з воднем за температури у 240°C.

2. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА УСТАНОВКА І МЕТОДИКА ДОСЛІДЖЕНЬ

Для проведення експериментів використовували модернізовану гідрогенно-вакуумну установку (ГВУ) [15], яка дає змогу виконувати дослідження до температури у 400°C та в інтервалі тисків водню від 0,01 МПа до 2,5 МПа [15]. Насичення Гідрогеном проводили для зразків у формі пластини (кантилеверу) (68 × 5,5 × 0,27 мм) з чистого паладію 99,98%.

Гідрогенно-вакуумна установка включає наступні блоки.

1. Робоча камера (рис. 1) для прямого спостереження формо-

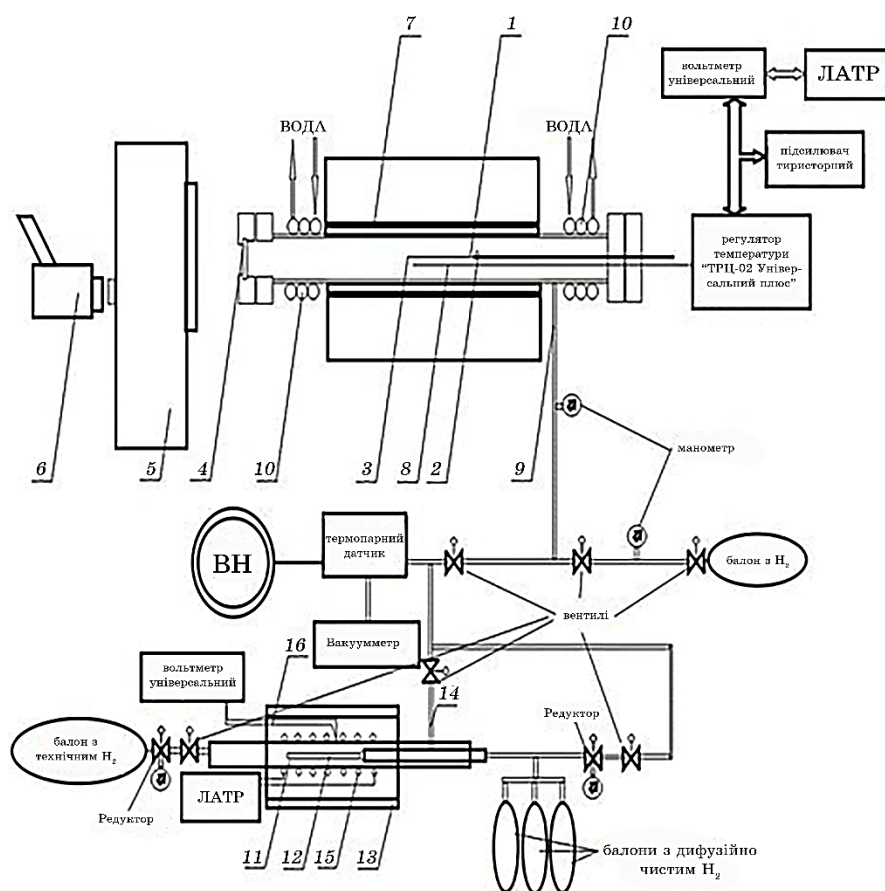


Рис. 1. Робоча камера гідрогенно-вакуумної установки (ГВУ) та її зв'язок із іншими блоками: 1 — зразок, 2 — тримач, 3 — вільний кінець зразка, 4 — вікно, 5 — катетометер, 6 — відеокамера, 7 — електропіч, 8 — хромель-алюмелева термопара, 9 — патрубок, 10 — холодильники, 11 — камера паладійового фільтра, 12 — дифузійний елемент, 13 — корпус камери паладійового фільтра, 14 — патрубок для збирання відпрацьованого газу, 15 — електропіч, 16 — хромель-алюмелева термопара.

Fig. 1. The working chamber of the hydrogen–vacuum installation (HVI) and its connection with other units: 1—sample; 2—holder; 3—free end of the sample; 4—window; 5—cathetometer; 6—video camera; 7—electric stove; 8—chromel–alumel thermocouple; 9—nozzle; 10—refrigerators; 11—palladium-filter chamber; 12—diffusion element; 13—palladium-filter chamber body; 14—nozzle for collecting waste gas; 15—electric stove; 16—chromel–alumel thermocouple.

змін кантилеверу.

2. Вакуумна частина, забезпечена вакуумним пластинчастороторним насосом НВМ 1-2. Вакуум у робочій камері відстежується термопарним вакуумметром ВТ-2А-П.

