

PACS numbers: 06.60.Sx, 07.30.Bx, 61.72.Hh, 61.72.sm, 62.20.F-, 66.30.jp, 81.40.Lm

Дослідження в процесі дегазації впливу температури на зміну форми консолі зі стопу паладій–Гідроген в α -області системи Pd–H

О. М. Любименко

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

В роботі описано та проаналізовано відеозаписи експерименту щодо зміни форми консолі зі стопу α -PdH_n в інтервалі температур від 110°C до 350°C під час дегазації камери водневої установки та консолі, коли тиск водню складав 0,03 МПа, 0,09 МПа, 0,15 МПа. Консоль з одного боку було покрито мідною плівкою товщиною у 0,75 мкм, яка не пропускає водень та не впливає на величину формозмінення. Насичення паладійової консолі до стопу α -PdH_n проводили у камері за постійної температури експерименту. Далі одержаний стоп витримували в ізотермічних умовах, після чого проводили односторонню дегазацію консолі. Вперше експериментально зафіксовано, що за дегазації та зміни тиску на $\Delta P_{H_2} = 0,03, 0,09, 0,15$ МПа величина максимальних вигинів для консолі збільшується та сягає максимального значення в області температур у 220–280°C. Встановлено, що за дегазації водню з камери для консолі зі стопів α -PdH_n вигин розвивається у два різних часових етапи. Перший етап триває дуже короткий час (9–30 секунд), характеризується швидким досягненням максимального

Corresponding author: Olena Mykolayivna Lyubymenko
E-mail: aaaauthor@gmail.ua

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

Citation: O. M. Lyubymenko, Study of the Effect of Temperature on the Change in Shape of a Cantilever Made of Palladium–Hydrogen Alloy in the α -Phase of the Pd–H System during Degassing, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **47**, No. 17: 1171–1184 (2025). DOI: [10.15407/mfint.47.11.1171](https://doi.org/10.15407/mfint.47.11.1171)

© Publisher PH “Akadempriodyka” of the NAS of Ukraine, 2025. This is an open access article under the CC BY-ND license (<https://creativecommons.org/licenses/by-nd/4.0>)

вигину консолі. Другий етап триває значно довше (понад 100 секунд) і відзначається утворенням плато тривалістю від 3 до 30 с і зворотнім розпрямленням консолі. Під час другого етапу консоль повертається у вихідний стан або досягає стаціонарного стану з мінімальним відхилом від початкового положення. Також зафіксовано, що ступінь оборотности вигину консолі під час дегазації збільшується зі зростанням концентрації Гідроґену в стопі $\alpha\text{-PdH}_n$. Визначено, що внутрішні водневі концентраційні напруження, які виникають за дегазації Гідроґену зі стопів $\alpha\text{-PdH}_n$, у деяких випадках перевищують пружні характеристики стопу $\alpha\text{-PdH}_n$ (200 МПа) і знаходяться в інтервалі від 62 до 370 МПа. Процес формування максимального вигину консолі в процесі дегазації для стопів $\alpha\text{-PdH}_n$ зумовлено дифузійним транспортом Гідроґену, перерозподілом внутрішніх напружень у консолі за її вигину (розпрямлення) та відповідною перебудовою концентраційного поля Гідроґену, що змінює внутрішні умови дифузійного транспорту Гідроґену в шари стопу $\alpha\text{-PdH}_n$.

Ключові слова: паладій, стоп $\alpha\text{-PdH}_n$, дегація, концентрація, гідроґенові напруження.

The paper describes and analyses the video recordings of the experiment for changing the shape of the $\alpha\text{-PdH}_n$ alloy cantilever in the temperature range from 110°C to 350°C during degassing of the hydrogen installation chamber and the cantilever, when the hydrogen pressure is of 0.03 MPa, 0.09 MPa, 0.15 MPa. The cantilever is covered on one side with a copper film with a thickness of 0.75 μm , which does not allow hydrogen to pass through and does not affect the size of the shape change. Saturation of the palladium cantilever to the $\alpha\text{-PdH}_n$ alloy is carried out in a chamber at a constant temperature of the experiment. Next, the obtained alloy is kept in isothermal conditions, after which one-sided degassing of the cantilever is carried out. For the first time, it is experimentally recorded that, during degassing and changing the pressure by $\Delta P_{\text{H}_2} = 0.03, 0.9, 0.15$ MPa, the value of the maximum bends for the cantilever increases and reaches its maximum value in the temperature range of 220–280°C. As established, during degassing of hydrogen from a chamber for a cantilever made of $\alpha\text{-PdH}_n$ alloys, the bending develops at two different time stages. The first stage lasts for a very short time (9–30 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 characterized by the formation of a plateau lasting from 3 to 30 seconds and the 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 concentration within the $\alpha\text{-PdH}_n$ alloy. As determined, the internal hydrogen concentration stresses, which occur during hydrogen degassing from $\alpha\text{-PdH}_n$ alloys, in some cases exceed the elastic characteristics of the $\alpha\text{-PdH}_n$ alloy (200 MPa) and are in the range from 62 to 370 MPa. The process of forming the maximum bending of the cantilever during the degassing process for $\alpha\text{-PdH}_n$ alloys is due to the diffusion transport of hydrogen, the redistribution of internal stresses in the cantilever during its bending (straightening), and the corresponding restructuring of the hydrogen concentration field, which

changes the internal conditions for the diffusion transport of hydrogen into the layers of the α -PdH_n alloy.