3. Блок нагріву зразка й автоматичного регулювання температури. Блок містить електропіч, хромель-алюмелеву термопару, прилад високоточного регулювання температури «ТРИЦ-02 Універсал плюс», ЛАТР, тиристорний підсилювач.

4. Блок для спостереження «*in situ*» та для мірювання величини прогину зразка. Він включає спеціальне вікно робочої камери, катетометер (КМ-8) і відеокамеру.

5. Блок зберігання, дифузійної очистки та подачі Гідрогену. Цей блок включає дифузійний паладійовий фільтр очищення водню, балони для зберігання технічного та дифузійно очищеного водню, систему редукторів і вентилів, вольтметр і лабораторний автотрансформатор (ЛАТР).

В робочій камері ГВУ (рис. 1), яку виготовлено з безшовної труби з неіржавійної криці Х18Н10Т, проводили дегазацію. Зразок (рис. 1, позиція 1), виготовлений з відпаленого паладію (99,98%) у вигляді тонкої пластини ($68 \times 5,5 \times 0,27$ мм) з одного боку електролітично покритої міддю, одним торцем закріплювали в тримачі (рис. 1, позиція 2) таким чином, щоб зверху була сторона зразка з мідним покриттям. У тримачі є отвір для виведення хромель-алюмелевої термопари, який герметизовано епоксидною смолою. Довжина робочої частини зразка після закріплення складає 60 мм. Інший кінець зразка — вільний (3). Кварцове вікно (4) служить для візуального спостереження «*in situ*» за вільним кінцем зразка під час водневого впливу. Одночасно проводили мірювання величини стріли вигину кантилеверу катетометром (5). Через кварцове вікно здійснювали запис вигину кантилеверу відеокамерою (6). Нагрівання зразка та підтримання постійної температури здійснювали електропіччю (7). Температура вимірювалася хромель-алюмелевою термопарою (8). Дроти термопари підключено до приладу високоточного регулювання температури «ТРИЦ-02 Універсал плюс». Керуючий вихід регулятора температури підключено до входу тиристорного підсилювача, на виході якого подається напруга живлення для нагрівання печі. Дифузійно очищений водень подавали та відкачували з робочої камери через патрубок (9). Вікно та вихід термопари захищено від перегріву за допомогою холодильників (10). Тиск водню вимірювали манометром «ЭКМВ-1У» із класом точності 1,5. Дифузійно очищений водень одержували за допомогою паладійового фільтра, схему якого наведено на рис. 1. Технічний водень подавали в трубчасту камеру (11) з неіржавійної криці, де розташовано нагрітий до робочої температури ($400-450^\circ\text{C}$) дифузійний елемент (12) у вигляді капіляра діаметром у 2,5 мм і товщиною стінки у

0,1 мм з паладійового стопу В-2 (Pd83,3Ag15In1,5Y0,2, де цифри після елементів показують їхню кількість у ваг.%). Дифузійний елемент заварений з одного кінця, іншим кінцем впаяний у мідну трубку (магістраль чистого водню). Водень, що продифундував через дифузійний елемент, збирається в збірнику, а потім надходить у балони. Тиск газу на вході у фільтер — 0,1–0,9 МПа, на виході — 0–0,5 МПа. Продуктивність фільтра становить 0,1 МПа/год. До корпусу (13) камери приварено патрубок для скидання залишкового газу (14). ГВУ дає змогу в широкому інтервалі параметрів проводити спостереження «*in situ*» та мірювання вигинів кантилеверу.

Основні характеристики гідрогенно-вакуумної установки:

- залишковий тиск газів у робочій камері $\cong 10\text{--}100$ Па;
- інтервал тисків H_2 у робочій камері — 0,01–2,5 МПа;
- інтервал робочих температур — 110–360°C;
- точність підтримання температури $\pm 1^\circ\text{C}$;
- точність мірювання стріли прогину зразка: катетометром (КМ-8) — $\pm 0,02$ мм або відеокамерою $\pm 0,03$ мм.

Закріплений зразок для зняття залишкових напружень піддавали низькотемпературному вакуумному відпалу безпосередньо в робочій камері: його повільно нагрівали до температури експерименту зі швидкістю у $3^\circ\text{C}/\text{хв.}$ і потім охолоджували з піччю. Зазвичай після трьох циклів такого відпалу зразок переставав реагувати (злегка згинатися) на подальші нагрівання й охолодження та таким чином виявлявся підготовленим до експерименту.

Далі зразок повільно ($3^\circ\text{C}/\text{хв.}$) нагрівався до температури експерименту та витримувався за цієї температури 20 хв. Після цього в робочу камеру подавали дифузійно очищений водень через патрубок 9 (рис. 1) і фіксували формозміну кантилеверу зі стопу $\alpha\text{-PdH}_n$ з певною концентрацією n . Таким чином одержували стоп $\alpha\text{-PdH}_n$. Цей стоп витримували в середовищі водню, а потім проводили дегазацію з певною швидкістю.

Від початку процесу дегазації камери ($t = 0$ с) проводилася реєстрація змін величини стріли вигину зразка через кварцове вікно (рис. 1, позиція 4) за допомогою катетометра та/або здійснювали відеозапис відеокамерою.

Проводили аналізу та реєстрували часову залежність стріли вигину зразка з покадровою точністю у 0,04 с. Точність мірювання величини стріли вигину під час відеозапису становила 0,03 мм. Використання відеозапису уможливило фіксувати часову поведінку стріли вигину. Це особливо важливо для перших секунд експерименту, коли згинання зразка розвивається особливо швидко.

Експерименти завжди здійснювалися за ізотермічних умов. Температура підтримувалася та мірялася за допомогою приладу «ТРЦ-02 плюс» з точністю $\pm 1^\circ\text{C}$. Інші особливості гідрогенно-вакуумної установки не вимагають пояснень.

3. РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Вплив зміни тиску водню в камері ГВУ було вивчено на паладійових кантилеверах за постійної температури у $+240^\circ\text{C}$ та різних швидкостей відкачування водню від $P_{\text{H}_2} = 0,03$ МПа до $0,43$ МПа з камери установки (табл. 1). Характерну часову залежність величини стріли вигину кантилеверу зі стопу $\alpha\text{-PdH}_{0,0105}$ у процесі дегазації за 240°C та тиску водню у $0,03$ МПа в камері наведено на рис. 2, крива 1. Безпосередньо в процесі зменшення тиску водню в камері до $1,33$ Па, який тривав $\Delta\tau_{\text{в}} = 1,66$ с, експериментально зафіксовано вигин кантилеверу.

Після того як на манометрі було одержано показник $1,33$ Па, дегазація камери і кантилеверу тривала, і стріла вигину зазнала додаткового збільшення та досягла свого максимального значення ($Y_{\text{max}} = 1,6$ мм) за час $\Delta\tau_{\text{max}} = 9,3$ с (точка А на рис. 2). Далі кантилевер розпрямлявся. Як бачимо, процес розпрямлення уповільнювався з часом (ділянка АВ на рис. 2). За час $\Delta\tau_{\text{ст}} = 120$ с кантилевер досяг деякого стаціонарного стану, рівного його вихідному стану ($Y_{\text{ст}} = 0$ мм, точка В на рис. 2). В подальшому під час додаткової витримки $t_{\text{дод}} = 120$ с (ділянка ВС) $Y_{\text{ст}}$ залишався постійним.

Цікаво, якщо підвищити тиск у камері в 10 разів до $0,3$ МПа та створити стоп $\alpha\text{-PdH}_{0,0464}$ з концентрацією Гідрогену в паладії в $4,6$ рази більшою ніж у попередньому експерименті, то в процесі зменшення тиску водню в камері до $1,33$ Па, який триває $\Delta\tau_{\text{в}} = 5,59$ с, експериментально фіксувався закономірний і достатньо великий вигин кантилеверу (на рис. 2, крива 2). Після того як на манометрі

ТАБЛИЦЯ 1. Умови та результати дегазації кантилеверу зі стопу $\alpha\text{-PdH}_n$ за температури у $+240^\circ\text{C}$.

TABLE 1. Conditions and results of hydrogen degassing from cantilever made of the $\alpha\text{-PdH}_n$ alloys at a temperature of $+240^\circ\text{C}$.

№	P_{H_2} , МПа	n , (H/Pd)	$\Delta\tau_{\text{в}}$, с	$\Delta\tau_{\text{max}}$, с	Y_{max} , мм	$Y_{\text{ст}}$, мм	$\Delta\tau_{\text{ст}}$, с	$t_{\text{дод}}$, с	$\frac{Y_{\text{ст}}}{Y_{\text{max}}} \cdot 100$, %
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
1	0,03	0,0105	1,66	9,3	-1,6	0	120	120	0
2	0,10	0,0198	9	18	-2,43	-0,01	300	1200	0,41
3	0,15	0,0260	6,8	10	-3,18	-0,03	1740	540	0,94
4	0,20	0,0326	8,19	14	-4,16	-0,04	687	600	0,96
5	0,30	0,0464	5,59	7,86	-6,9	-0,04	600	540	0,58
6	0,30	0,0464	49,8	15	-5,27	-0,19	498	1860	3,61
7	0,43	0,0644	37,8	17	-7,05	-0,19	2400	600	2,7