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

(Отримано 24 липня 2024 р.; остаточн. варіант — 14 жовтня 2024 р.)

1. ВСТУП

Система паладій-Гідроґен (Pd-H) є основним моделем для вивчення процесів взаємодії металів з воднем завдяки високій здатності паладію до вбирання та десорбції Гідроґену [1–3]. Одним з ключових аспектів вивчення цієї системи є дослідження процесів дегазації, тобто видалення Гідроґену з металу, що має істотне значення для розуміння механізмів, які лежать в основі Гідроґенової дифузії та взаємодії в металі [4–5]. Особливий інтерес становить α -область системи Pd-H, де відбуваються оборотні структурні зміни, що впливають на фізичні та механічні властивості матеріялу [6–7].

На кінетику й ефективність видалення Гідроґену з металу в процесі дегазації стопу паладій-Гідроґен в α -області впливає температура. Відомо, що температурні зміни можуть істотно змінювати рівноважну концентрацію Гідроґену, дифузійні характеристики стопу [8, 9]. Підвищення температури, як правило, приводить до підвищення дифузійної рухливості атомів Гідроґену, що сприяє більш швидкій та ефективній дегазації. Проте, одночасно з цим, підвищення температури може викликати додаткові напруження та деформації в металі, що ускладнює процеси дегазації [10–14].

Мета даної роботи полягає в дослідженні впливу температури на процес дегазації стопу паладій-Гідроґен в α -області. Аналізуються кінетичні характеристики процесу зміни форми консолі зі стопу α -PdH_n, який відбувається під час дегазації в інтервалі температур від 110°C до 350°C та за тиску водню в камері у 0,03 МПа, 0,09 МПа, 0,15 МПа.

2. МЕТОДИКА ДОСЛІДЖЕННЯ Й ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ РЕЗУЛЬТАТИ

Для проведення експериментів використовували модернізовану воднево-вакуумну установку (ВВУ) [15]. Зразки у формі паладійових консолей (68×5,5×0,27 мм) чистотою у 99,9%, які з одного боку електrolітично покривали мідною плівкою товщиною у 0,75 мкм, яка не пропускає водень і не впливає на величину формозмінення. Далі ці зразки нагрівали в камері воднево-вакуумної установки до температури експерименту, витримували упродовж 30 хвилин для

зменшення термічних напружень. Далі проводили насичення консолей з чистого паладію до ступу $\alpha\text{-PdH}_n$, де n — певна концентрація Гідрогену в стопі за постійного тиску в камері воднево-вакуумної установки. Далі одержаний стоп витримували в ізотермічних умовах для зняття концентраційних напружень, після чого проводили односторонню дегазацію консолі.

Було виконано серію експериментів в інтервалі температур від 110°C до 350°C із дегазацією паладійової консолі зі ступу $\alpha\text{-PdH}_n$, де n змінюється для кожного ступу в залежності від температури за постійного тиску водню в камері $P_{\text{H}_2} = 0,03 \text{ МПа}$. Встановлено часові залежності формозмінення паладійової консолі (рис. 1).

З рисунка 1 видно, що процес дегазації консолі зі ступу $\alpha\text{-PdH}_n$ здійснюється у два часових етапи, як і насичення консолі [16]. Для всіх температур (рис. 1, *a*, *б*, *в*) на першому етапі консоль швидко вигинається відразу від початку дегазації Гідрогену з камери воднево-вакуумної установки.

Водночас, коли на манометрі показано зменшення тиску до $1,33 \text{ Па}$ (за $2,38 \text{ с}$ — 170°C , $1,66 \text{ с}$ — 240°C , $1,80 \text{ с}$ — 320°C , відповідно, рис. 1, *a*, *б*, *в*), вигин консолі у всіх випадках досягає експериментально помітної величини та продовжує збільшуватися до досягнення максимального значення, а потім спостерігається плато упродовж від 3 с (для 320°C) до 30 секунд (рис. 1, *a*, ділянка *d–f* для температури у 170°C та рис. 1, *б*, ділянка *k–l* для 240°C) і далі починається другий, більш тривалий етап розпрямлення пластини.