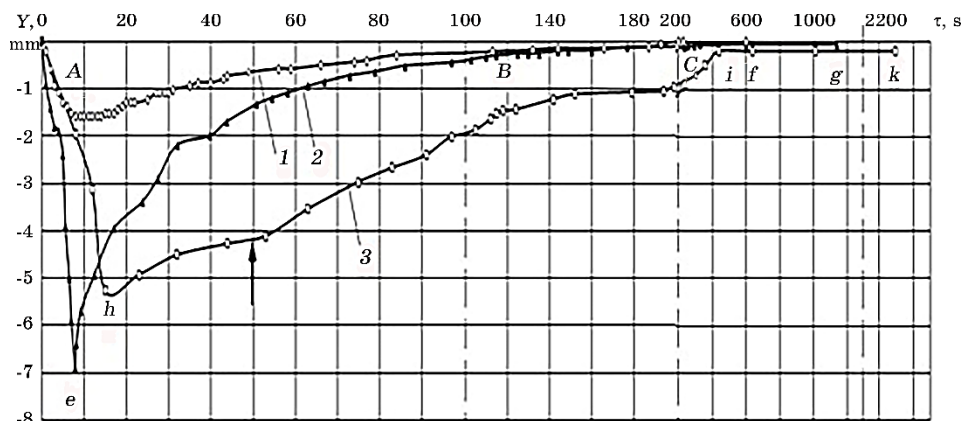


Рис. 2. Часові залежності зміни форми кантилеверу за температури у 240°C в процесі дегазації: за тиску водню у $0,03$ МПа для стопу $\alpha\text{-PdH}_{0,0105}$ (1); за тиску водню у $0,3$ МПа для стопу $\alpha\text{-PdH}_{0,0464}$: (2) — час дегазації у $5,59$ с; (3) — час дегазації у $49,77$ с.

Fig. 2. Time dependences of the change in the shape of the cantilever at a temperature of 240°C during the degassing process: at hydrogen pressure of 0.03 MPa for the alloy $\alpha\text{-PdH}_{0.0105}$ (1); at hydrogen pressure of 0.3 MPa for the alloy $\alpha\text{-PdH}_{0.0464}$: (2)—degassing time of 5.59 s; (3)—degassing time of 49.77 s.

було зафіксовано показання $1,33$ Па, дегазація камери та кантилеверу тривала, і стріла вигину зазнала додаткового збільшення та досягла свого максимального значення ($Y_{\text{max}} = -6,9$ мм) за час $\Delta\tau_{\text{max}} = 7,86$ с (точка *e*, крива 2 на рис. 2). Далі кантилевер став розпрямлятися та процес розпрямлення уповільнювався з часом (ділянка *e-f*, крива 2). За час $\Delta\tau_{\text{ст}} = 600$ с кантилевер досяг деякого стаціонарного стану, дуже близького до його вихідного стану ($Y_{\text{ст}} = -0,04$ мм, точка *f* на рис. 2). В подальшому впродовж додаткової витримки $t_{\text{дод}} = 540$ с (ділянка *f-g*) $Y_{\text{ст}}$ залишався постійним.

Цікаво, що якщо повторити цей експеримент і зменшити швидкість відкачування водню у 8 разів, то безпосередньо в процесі зменшення тиску водню в камері до $1,33$ Па, який тривав $\Delta\tau_{\text{в}} = 49,77$ с (на рис. 2, крива 3, зазначено стрілкою), експериментально фіксувався менший максимальний вигин ($-5,27$ мм) кантилеверу через 15 с (точка *h*, крива 3 на рис. 2) після початку процесу дегазації Гідрогену з камери з утворенням плато тривалістю у 3 с. Після того як на манометрі було зафіксовано показник $1,33$ Па, дегазація камери та кантилеверу тривала, і стріла вигину кантилеверу зменшувалася, а зразок поступово розпрямлявся. За час $\Delta\tau_{\text{ст}} = 500$ с кантилевер досяг певного стаціонарного стану ($Y_{\text{ст}} = -0,19$ мм; точка *i*, крива 3, рис. 2). В подальшому за додаткової витримки (ділянка *i-k*) $Y_{\text{ст}}$ залишався постійним протягом 1860 с.