Розглянемо більш детально один з експериментів за $T = 170^\circ\text{C}$; так, після того, як за показаннями на манометрі відбулося зменшення тиску за $2,38 \text{ с}$ до $1,33 \text{ Па}$, вигин пластини продовжує зростати та сягає свого максимального значення $Y_{\text{max}} = -0,98 \text{ мм}$ за 32 с від моменту початку дегазації камери (позначено буквою *d* на рис. 1, *a*). Далі спостерігаємо утворення плато (ділянка *d–f* на

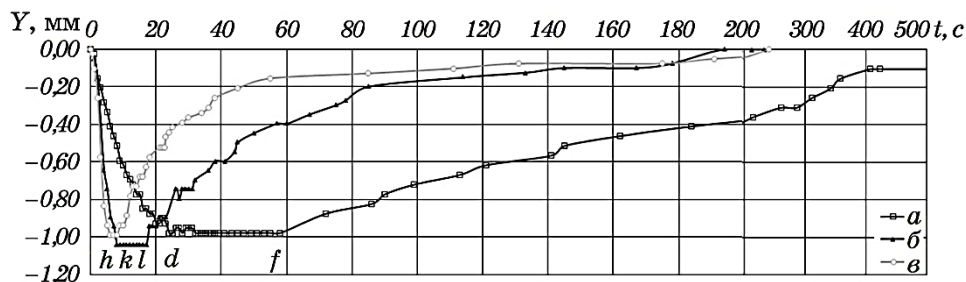


Рис. 1. Часові залежності формозміни паладійової консолі за $P_{\text{H}_2} = 0.03 \text{ МПа}$ і температур у 170°C (*a*), 240°C (*б*) і 320°C (*в*).

Fig. 1. Time dependences of the change in shape of the palladium cantilever at $P_{\text{H}_2} = 0.03 \text{ MPa}$ and temperatures of 170°C (*a*), 240°C (*б*), and 320°C (*в*).

рис. 1, а), а консоль у незмінних умовах упродовж 26 с знаходиться у вигнутому максимальному положенні. Далі консоль починає розпрямлятися, а стріла вигину зменшується. За температури у 170°C цей другий етап є довшим за перший етап у 34 рази (див. рис. 1, а). Через 2040 с від початку експерименту консоль досягає стаціонарного стану $Y_{\text{ст}} = -0,08$ мм, який за подальшої тривалої витримки у 1000 с не змінюється (рис. 1, а).

За 240°C і 320°C (рис. 1, б, в) закономірності часової залежності формозміни пластини якісно подібні до описаних вище для 170°C (рис. 1, а), однак кількісні характеристики формозміни виявляються сильно залежними від температури.

Максимальний вигин пластини за 240°C дорівнює $-1,09$ мм, а за 320°C максимальний вигин $Y_{\text{max}} = -0,99$ мм. Але слід відзначити, що і тривалість плато зменшується; так, за 240°C — 9 с (рис. 1, б, ділянка $k-l$ для 240°C), а за 320°C — 3 с (рис. 1, в, точка h).

Час досягнення максимального вигину зі зростанням температури зменшується за 240°C і становить 8 с, а за 350°C — 6 с.

Результати експериментів для дегазації стопів $\alpha\text{-PdH}_n$, коли тиск водню в камері воднево-вакуумної установки — $0,03$ МПа, узагальнено в табл. 1, куди включено вищеописані експерименти за 170 , 240 і 320°C . Ще треба відзначити, що зі зростанням температури другий етап формозмінення змінюється; так, за 240°C він більше першого у 87 разів, а за 350°C другий довше в 22 рази, і зразок повертається в початковий стан, а залишковий вигин дорівнює 0 мм.

У всьому інтервалі температур від 110°C до 350°C залишковий вигин консолі виявляє цікаву тенденцію і зі зростанням температури зменшується. Так, за 150°C він становить $Y_{\text{ст}} = -0,09$ мм, за 170°C — $0,08$ мм, за 280°C — $0,02$ мм, а за 350°C — 0 мм. Проте за всіх інших температур в інтервалі від 110°C до 350°C залишковий вигин консолі складає 0 мм і виявляється повністю оборотнім.

Отже, описані вище експерименти виявили цікаві тенденції впливу температури на формозмінення консолі зі стопу $\alpha\text{-PdH}_n$ під час дегазації камери ВВУ.

Другу серію експериментів (табл. 2) під час дегазації камери ВВУ з тиском у $0,09$ МПа і консолі зі стопу $\alpha\text{-PdH}_n$ було виконано в інтервалі температур від 170°C до 350°C .

Експерименти за деяких температур (280°C) повторювали кілька разів для визначення похибки експерименту, яка знаходиться в припустимих межах, але водночас виявили і вплив часу дегазації на вигин консолі. Необхідно відзначити, що зі збільшенням часу відкачування водню з камери установки величина вигину зменшується.

Третю серію експериментів (табл. 3) з дослідження дегазації консолі зі стопу $\alpha\text{-PdH}_n$ було проведено за тиску водню в камері ВВУ у $0,15$ МПа.

ТАБЛИЦЯ 1. Умови та результати дегазації консолі зі ступу α -PdH_n за тиску в камері у 0,03 МПа.

TABLE 1. Conditions and results of degassing of the α -PdH_n-alloy cantilever at a chamber pressure of 0.03 МПа.

№	T, °C	n, [H/Pd]	$\Delta\tau_d$, s	$\Delta\tau_{\max}$, s	$Y_{\max}$, mm	$Y_{\text{ст}}$, mm	$\Delta\tau_{\text{ст}}$, s	$t_{\text{дод}}$, s	$D \cdot 10^{-6}$, $\text{см}^2/\text{с}$	σ , МПа
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1	110	0,0184	2,61	121	-0,63	0	2100	200	2,71	153,9
2	130	0,0172	0,94	18	-0,84	0	1800	300	3,95	143,9
3	150	0,0160	3,19	48	-1,02	-0,09	840	900	5,55	133,8
4	170	0,0146	1,8	34	-1,03	-0,08	2580	900	7,56	122,1
5	200	0,0129	2,11	16	-1,02	0	300	200	11,4	107,6
6	220	0,0117	2,74	14	-1,04	0	150	200	14,7	97,9
7	240	0,0105	1,66	8	-1,09	0	679	200	18,5	87,8
8	260	0,0097	2,11	8	-1,05	0	240	200	22,8	81,4
9	280	0,0090	2,7	10	-0,99	-0,02	360	600	27,8	75,3
10	300	0,0081	2,83	6	-0,94	0	684	200	33,3	68,1
11	320	0,0074	2,38	7	-0,93	0	240	300	39,5	61,6
12	350	0,0062	11,7	13	-0,75	0	285	300	50,0	52,1

ТАБЛИЦЯ 2. Умови та результати дегазації консолі зі ступу α -PdH_n за тиску в камері у 0,09 МПа.

TABLE 2. Conditions and results of degassing of the α -PdH_n-alloy cantilever at a chamber pressure of 0.09 МПа.

№	T, °C	n, [H/Pd]	$\Delta\tau_d$, s	$\Delta\tau_{\max}$, s	$Y_{\max}$, mm	$Y_{\text{ст}}$, mm	$\Delta\tau_{\text{ст}}$, s	$t_{\text{дод}}$, s	σ , МПа
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
1	170	0,02998	9,9	29	-1,51	-0,04	2340	300	250,8
2	200	0,0243	7,6	24	-1,61	-0,04	1776	780	203,2
3	240	0,019	7,8	11	-1,55	-0,02	2100	240	158,9
4	280	0,0162	3	10	-1,46	0	1680	180	135,5
5	280	0,0162	8	10	-1,61	-0,05	1740	360	135,5
6	280	0,0162	8,4	12	-1,52	-0,02	1860	300	135,5
7	320	0,0131	3	5	-1,24	-0,03	2520	300	109,6
8	350	0,0111	6,8	13	-1,02	0	1140	180	92,8

ТАБЛИЦЯ 3. Умови та результати дегазациї консолі зі стопу α -PdH_n за тиску в камері у 0,15 МПа.**TABLE 3.** Conditions and results of degassing of the α -PdH_n-alloy cantilever at a chamber pressure of 0.15 МПа.

№	$T, ^\circ\text{C}$	$n, [\text{H/Pd}]$	$\Delta\tau_{\text{д}}, \text{s}$	$\Delta\tau_{\text{max}}, \text{s}$	$Y_{\text{max}}, \text{mm}$	$Y_{\text{ст}}, \text{mm}$	$\Delta\tau_{\text{ст}}, \text{s}$	$t_{\text{дод}}, \text{s}$	σ, MPa
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
1	200	0,0353	1,5	15	-2,17	-0,03	1800	660	295,2
2	240	0,026	6,9	10	-2,18	-0,03	1740	540	217,5
3	280	0,022	5	15	-2,22	0	1500	300	184,0
4	280	0,022	13,9	14	-2,1	-0,05	918	960	184,0
5	320	0,01743	4,6	11	-1,82	-0,03	1440	600	145,8
6	350	0,015	3	10	-1,61	0	600	600	125,5

Як показує аналіза експериментальних результатів, узагальнених у табл. 1–3, вищеописаний вплив температури на формозмінення консолі підтверджується для $P_{\text{H}_2} = 0,03, 0,09, 0,15$ МПа.

Відзначимо далі найбільш значущі закономірності впливу температури, який виник у процесі дегазациї паладійової консолі зі стопу α -PdH_n і супроводжувався формозміненням консолі.

Як видно з табл. 1–3 (колонки 3 і 4), на першому етапі процесу дегазациї Гідрогену зі зростанням температури час досягнення максимального вигину t_{max} сильно зменшується, а величина Y_{max} змінюється за екстремальним законом (рис. 2).

З рисунка 2 бачимо, що найбільший вигин консолі зі стопу α -PdH_n за різного вмісту Гідрогену знаходиться в інтервалі для $P_{\text{H}_2} = 0,03$ МПа за $\cong 200^\circ\text{C}$ і складає $Y_{\text{max}} = -1,1$ мм, за $P_{\text{H}_2} = 0,09$ МПа $Y_{\text{max}} = -1,61$ мм для 280°C , а для тиску $P_{\text{H}_2} = 0,15$ МПа $Y_{\text{max}} = -2,22$ мм за температури у 280°C .

Часова залежність розпрямлення вигнутої консолі на другому етапі насичення Гідрогеном із зростанням температури також знає істотних змін.