Отже, подані на рис. 2 експерименти у відповідності з результатами інших експериментів (табл. 1) наочно демонструють основні експериментальні закономірності. Узагальнимо ці закономірності: реакція паладійового кантилеверу на гідрогенні впливи реалізується принципово по-різному протягом двох послідовних часових етапів. Процес формозміни паладійового кантилеверу під час дегазації є аналогічним до процесу насичення, вивченого нами раніше [16]. Його також можна розкласти на 2 етапи. На першому етапі дегазації кантилеверу зі ступу паладію (α -PdH_n) з певною концентрацією Гідрогену (n) за невеликий час (9–15 с) відбувається формування максимального вигину (див. табл. 1, стовпець 5; рис. 2, криві 1–3), причому Y_{\max} (крива 1, рис. 3), представлений по модулю, сильно зростає для ступу α -PdH_n із збільшенням концентрації (n) Гідрогену (крива 5, рис. 3) в стопі, яка відповідає більшій величині тиску водню в камері.

На другому, більш тривалому етапі процесу дегазації ($\Delta\tau_{\text{ст}} = 120$ –2460 с) кантилевер поводить себе принципово іншим чином: він поступово розпрямляється, і з часом цей процес дедалі більше сповільнюється. В результаті за час експерименту кантилевер або практично повністю повертається у вихідний стан, або досягає якогось по-

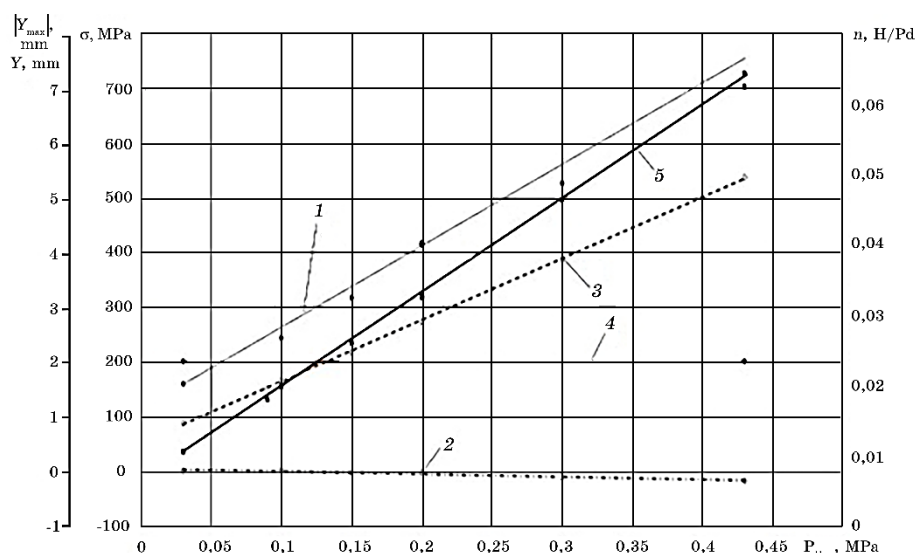


Рис. 3. Вплив тиску водню на максимальний вигин (1) і залишковий стаціонарний вигин (2) кантилеверу зі ступу α -PdH_n; на внутрішні напруження (3) при зміні концентрації (5) при 240°C; межа пружності (4).

Fig. 3. The effect of hydrogen pressure on the maximum bending (1) and residual stationary bending (2) of the α -PdH_n alloy cantilever; on internal stresses (3) when the concentration changes (5) at 240°C; elasticity limit (4).

рівняно невеликого залишкового стаціонарного стану (див. табл. 1, стовпець 6, рис. 3, крива 2), а вигин і розпрямлення кантилеверу відбуваються з високим ступенем оборотності.

Ступінь оборотності вигину виявляється тим вище (табл. 1, стовпець 9), чим більше максимальний вигин (Y_{\max}), який зазнає кантилевер на першому етапі дегазації стопу. Цю закономірність особливо наочно видно з рис. 3, криві 1 і 2. Справді, зі збільшенням Y_{\max} (рис. 3, крива 1), яке викликане підвищенням вмісту Гідрогену в кантилевері та, відповідно, напруженнями, які виникають у стопі α -PdH_n (рис. 3, крива 3), частка залишкового (рис. 3, крива 2) стаціонарного вигину $Y_{\text{ст}}/Y_{\max}$ закономірно зменшується.

Цікаво проаналізувати величину напружень, що виникають у кантилевері зі стопу α -PdH_n під час дегазації. Розрахуємо гідрогенові напруження для випадку, коли концентрація Гідрогену залежить від координати (x) поперек пластини $c = c(x)$, але є однорідною по пластині (z) і по поперечній координаті (y). Цей випадок зображено на рис. 4.