За низьких температур залишковий стаціонарний вигин ($Y_{\text{ст}}$, колонка 6 в табл. 1–3) консолі становить не більше 9% від величини максимального вигину (Y_{max}). Цікаво, що він зберігається незмінним упродовж дуже тривалого часу ($t_{\text{дод}}$, колонка 8 в табл. 1–3), що видно з рис. 1 і підтвердилося в експериментах, узагальнених в табл. 1–3.

В цілому, за підвищених температур (320 – 350°C) час повної формозміни (вигин і розпрямлення) консолі виявляється достатньо малим ($t_{\text{ст}}$, колонка 7 в табл. 1–3). Так, для $P_{\text{H}_2} = 0,03$ МПа і $T = 220^\circ\text{C}$

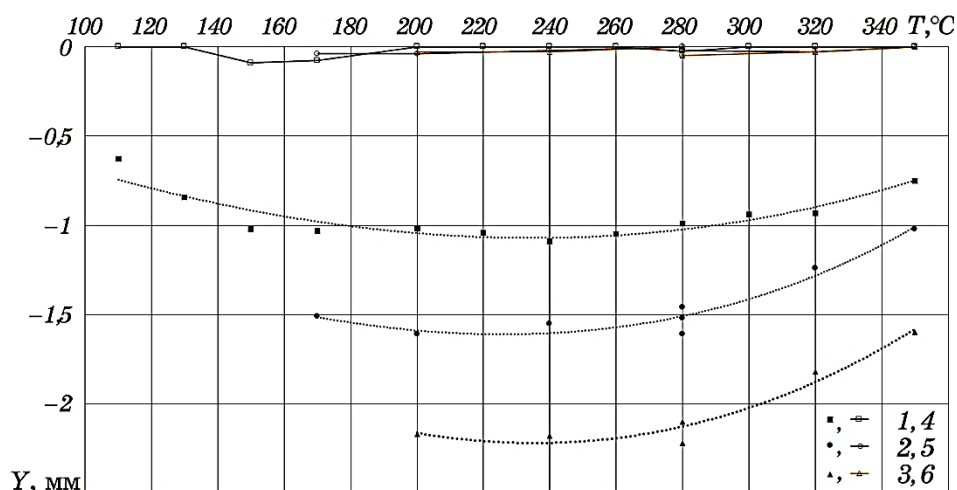


Рис. 2. Вплив температури на величину максимального (1, 2, 3) й остаточного вигину (4, 5, 6) консолі зі ступу α -PdH_n для $P_{H_2} = 0,03$ МПа (1, 4), 0,09 МПа (2, 5), 0,15 МПа (3, 6).

Fig. 2. The effect of temperature on the value of the maximum (1, 2, 3) and final bending (4, 5, 6) of an α -PdH_n-alloy cantilever at $P_{H_2} = 0.03$ MPa (1, 4), 0.09 MPa (2, 5), 0.15 MPa (3, 6).

пластина вигинається і розпрямляється всього за 150 с (табл. 1).

Дуже важливий експериментальний факт (табл. 1–3) полягає в тому, що з підвищенням температури оборотність явища вигину пластини зростає і за 300–350 °C явище стає майже повністю оборотнім у межах точности використовуваної методики.

Обговоримо далі описані вище експериментальні дані, спираючись на сучасні знання про систему паладій–Гідроген.

3. ОБГОВОРЕННЯ

Відомо, що з утворенням ступу α -PdH_n втілені атоми Гідрогену спричиняють розширення кристалічної ґратниці металу, що зумовлює автолокалізацію Гідрогену поблизу поверхні металу, і тому Гідроген поступово проникає вглиб металу, залишаючись переважно в приповерхневому шарі. За дегазації консолі зі ступу α -PdH_n, який не піддавався фазовим перетворення, та який був витриманий в середовищі водню для рівномірного розподілення Гідрогену по кристалічній ґратниці металу, спостерігаємо, що спершу з металу «евакууються» атоми Гідрогену з поверхневого шару, а потім атоми з наступних шарів переходять на вільні місця в кристалічній ґратниці в поверхневий шар, звідки десорбувався Гідроген.

Тому градієнти концентрації Гідроґену та відповідні градієнти дилатації кристалічної ґратниці, що виникають під час дегазації стопу, створюють зворотню дифузію Гідроґену, спрямовану проти дифузійного потоку, зумовленого градієнтом концентрації (Фікова дифузія), і сприяють перенесенню Гідроґену проти градієнта його концентрації.

Під час проведення експериментів спостерігаємо на першому етапі дегазації утворення плато різною тривалістю в залежності від температури експерименту, що характеризує встановлення динамічної рівноваги між дифузійними Фіковими потоками та зворотньою дифузією і, відповідно, експериментально спостереженої термо-баро-пружної-дифузійної (ТБПД) рівноваги. В результаті ТБПД-рівноваги припиняється спрямоване перенесення Гідроґену між областями металу з різною концентрацією Гідроґену.

На основі наведених знань про систему метал-Гідроґен у дослідженні було розроблено нові наукові концепції щодо явища формозмінення металу за його неоднорідної дегазації.

За дегазації Гідроґену зі стопу $\alpha\text{-PdH}_n$ у металі формується тимчасовий автолокалізований градієнтний матеріал «метал-Гідроґен», що приводить до виникнення Гідроґенових концентраційних напружень.

Зазначимо, що в процесі формозмінення завжди відбуваються взаємозалежні та взаємозумовлені зміни напруженого стану консолі, з одного боку, та концентраційного розподілу розчиненого Гідроґену, з іншого. Ці пов'язані процеси, без сумніву, сильно впливають на кінетику та величину вигину консолі. На нашу думку, саме в цьому полягає суть фізичної складової механізму досліджуваного формозмінення консолі.

Експериментальні результати цієї роботи надають додаткові можливості для феноменологічної аналізи особливостей формозмінення консолі під час дегазації. Зокрема, представляє інтерес встановлена й описана вище експериментальна закономірність залежності максимального вигину консолі від температури за постійному тиску водню в камері під час дегазації. Як показано в роботі [16], два чинники головним чином визначають величину максимального вигину пластини.

Перший чинник — це рівноважна розчинність Гідроґену в паладії, яка визначає максимальний вигин консолі та його залежність від температури для стопу $\alpha\text{-PdH}_n$.

Другим важливим фізичним чинником вигину консолі є коефіцієнт дифузії Гідроґену в паладії. Саме коефіцієнт дифузії Гідроґену визначає формування тимчасового автолокалізованого шару градієнтного стопу $\alpha\text{-PdH}_n$ і, таким чином, визначає товщини шарів 1 (паладій з Гідроґеном) і 2 (чистий паладій), сформованих до моменту досягнення максимального вигину консолі.

Отже, є всі підстави вважати, що ці два чинники, — рівноважна розчинність Гідроґену в паладії та його коефіцієнт дифузії, — головним чином визначають величину максимального вигину консолі.

У зв'язку з цим є актуальним порівняння температурних залежностей максимального вигину пластини з температурними залежностями коефіцієнта дифузії та рівноважної концентрації Гідроґену в паладії за наших умов експериментальних тисків.

На рисунку 2 узагальнено описані вище експериментальні дані (див. табл. 1 і 2) щодо температурної залежності максимальних вигинів ($Y_{\max}$) паладійової консолі для $P_{\text{H}_2} = 0,03$ МПа (крива 1), $P_{\text{H}_2} = 0,09$ МПа (крива 2), $P_{\text{H}_2} = 0,15$ МПа (крива 3). Видно, що в трьох випадках спостерігається екстремальна залежність $Y_{\max} = f(T)$. Водночас екстремум кривої 2 (для $P_{\text{H}_2} = 0,09$ МПа) дещо зміщений у бік вищих температур порівняно з кривою 1 (для $P_{\text{H}_2} = 0,03$ МПа).

З аналізу даних одержуємо рівняння залежності максимального вигину від температури для $P_{\text{H}_2} = 0,03$ МПа:

$$Y_{\max} = -8 \cdot 10^{-8} \cdot T^3 + 8 \cdot 10^{-5} \cdot T^2 - 0,0236 \cdot T + 1,0472,$$

де T — температура [°C], з величиною вірогідності апроксимації $R^2 = 0,9074$.

Для $P_{\text{H}_2} = 0,09$ МПа

$$Y_{\max} = 1 \cdot 10^{-10} \cdot T^4 + 9 \cdot 10^{-8} \cdot T^3 + 5 \cdot 10^{-5} \cdot T^2 + 0,0157 \cdot T$$

з величиною вірогідності апроксимації $R^2 = 0,9395$.

Для $P_{\text{H}_2} = 0,15$ МПа

$$Y_{\max} = 3 \cdot 10^{-8} \cdot T^3 + 3 \cdot 10^{-5} \cdot T^2 - 0,0174 \cdot T$$

з величиною вірогідності апроксимації $R^2 = 0,953$.

На рисунку 3 узагальнено дані про коефіцієнти дифузії Гідроґену в паладії (крива 4) та значення рівноважної розчинності Гідроґену в паладії для $P_{\text{H}_2} = 0,03$ МПа (крива 1), $P_{\text{H}_2} = 0,09$ МПа (крива 2) та $P_{\text{H}_2} = 0,15$ МПа (крива 3).

Порівнюючи дані, представлені на рис. 2 та рис. 3, можна чітко побачити, що саме спільна дія цих двох чинників, — D та n , — зумовлює екстремальну температурну залежність максимального вигину ($Y_{\max}$) консолі за її односторонньої дегазації. Водночас найбільші вигини консолі мають місце в діпазоні температур 220–280°C, де сумарна дія обговорюваних фізичних чинників (D , n) є максимальною.