У роботі [17] показано, що концентрація $c(x)$ і пружна деформація $\varepsilon(x)$ пропорційні не одна одній, а їхнім градієнтам $dc(x)/dx$ і $d\varepsilon(x)/dx$ відповідно. Тому пропорційність між концентрацією та пружними деформаціями справедлива лише з точністю до адитивної константи:

$$\varepsilon(x) = -\alpha[c(x) - c_m], \quad (1)$$

$$c_m = \frac{1}{h} \int_0^h c(x) dx. \quad (2)$$

Гідрогеново-пружні напруження пропорційні пружним деформаціям:

$$\sigma(x) = -\alpha E[c(x) - c_m], \quad (3)$$

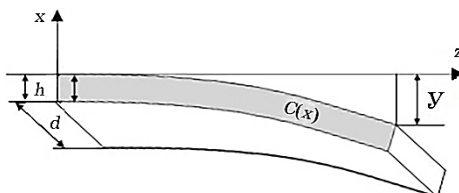


Рис. 4. Схема вигину паладійового кантилеверу: d — ширина пластини, Y — відхил кантилеверу, l — довжина пластини, $c(x)$ — концентрація, h — товщина пластини.

Fig. 4. Scheme of palladium cantilever bending: d —plate width; Y —deflection cantilever; l —the length of the plate; $c(x)$ —the concentration, h —the thickness of the plate.

де E — модуль Юнга паладію ($E = 1,23 \cdot 10^5$ МПа) [17]. З формули (3) випливає, що пружні напруження в паладії можна знайти так:

$$\sigma(x) = -\alpha E c_e, \quad (4)$$

де α — коефіцієнт, що дорівнює 0,068; $c_e = n$ — рівноважна концентрація для кожного стопу за заданої температури та тиску.

Підставимо значення $c_e = n = 10,5 \cdot 10^{-3}$ Н/Pd в формулу (4) за температури у $+240^\circ\text{C}$ та тиску водню в камері у 0,03 МПа й одержимо значення $\sigma(x) \cong 88$ МПа (крива 3 на рис. 3). Аналогічно проведемо розрахунок величини напружень для всіх експериментально одержаних стопів ($\alpha\text{-PdH}_{0,0105}$, $\alpha\text{-PdH}_{0,0198}$, $\alpha\text{-PdH}_{0,026}$, $\alpha\text{-PdH}_{0,0326}$, $\alpha\text{-PdH}_{0,0464}$, $\alpha\text{-PdH}_{0,0644}$) в камері (рис. 3, крива 3). Як бачимо, зі збільшенням вмісту Гідрогену в стопі $\alpha\text{-PdH}_n$ відбувається збільшення величини напруження (рис. 3, крива 3). Межа області пружних напружень дорівнює 200 МПа [19] (рис. 3, крива 4), і ця величина відповідає концентрації Гідрогену в стопі $\alpha\text{-PdH}_{0,026}$. Вище 200 МПа напруження, які виникають у паладії, перевищують межу пружності для стопу паладію з Гідрогеном [18]; проте деформація подовження завжди виражається формулою (1), а гідрогенові пружні деформації визначаються умовами на межах пластини. З рисунку 4 видно, якщо одну зі сторін (скажімо, верхню) заблоковано щодо Гідрогену, тобто покрито міддю, то подовження $E\epsilon$ (зверху) перевищує подовження $E\epsilon$ (знизу), яке індукує пружні напруження внаслідок необхідності дотримуватися умов спільності деформації [19]. Кантилевер вигинається, його вільний кінець опускається (піднімається). Пружні деформації (ϵ), як нами встановлено, пропорційні не $c(x,t)$, а різниці $[c(x,t) - c_m(t)]$ [17]. Іншими словами, гідрогенові напруження, які виникають у кантилевері в наших експериментах, знаходяться вище області пружності, тим самим підтверджуючи наявність для стопу паладію з Гідрогеном явища надпластичності.

Незвичайність одержаних експериментальних результатів очевидна. На основі наших спостережень ми можемо зазначити, що зі збільшенням максимального вигину можуть відбутися деформації в приповерхневих шарах паладійового кантилеверу, що перевищать межу пружності металу. Проте вигин кантилеверу у всіх експериментах майже повністю зворотній. Однак, коли тиск у камері вище 0,3 Мпа, частка незворотньої складової вигину зростає. Так, за тиску у 0,43 МПа напруження зростають до 538 МПа, а вигин пластини досягає $-7,05$ мм і є практично повністю оборотнім, а величина незворотньої складової становить $-0,19$ мм, тобто 2,7%. Можна припустити, що на таку поведінку паладійового кантилеверу впливають гідрогеново-пружні напруження внаслідок перебігу явища надпластичності. Це свідчить про те, що, коли розглядаємо