Розглянемо тепер експериментальний факт про те, що формозмінення паладійової консолі є майже або повністю оборотнім. Очеви-

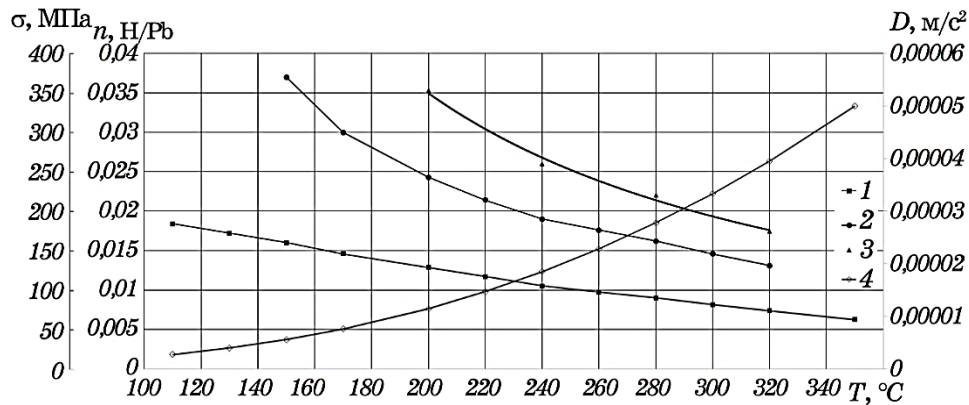


Рис. 3. Вплив температури на величину концентраційних напружень в консолі зі ступу α -PdH_n (1, 2, 3), рівноважну розчинність (1, 2, 3) і коефіцієнт дифузії Гідрогену в паладії (4) для $P_{H_2} = 0,03$ МПа (1), 0,09 МПа (2), 0,15 МПа (3).

Fig. 3. The influence of temperature on the magnitude of the concentration stresses in the cantilever made of the α -PdH_n alloy (1, 2, 3), the equilibrium solubility (1, 2, 3), and the diffusion coefficient of hydrogen in palladium (4) at $P_{H_2} = 0.03$ MPa (1), 0.09 MPa (2), 0.15 MPa (3).

дно, що повна оборотність явища вказує на реалізацію когерентного механізму вигину консолі.

Водночас під час вигину зберігається когерентна структура тимчасового градієнтного ступу α -PdH_n (шар 1), когерентна структура шару 2 (напружений паладій) і когерентна структура області з'єднання шарів 1 і 2. За реалізації когерентного механізму формозміни Гідрогенові концентраційні (ГК) напруження, що виникають у консолі у приповерхневих шарах пластини, виявляються у деяких випадках більшими за межу пружності паладію. Модуль градієнту концентрації Гідрогену $dC_H(x)/dh$ стає важливою характеристикою ступу α -PdH_n, який трансформується в процесі дегазації та постійно змінюється аж до утворення нового матеріалу — чистого паладію.

Цікаво проаналізувати величину пружних напружень, що виникають у консолі зі ступу α -PdH_n за дегазації і які прямо пропорційні концентрації Гідрогену в ступі α -PdH_n:

$$\sigma(x) = -\alpha E c_e, \quad (1)$$

де α — коефіцієнт, що дорівнює 0,068; E — модуль Юнга паладію ($E = 1,23 \cdot 10^5$ МПа) [17], $c_e = n$ — рівноважна концентрація для кожного ступу для заданих температури та тиску.

Розраховані напруження представлено на рис. 3 (криві 1, 2, 3) і у табл. 1–3 (колонка 10, 9) відповідно. Видно, що зі збільшенням максимального вигину можуть відбутися деформації у приповерхневих шарах паладійової консолі, які перевищують пружні характеристики ґрадієнтного стопу α -PdH_n (200 МПа) [17, 18] і знаходяться в інтервалі від 62 до 370 МПа. Проте вигин консолі в усіх експериментах майже повністю оборотний. Можна припустити, що на таку поведінку паладійової консолі впливають Гідрогеново-пружні напруження внаслідок перебігу явища надпластичності.

Це свідчить про те, що коли розглядаємо стоп метал–Гідроген, який містить дві атомові підсистеми (металеву підсистему і Гідрогенову підсистему втілення), дифузійні рухливості яких сильно різняться [12], то ми порівнюємо напруження для межі пружності для стопу паладій–Гідроген, які характерні для металеві підсистеми. А якщо враховувати те, що напруження, які виникають у консолі під час проведення експериментів, перевищують межу пропорційності, стає зрозуміло, що у стопах метал–Гідроген збільшується рухливість дислокацій, а сили міжатомової взаємодії атомів Паладію послаблюються в системі Pd–H [12].

Очевидно, що цей ґрадієнт контролюється дифузійним виведенням 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 ґрадієнт концентрації визначає характеристики та властивості тимчасового ґрадієнтного матеріалу метал–Гідроген, такі як ґрадієнти дилатації кристалічних ґратниць, ґрадієнти сил міжатомової взаємодії, механічні властивості, ґрадієнти Гідрогенових концентраційних напружень тощо.

Таким чином, явище вигину консолі зі стопу α -PdH_n за дегазації Гідрогену є проявом явища надпластичності і, на нашу думку, заслуговує систематичної уваги дослідників. А результати дослідження можуть мати важливе значення для розвитку нових матеріалів з поліпшеними властивостями для застосування в різних галузях, таких як зберігання водню, паливні елементи й інші високо-технологічні області.