стоп метал–Гідроген, який містить дві атомові підсистеми (металево підсистему та гідрогенову підсистему втілення), дифузійні рухливості яких сильно різняться (див. деталі в [1]), то ми порівнюємо напруження для межі пружності для стопу паладій–Гідроген, які характерні для металевої підсистеми. А якщо враховувати, що напруження, які виникають у кантилевері, під час проведення експериментів перевищують межу пропорційності. З механічної точки зору важливо відзначити, що у стопах метал–Гідроген збільшується рухливість дислокацій, а сили міжатомової взаємодії атомів Паладію послаблюються в системі Pd–H [21]. Це відбувається через розширення кристалічної ґратниці, зміни електронної будови та фононного спектру [1, 21].

У результаті експериментів з відкачування водню з камери та дегазації кантилеверу спостерігається перехід вихідного металу, а саме, стопу α -PdH_n, у новий матеріал — чистий паладій. Цей процес є протяжним у просторовому масштабі та тривалим у часі. Процес реалізується за допомогою розвитку та роботи нового матеріального об'єкта — тимчасового градієнтного стопу α -PdH_n, де n є змінною величиною вздовж глибини h дегазації Гідрогену. Модуль градієнту концентрації Гідрогену dc/dh стає найважливішою характеристикою стопу α -PdH_n, який формується та постійно змінюється в процесі дегазації. Очевидно, що цей градієнт контролюється дифузійним постачанням Гідрогену з об'єму металу до його поверхні та залежить від просторових і часових параметрів процесу гідрогенової дегазації металу (температура, тиск газоподібного водню тощо). Саме градієнт концентрації визначає характеристики та властивості тимчасового градієнтного матеріалу метал–Гідроген, такі як градієнти дилатації кристалічних ґратниць, градієнти сил міжатомової взаємодії, механічні властивості, градієнти гідрогенових концентраційних напружень тощо.

Таким чином, явище вигину кантилеверу зі стопу α -PdH_n за дегазації Гідрогену є проявом явища надпластичності і його не можна вважати виключно механічним процесом, зумовленим лише внутрішніми гідрогеновими напруженнями, які перевищують пружні характеристики стопу α -PdH_n і чистого паладію. Формозміна кантилеверу зі стопу α -PdH_n в даному експерименті залежить від швидкості процесу дегазації та дифузії Гідрогену з металу.

Слід відзначити, що власне згинання кантилеверу під час дегазації стопу α -PdH_n є макроскопічним релаксаційним процесом з високим ступенем оборотності, на який впливають:

- можливість перебігу мікропластичної деформації в процесі дегазації стопу та вигину кантилеверу;
- наявність у кантилевері невеликих залишкових градієнтів концентрації Гідрогену після завершення експериментів; цей експериментальний факт однозначно свідчить про те, що в прийнятих умо-

вах експерименту стоп α -PdH_n, що працює на вигин, є когерентним.

Такий підхід до розуміння специфіки гідрогенового впливу на матеріяли, що викликає розвиток гідрогеново-пружних [1, 21–22], структурних [22] та інших ефектів [1], раніше не був описаний в літературі і, на нашу думку, заслуговує на систематичну увагу дослідників.

4. ВИСНОВКИ

1. Вперше на основі аналізу закономірностей вигину за температури у +240°C під час односторонньої дегазації кантилеверу зі стопів α -PdH_{0,0105}, α -PdH_{0,0198}, α -PdH_{0,026}, α -PdH_{0,0326}, α -PdH_{0,0464}, α -PdH_{0,0644} встановлено, що із зміною тиску на $\Delta P_{H_2} = 0,03, 0,1, 0,15, 0,2, 0,3, 0,43$ МПа: величина максимальних вигинів для кантилеверу збільшується від –1,6 до –7,05 мм, а вигини є майже повністю оборотними; ступінь оборотности вигину пластини зі стопів α -PdH_{0,0105}, α -PdH_{0,0198}, α -PdH_{0,026}, α -PdH_{0,0326}, α -PdH_{0,0464}, α -PdH_{0,0644} під час дегазації збільшується зі зростанням тиску Гідрогену, і за значення $P_{H_2} = 0,3$ МПа і вигину пластини у $\cong 7$ мм вигин виявляється практично повністю оборотним (0,04 мм).