4. ВИСНОВКИ

1. Проведено дослідження формозмінення закріпленої консолі розмірами 62×5,5×0,27 мм зі стопу α -PdH_n за її односторонньої дегазації у температурному інтервалі 110–350°C. Підтверджено, що у два етапи розвивається вигин консолі за дегазації стопів α -PdH_n. Перший етап триває дуже короткий час (9–30 секунд), характеризується швидким досягненням максимального вигину консолі. Другий етап триває значно довше (понад 100 секунд) і відзначається утво-

ренням плато тривалістю від 3 до 30 с й зворотнім розпрямленням консолі. Під час другого етапу консоль повертається у вихідний стан або досягає стаціонарного стану з мінімальним відхилом від початкового положення.

2. Вперше експериментально встановлено, що вигин консолі зі стопу α -PdH_n для тисків водню у камері $P_{H_2} = 0,03$ МПа, $P_{H_2} = 0,09$ МПа та $P_{H_2} = 0,15$ МПа, який відповідає рівноважній концентрації Гідрогену в паладії (n) за її односторонньої дегазації, змінюється за екстремальним законом і в інтервалі температур 220–280°C вигин сягає максимального значення. Показано, що максимальний вигин консолі визначається двома фундаментальними властивостями системи Pd–H, а саме, коефіцієнтом дифузії та рівноважною розчинністю Гідрогену в паладії.

3. Внутрішні Гідрогенові концентраційні напруження, які виникають за дегазації консолі зі стопів α -PdH_n, перевищують пружні характеристики ґрадієнтного стопу α -PdH_n (200 МПа) і знаходяться в інтервалі від 62 до 370 МПа, що підтверджує перебіг явища надпластичності.

4. Встановлені експериментальні закономірності формозміни консолі зі стопу α -PdH_n обговорено на основі фундаментальних особливостей систем метал–Гідроген, які полягають у тому, що за десорбції Гідрогену у металі виникають ґрадієнт дилатації кристалічної ґратниці та певний рівень Гідрогенових концентраційних напружень.

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

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА–REFERENCES

1. S. Yun and S. T. Oyama, *J. Membr. Sci.*, **375**, Nos. 1–2: 28 (2011).
2. S. C. Chen, C. C. Y. Hung, G. C. Tu, and M. H. Rei, *Int. J. Hydrogen Energy*, **33**, No. 7: 1880 (2008).
3. C. Wu, H. Lai, F. Wang, D. Wang, W. Gan, Y. She, and Z. Wang, *J. Alloys Compd.*, **997**: 174919 (2024).
4. H. Duncan and A. Lasia, *Electrochim. Acta*, **53**: 6845 (2008).
5. F. Vega, J. Fernandez, S. Elgueta, E. Cavaliere, L. Gavioli, and A. L. Cabrera, *Int. J. Hydrogen Energy*, **48**, No. 45: 17230 (2023).
6. W. H. Chen, P. C. Hsu, and B. J. Lin, *Int. J. Hydrogen Energy*, **35**, No. 11: 5410 (2010).
7. K. S. Rothenberger, A. V. Cugini, B. H. Howard, R. P. Killmeyer, M. V. Ciocco, B. D. Morreale, R. M. Enick, F. Bustamante, and I. P. Mardilovich, *J. Membr. Sci.*, **244**, Nos. 1–2: 55 (2004).
8. J. Wang, *Math. Proc. Cambridge Philos. Soc.*, **32**, No. 4: 657 (1936).
9. A. Li, W. Liang, and R. Hughes, *J. Membr. Sci.*, **149**, No. 2: 259 (1998).
10. B. D. Morreale, M. V. Ciocco, R. M. Enick, B. I. Morsi, B. H. Howard,

- A. V. Cugini, and K. S. Rothenberger, *J. Membr. Sci.*, **212**, Nos. 1–2: 87 (2003).
11. B. H. Howard, R. P. Killmeyer, K. S. Rothenberger, A. V. Cugini, B. D. Morreale, R. M. Enick, and F. Bustamante, *J. Membr. Sci.*, **241**, No. 2: 207 (2004).
12. G. Alefeld and S. Völkl, *Hydrogen in Metals* (Berlin: Springer Verlag: 1978).
13. F. A. Lewis, *Platinum Metals Rev.*, **26**, No. 4: 20 (1982).
14. V. A. Goltsov, *Progress in Hydrogen Treatment of Materials* (Donetsk: Kassiopeya Ltd.: 2001).
15. O. M. Lyubymenko, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **46**, No. 3: 251 (2024) (in Ukrainian).
16. E. N. Lyubimenko and O. A. Shtepa, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **43**, No. 12: 1639 (2021) (in Ukrainian).
17. E. P. Feldman and O. M. Lyubimenko, *Acta Mech.*, **234**: 1619 (2023).
18. G. I. Zhironov, V. A. Gol'tsov, G. E. Shatalova, and D. A. Glyakov, *Phys. Metals Metallogr.*, **101**: 93 (2006).