2. Встановлено, що за температури у 240°C під час дегазації кантилеверу зі стопів α -PdH_n вигин розвивається на двох різних часових етапах: перший етап, який триває дуже короткий час (9–15 секунд), характеризується швидким досягненням максимального вигину кантилеверу. Другий етап триває значно довше (понад 100 секунд) і відзначається утворенням плато та розпрямленням кантилеверу. Під час другого етапу кантилевер повертається у вихідний стан або досягає стаціонарного стану з мінімальним відхилом від початкового стану.

3. Внутрішні гідрогенові концентраційні напруження, які виникають під час дегазації кантилеверу зі стопів α -PdH_{0,0105}, α -PdH_{0,0198}, α -PdH_{0,026}, α -PdH_{0,0326}, α -PdH_{0,0464}, α -PdH_{0,0644}, перевищують пружні характеристики градієнтного стопу α -PdH_n (200 МПа) і знаходяться в інтервалі від 88 до 539 МПа та підтверджують перебіг явища надпластичности. Формозміна кантилеверу зі стопів α -PdH_n пов'язана із закономірностями процесу дегазації та дифузії Гідрогену з металу в умовах проведення експерименту.

Авторка вважає своїм приємним обов'язком висловити глибоку вдячність доц. М. В. Гольцовій за здійснення відеозапису та творчу співдружність.

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА – REFERENCES

1. *Progress in Hydrogen Treatment of Materials* (Eds. V. A. Goltsov) (Donetsk:

- Kassiopeya Ltd.: 2001).
2. L. L. Jewell and B. H. Davis, *Applied Catalysis A: General*, **310**: 1 (2006).
 3. M. Takenouchi, S. Kudoh, K. Miyajima, and F. Mafuné, *J. Phys. Chem. A*, **119**: 26 (2015).
 4. A. Pisarev, *J. of Membrane Science*, **335**, Iss. 1–2: 51 (2009).
 5. S. Yun and S. T. Oyama, *J. of Membrane Science*, **375**, Iss. 1–2: 28 (2011).
 6. M.S. Islam, M.M. Rahman, and S. Ilias, *Int. J. of Hydrogen Energy*, **37**, Iss. 4: 3477 (2012).
 7. V. N. Alimov, A. O. Busnyuk, M. E. Notkin, E. Yu. Peredistov, and A. I. Livshits, *J. of Membrane Science*, **481**: 54 (2015).
 8. K. Zhang and J. Douglas, *Separation and Purification Technology*, **186**: 39 (2017).
 9. N. Vicinanza, I. Svenum, L. N. Ness, Th. A. Peters, R. Bredesen, A. Borg, and H. J. Venvik, *J. of Membrane Science*, **476**: 602 (2015).
 10. Q. Kong, W. Feng, X. Zhong, Y. Liu, and L. Lian, *J. of Alloys and Compounds*, **664**: 188 (2016).
 11. M. Khanuja, B. R. Mehta, P. Agar, P. K. Kulriya, and D. K. Avasthi, *J. Appl. Phys.*, **106**: 093515 (2009).
 12. L. V. Spivak, *Al'ternativnaya Ehnergetika i Ehkologiya*, **4**, Iss. 82: 99 (2008) (in Russian).
 13. H. Wagner and H. Heinz, *Adv. Phys.*, **23**, No. 4: 587 (1974).
 14. A. Stern, A. Resnik, D. Shaltiel, and S. R. Kreitzman, *Electronic Structure and Properties of Hydrogen in Metals. NATO Conference Series* (Eds. P. Jena and C. B. Satterthwaite) (Boston, MA: Springer: 1983), vol. **6**, p. 55.
 15. V. A. Gol'tsov, Ye. N. Lyubimenko, and Zh. L. Glukhova, *Physicochemical Mechanics of Materials*, **45**: 670 (2009).
 16. O. M. Lyubymenko and O. A. Shtepa, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **43**, No. 12: 1639 (2021) (in Ukrainian).
 17. E. P. Feldman and E. N. Lyubimenko, *Acta Mech.*, **234**, Iss. 4: 1619 (2023).
 18. G. I. Zhirov, V. A. Gol'tsov, and G. E. Shatalova, *Phys. Metals Metallogr.*, **101**: 93 (2006).
 19. I. Matsumoto, K. Sakaki, Y. Nakamura, and E. Akiba, *Appl. Surf. Sci.*, **258**, Iss. 4: 1456 (2011).
 20. A. Kawasaki, S. Itoh, Kunihiro Shima, and T. Yamazaki, *Materials Science and Engineering: A*, **551**: 231 (2012).
 21. G. Alefeld and S. Völkl, *Hydrogen in Metals* (Berlin: Springer Verlag: 1978).
 22. F. A. Lewis, *Platinum Metals Rev.*, **26**, 4: 20 (1982).